АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Международная научная конференция

ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS

International Scientific Conference

СБОРНИК СТАТЕЙ
PROCEEDINGS BOOK

APSSP XI 2025

ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus

Минск, Беларусь 2025

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ»
(Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников)

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
XI Международной научной конференции

19 – 23 мая 2025 г.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
Минск • 2025

THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

STATE SCIENTIFIC AND PRODUCTION ASSOCIATION
«SCIENTIFIC-PRACTICAL MATERIALS RESEARCH CENTRE OF THE
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS»
(Institute of Solid State and Semiconductor Physics)

ACTUAL PROBLEMS of SOLID STATE PHYSICS

PROCEEDINGS
of the XI International Scientific Conference

19 – 23 May 2025

«Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»
Minsk • 2025

УДК 538.9
ББК 22.37я43

Актуальные проблемы физики твердого тела [Электронный ресурс]: сб. докл. XI Междунар. науч. конф., Минск, 19–23 мая 2025 г. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; редкол.: В. М. Федосюк (пред.) [и др.]. – Минск : ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 2025. – 578 с.

В сборнике опубликованы доклады, представленные на Международной научной конференции по актуальным проблемам физики твердого тела. В нем изложены результаты новейших исследований по проблемам физико-химических технологий, функциональных материалов, наноматериалов и нанотехнологии, теории и моделирования в материаловедении. Значительное количество докладов посвящено вопросам практического применения разработанных материалов, технологий и устройств.

Материалы докладов одобрены и рекомендованы к опубликованию организационным комитетом конференции.

Редакционная коллегия:

член-корр., д.ф.-м.н. В.М. Федосюк (пред.);
к.ф.-м.н. А.В. Петров; д.ф.-м.н. В.Ф. Гременок; д.ф.-м.н. Н.А. Каланда;
д.ф.-м.н. Д.В. Карпинский; к.ф.-м.н. А.Л. Желудкевич; к.ф.-м.н. В.Д. Живулько;
к.ф.-м.н. О.В. Игнатенко; к.ф.-м.н. С.Б. Ластовский; к.ф.-м.н. О.Ф. Минчукова;
к.ф.-м.н. С.А. Шарко; И.В. Рязанов; Л.А. Близнюк; Г.А. Русецкий; Е.А. Артюх

Спонсоры:

ADVIN Advanced Innovations
SOL instruments
МЕЛИТЭК
TESCAN PERFORMANCE IN NANOSPACE
ГЛОБАЛТЕСТ

© ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 2025

Actual Problems of Solid State Physics [Electronic resource]: proc. book XI Intern. Scient. Conf., Minsk, 19–23 May 2025 / «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»; ed.: V. M. Fedosyuk (chairman) [et al.]. – Minsk : «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», 2025. – 578 p.

The proceedings book contains articles presented at the International Scientific Conference on actual problems of solid-state physics. It presents the current research results on the problems of physical and chemical technologies, functional materials, nanomaterials and nanotechnology, theory and modeling in materials science. A significant number of articles are devoted to the practical applications of the developed materials, technologies, and devices.

Articles were approved and recommended for publication by the Conference organizing committee.

Editorial board:

corr. member, D.Sc. V.M. Fedosyuk (Chairman);
Ph.D. A.V. Petrov; D.Sc. V.F. Gremenok; D.Sc. N.A. Kalanda;
D.Sc. D.V. Karpinsky; Ph.D. A.L. Zhaludkevich; Ph.D. V.D. Zhivulko;
Ph.D. O.V. Ignatenko; Ph.D. S.B. Lastovskii; Ph.D. O.F. Minchukova;
Ph.D. S.A.Sharko; I.V. Razanau; L.A. Bliznyuk; G.A. Rusetsky; E.A. Artiukh

Sponsors:











© «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», 2025

CMS8400 Neo



ЭПР СПЕКТРОМЕТР

настольный

ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, И ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОСТЯХ И ТВЁРДЫХ ОБРАЗЦАХ

www.advin.ru
rus-info@advin.ru

- Компактный дизайн электромагнита и СВЧ тракта
- Высокая чувствительность и разрешающая способность
- Автоматический расчет g-фактора
- Оптимизированные параметры магнитного поля: высокая точность задания поля, стабильность
- Автоматическая настройка при смене образца
- Встроенный частотомер, датчики магнитного поля и температуры

АДВИН

ООО «АДАНИ РУС»
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург,
Набережная Обводного канала 118А, литер Х, помещение 7-Н, офис 7
+7 (812) 389-23-88

POWDIX 600



РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР

настольный

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

www.advin.ru
rus-info@advin.ru

- Компактный дизайн
- Тета/Тета геометрия
- Быстродействующий линейный детектор
- Высокое отношение сигнал/шум
- Продолжительные сроки эксплуатации рентгеновской трубки и детектора
- Не требуется внешнее водяное охлаждение
- Гарантированная безопасность
- Аналитическое ПО с интегрированной базой данных
- Лучшее соотношение цена/качество

АДВИН

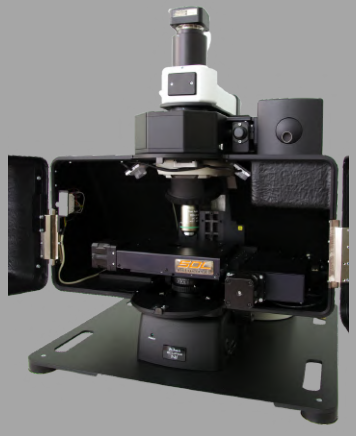
ООО «АДАНИ РУС»
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург,
Набережная Обводного канала 118А, литер Х, помещение 7-Н, офис 7
+7 (812) 389-23-88

SOL instruments



ANALYTICAL SPECTROSCOPY FOR SCIENCE AND INDUSTRY

- 30 years on the market
- Our own production
- Wide range of equipment



website

+375 (17) 390-93-50
solinstruments.by

RAMAN MICROSCOPY

Confotec® 3D scanning laser Raman microscopes offer high sensitivity, fast data processing and ease of use.



- Non-destructive method of analysis of physical and chemical properties of nanostructures.
- High sensitivity, high spatial and spectral resolution.
- Compatibility with other analytical methods: AFM and SEM



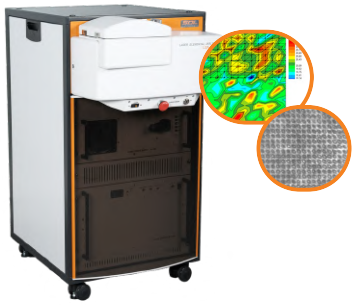
SPECTROSCOPY

- Wide range of spectral instruments for scientific and applied research.
- High spectral and spatial resolution.
- Minimal stray light for precise measurements.
- Compatible with different types of detectors and optical systems.



ELEMENTAL ANALYSIS

- Fast multi-element chemical analysis from hydrogen (H) to uranium (U).
- No change in the aggregate state of the sample.
- Control of material homogeneity and elemental distribution over the area.
- High sensitivity: measuring range from 0.01 ppm to 100%.



Рентгеноструктурный анализ
Универсальный дифрактометр

Идеально сочетает в себе рутинный анализ и специальные исследования. Может анализировать образцы различной природы (металлы, композиты, неорганические и органические материалы, наноматериалы, сверхпроводники) и в различном состоянии (порошки, массивные образцы, тонкие пленки, микрообразцы). Прибор широко используется при анализе глинистых минералов, цементных строительных материалах, объектов окружающей среды, пыли, продуктов химических производств, фармацевтических препаратов, асбеста, руд и горных пород, полимеров и др.



DH88-pro

Ключевые особенности

- Высокочастотный высоковольтный рентгеновский генератор не только улучшает стабильность прибора, но и обеспечивает повторяемость измеренных данных.
- Передовая металлокерамическая рентгеновская трубка собственного производства, обеспечивает длительный срок службы.
- Плечи гониометра приводятся в действие серводвигателем с фотоэлектрическим энкодером. Погрешность измерения угла во всём диапазоне значений менее 0,02°.
- Дополнительные приспособления расширяют область применения: высокотемпературная и низкотемпературная камеры, держатель для анализа текстур подключаются по принципу «plug and play», что обеспечивают автоматическую идентификацию устройств и последующее управление ими программой дифрактометра.
- Безусловная защита от рентгеновского излучения, включающая автоматическую блокировку дверцы дифрактометра при проведении измерений.
- Универсальное программное обеспечение для обработки данных позволяет обрабатывать результаты съёмки, полученные на дифрактометрах различных производителей.
- Полнота результатов: определение фазового состава, оценка размера зерна, степени кристалличности, содержания аустенита, определение параметров элементарной ячейки, расчет остаточных напряжений, индексация дифракционных линий, исследования в скользящем пучке (определение структуры тонкопленочных материалов, анализ размера частиц).

ООО «ТЕСКАН» - эксклюзивный торгово-технический представитель бренда AINUO в России и СНГ

Демонстрационно-методические центры:
Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 36; +7 (812) 322-58-99
Москва, ул. Ленинская Слобода, д. 23; +7 (495) 445-55-45
info@tescan.ru

tescan.ru

Сканирующая электронная микроскопия

СЭМ сверхвысокого разрешения

ИНСКАН



IQSCAN F50

Ключевые особенности

- Сверхвысокое разрешение: 0,6 нм при 15 кВ и 1 нм при 1 кВ. Высокое качество изображения при низких ускоряющих напряжениях
- Технология SuperTunnel™: обеспечивает низкие аберрации и высокую стабильность пучка, улучшая качество изображений
- Электронно-оптический путь без кроссовера: снижает аберрации и повышает разрешение, особенно при низких напряжениях
- Объектив с водяным охлаждением: поддерживает постоянную температуру, обеспечивая стабильность работы
- Широкий диапазон доступных энергий электронов: от 20 эВ до 30 кэВ, позволяет исследовать различные типы образцов без дополнительной пробоподготовки
- Богатые возможности расширения функционала с помощью установки дополнительных опций и детекторов, таких как STEM, EDS, EBSD и др.
- Удобство работы: интуитивно понятный интерфейс и оптическая навигация по образцу упрощают процесс исследования

ООО «ИНСКАН»
194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 36
Демонстрационные лаборатории в Москве и Санкт-Петербурге
+7 812 220 20 80, info@inscan.ru

inscan.ru

Компания **ООО «Глобалтест»** является ведущим поставщиком высокотехнологичного испытательного оборудования на территории Республики Беларусь. Основные направления нашей деятельности – это внедрение передовых разработок и поставки оборудования для механических испытаний, неразрушающего контроля, технической диагностики состояния объектов, химического анализа металлов и сплавов, микроскопического оборудования, а также расходных материалов и принадлежностей.

Отличительной особенностью нашей компании является то, что мы не ограничиваемся исключительно поставками. Мы осуществляем полное техническое сопровождение в течение всего срока эксплуатации оборудования, обучаем персонал, проводим пусконаладочные работы, шеф-монтаж и предоставляем возможность консультации от высококвалифицированных инженеров при возникновении любых вопросов в ходе испытаний. Наши услуги сделают испытательный процесс наиболее простым, облегчат вашу работу и увеличат производительность.

Вся наша продукция подробно и содержательно представлена на нашем сайте, включая детальные описания, технические характеристики и видео обзоры. При возникновении вопросов, касательно выбора того или иного прибора, мы предоставим вам консультацию и поможем подобрать именно тот прибор, который будет решать все ваши задачи без исключения.

Перечень оборудования, которое поставляет компания Глобалтест:

1. Анализаторы химического состава
2. Универсальные испытательные машины
3. Твердомеры
4. Оптические измерительные приборы
5. Оборудование для контроля оптических изделий
6. Оборудование для исследования материалов и их покрытий
7. Металлография и Пробоподготовка
8. Испытательное оборудование строительной отрасли
9. Оборудование Faithful
10. Учебные комплексы
11. Оборудование Labthink
12. Оборудование Mettler Toledo
13. Дифрактометры
14. Оборудование для испытаний на вибрацию и удары
15. Климатические камеры
16. Государственные стандартные образцы (ГСО)
17. Меры твердости
18. Оборудование для горнодобывающей промышленности
19. Ультразвуковой контроль
20. Промышленная рентгеновская пленка
21. Термобумага для регистрирующих приборов
22. Система обнаружения подземных объектов
23. Промышленно-измерительное оборудование

GNR ML150 (S1 MINILAB 150)



Новая модель спектрометра производства GNR, которая уже неоднократно удовлетворяла пользователей превосходной производительностью и конкурентоспособной ценой.

GNR ML150 является спектрометром с мульти матрицей для анализа сплавов на Железной, Алюминиевой, Никелевой, Магниевой, Титановой, Оловянной, Кобальтовой, Цинковой, Свинцовой и Медной основах.

Благодаря инновационной конфигурации оптической камеры с фокальным расстоянием в 150 мм, GNR ML150 является единственным спектрометром своего класса, имеющим 4 CMOS матрицы с высоким разрешением, матрица с 3648 элементами для обеспечения наилучшего спектрального разрешения, менее 15 пм.

Контакты:

ООО «Глобалтест»
Адрес: 220113, г. Минск, ул. Мележа 1а, оф. 108
Телефон: +375 (17) 388-07-05, +375 (29) 699 60 34
E-mail: office@globaltest.by
www.globaltest.by

СОДЕРЖАНИЕ
CONTENT

Физические и химические технологии
Physical and Chemical Technology

Features of the CoNiP alloy films electrodeposited from the optimized electrolyte
A. A. Kalinina, A. N. Kotelnikova 23

Перспективы внедрения нейтронных методов неразрушающего контроля в промышленности
Е. В. Алтынбаев, К. В. Гоголинский, В. Л. Гуревич, М. Л. Хейфец 27

Электрохимическое осаждение тугоплавких металлов на кремниевые подложки
Н. Л. Гревцов, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко 30

Crystal structure peculiarities of the new solid solutions in the InSe-GaSe system
K. K. Azizova 34

Электронная структура гипотетических кристаллов $LiTlSe_2$ и $LiTlTe_2$ со структурой халькопирита
Е. Б. Дугинова, С. А. Маринова 38

Электроосаждение одно- и многослойных структур в системе NiFeCu из комбинированного электролита
А. Котельникова, В. Федькин, О. Канафьев, А. Бондарук, А. Роткович, Д. Тишкевич, Т. Зубарь, А. Труханов 41

Термоэлектрические и магнитные характеристики тонких плёнок $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$, полученных ионно-лучевым методом
М. В. Дорохин, Ю. М. Кузнецов, А. В. Здоровейщев, Д. А. Киселев, Д. В. Шункевич, Н. А. Каланда 45

Поверхностные эффекты электронно-пучковой обработки металлических материалов на воздухе
Г. В. Макаревич 49

Анализ проникновения атомов W, C, O в Si при формировании пленки катодным вакуумным распылением
О. М. Михалкович, С. М. Барайшук 53

Технология газопламенного синтеза как способ получения кварцевого стекла с высокими оптическими свойствами
Н. С. Магонь, Д. В. Нестерович, В. В. Писарев, С. Ю. Шимченко, Д. Н. Янушевич, С. В. Злоцкий, О. В. Королик, В. В. Углов, О. Г. Пенязьков 56

Кремниевый материал для оснований ГИМС из отходов микроэлектронного производства
А. А. Шевченок, М. В. Королевич, В. М. Андрианов 60

Функциональные материалы и области их применения
Functional Materials and Applications

Structural features of the $Cu_2In_4Se_7$ crystal
S. I. Ibrahimova, S. H. Jabarov, G. M. Agamirzoeva, L. V. Rustamova, Kh.M. Guliyeva 64

X-ray analysis and thermal properties of $K_{0.985}Na_{0.015}NO_3$ crystal
A. F. Kazimova 67

Электропроводящий оксид ITO для применения в оптоэлектронике
А. С. Кузьмицкая, В. М. Кравченко, В. В. Малютина-Бронская, А. И. Конойко 70

Дефекты с глубокими уровнями в кристаллах кремния, легированных галлием
В. П. Маркевич, С. Б. Ластовский, Д. Н. Жданович, И. Ф. Медведева 74

Структура и морфология композиционных материалов систем полимер-W
А. А. Роткович, Д. И. Тишкевич, Т. Н. Вершинина, Т. И. Зубарь, А. А. Бондарук, А. Н. Котельникова, С. А. Герман, А. В. Труханов 78

Эрбий в пористом кремнии для оптоэлектронных приложений
В. А. Яковцева, С. А. Волчёк, К. И. Меледин 82

Кристаллическая структура и магнитные свойства тонких пленок постоянных магнитов, содержащих редкоземельные металлы
А. В. Аплевич, В. С. Гончаров, А. М. Живулько, П. Ю. Лопатко, Т. Ч. Мазаник 86

Влияние степени катионного упорядочения Fe/Mo на температурную зависимость удельного электросопротивления в Sr_2FeMoO_6
Е. А. Артюх, Н. А. Каланда 90

Процессы контактного взаимодействия компонентов (FeC)-(CuSn) в металлических связках алмазного-отрезного инструмента
А. М. Кузей, В. Е. Бабич 94

Исследование влияния добавок оксида магния на свойства керамических материалов на основе титаната бария – титаната стронция
Л. А. Близнюк, Н. В. Любецкий, В. В. Михайлов, В. И. Каско, Т. П. Петроченко 97

Темплатный синтез наноструктур с использованием пористого анодного оксида алюминия
А. А. Бондарук, А. А. Роткович, С. А. Герман, Д. И. Тишкевич, А. В. Труханов 101

Коррозионная стойкость кремнистых сталей, модифицированных компрессионными плазменными потоками
Н. Г. Валько, С. В. Злоцкий, В. В. Углов, В. М. Анищик, Н. А. Павлова, А. М. Кузьмицкий, В. М. Асташинский, Н. И. Мороз 105

Исследование элементного и фазового состава прекурсоров Cu-Sn
К. П. Бускис, А. В. Станчик, Д. В. Жигулин 109

Электроосаждение ZnNiCo покрытий при воздействии УФ-излучения
Д. В. Лавыш, Н. Г. Валько, В. М. Анищик, В. М. Валько 113

Применение новых материалов электромагнитной защиты для снижения уровней электромагнитных помех, наведенных двигателем электромобиля
С. С.Грабчиков, Е. А. Грабчикова, А. П. Драпезо, Т. И.Зубарь, О. Д. Канафьев, А. В. Лосев, А. В. Михайлов, Г.А. Русецкий 116

Свойства тонких пленок молибдена, полученных магнетронным распылением на постоянном токе
В. Ф. Гременок, А. В. Станчик, К. П. Бускис 120

Электропроводность и диэлектрические характеристики твердых растворов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$
В. Г. Гуртовой 124

Синтез и исследование структурных свойств твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$
В. Г. Гуртовой 128

Влияние примеси никеля на дислокационную структуру монокристаллов HPHT-алмаза
Г. А. Гусаков, Г. В. Шаронов 132

Исследование струкутры монокристаллов CVD-алмаза с помощью микроспектроскопии комбинационного рассеяния
Г. А. Гусаков, В. Е. Кан, Г. В. Шаронов, О. В. Королик 136

Синтез гибридного композитного покрытия на алюминиевом сплаве AA2024 методами плазменно-электролитического оксидирования и вакуумного напыления
А. Л. Желудкевич, С. А. Карпушенков, Г. С. Римский, Ксёнпен Лу, Л. С. Карпушенкова, Т. В. Шелковая, А. В. Коновалова, О. В. Игнатенко 140

Псевдосплавы на основе вольфрама, полученные с использованием механоактивированной лигатуры, для деталей защиты от высокоэнергетических источников рентгеновского излучения
Л. Н. Дьячкова, В. А. Осипов 144

Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов сульфида свинца после ионно-плазменной обработки вблизи порога распыления
С. П. Зимин, И. И. Амиров, С. В. Васильев, О. В. Савенко, Л. А. Мазалецкий, В. Ф. Гременок, Н. Н. Колесников 148

Особенности фазовых превращений при кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ из прекурсоров
Н. А. Каланда, П. Н. Киреев, Г. Гулямов, У. И. Эркабоев, Ю. Е. Горшкова, Д. П. Козленко 152

Микроструктура и диэлектрические свойства кремний-углеродных плёнок
Н. А. Каланда, А. А. Темиров, А. В. Петров, А. Г. Юденков, А. Н. Петлицкий, Ю. Е. Горшкова, Д. П. Козленко 156

Кристаллическая структура электрокерамики на основе титаната бария
Д. В. Карпинский, С. И. Латушко, А. Л. Желудкевич, О. Ф. Минчукова, Т. В. Латушко 160

Широкополосная метаповерхность на основе треугольных металлизированных сегментов
А. В. Дударев, Д. С. Клыгач 163

Реализация полосковых нагрузок на основе поглощающего материала
Д. С. Клыгач 167

Структура и магнитные свойства наноструктурированных композитов на основе аморфных порошков FeNbBPCr
А. О. Ларин, О. Ф. Минчукова, А. Л. Желудкевич, К. А. Павлович 171

Структура магнитоэлектрических нанокомпозитов $(1-x)Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3 – (x)NiFe_2O_4$
С. И. Латушко, Н. В. Терешко, М. В. Бушинский, Т. В. Латушко, Д. В. Карпинский 175

Структурное состояние и морфология композитов $BiFeO_3$-$PbTiO_3$
Д. В. Карпинский, С. И. Латушко, С. А. Гурецкий, Т. В. Латушко 179

СВЧ-свойства керамик BaO-Sm_2O_3-$4TiO_4$
А. К. Летко, Г. К. Савчук, В. В. Михайлов 182

Магнитные и магнитотранспортные свойства редкоземельных кобальтитов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ $(0<x\leq0.4)$
О. С. Мантыцкая, Н. В. Терешко, М. В. Бушинский, А. В. Никитин, А. Н. Чобот, О. В. Игнатенко, С. Н.Пастушонок, Е. А. Клевцова 187

Влияние термообработки на коррозионную стойкость стали 45Г
О. Ф. Минчукова, А. Л. Желудкевич, И. В. Рязанов, Т. В. Шёлковая, Х. Г. Абдулхаев, М. Т. Мансуров, К. З. Косимов 191

Кинетика полиморфного превращение II→III в монокристалле $K_{0.940}Cs_{0.060}NO_3$
Н. М. Намазова 194

Влияние оболочки из аморфного SiO_2 на магнитные и электрические свойства наночастиц Fe_3O_4
Е. Д. Мицкевич, Ю. А. Федотова, И. А. Зур 196

Электропроводность $FeGa_2S_4$ на переменном токе
Н. Н. Нифтиев 200

Структурные, электрические свойства кристаллов Cu_2FeSnS_4
Т. Н. Осмоловская, А. В. Станчик, В. В. Хорошко, Ю. В. Радюш, А. С. Дорошкевич 204

Феррит кобальта $CoFe_2O_4$, синтезированный на солнечной печи
М. С. Пайзуллаханов, В. Г. Минкина, Ж. З. Шерматов, О. Т. Ражаматов, Ш. Ш. Шосваитов 208

Влияние ультрафиолетового излучения на оптические свойства нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном и углеродными нанотрубками
И. Н. Пархоменко, Л. А. Власукова, И. Д. Парфимович, А. С. Камышан 212

Структурные, магнитные и термодинамические характеристики стронций-замещённого двойного перовскита
А. В. Блохин, Е. Н. Степурко, А. В. Петров, С. К. Лазарук, S. Munkhtsetseg, D. Sangaa 216

Температурные зависимости свойств сегнетоэлектрических композитов в микроволновом диапазоне
Л. А. Близнюк, Н. В. Любецкий, В. В. Михайлов, В. И. Каско, Т. П. Петроченко 220

Кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$
Г. С. Римский, А. Л. Желудкевич, Н. А. Дубинин, И. И. Макоед, Доан Фан Тао Тиен 224

Наноструктурированные чувствительные покрытия на основе полиметилметакрилата для емкостных датчиков анализа содержания катионов цинка в воде
Д. В. Сапсалёв, Г. Б. Мельникова, А. С. Баранова, А. В. Аксючиц, Т. Н. Толстая, Д. А. Котов, С. А. Чижик 227

Структура и механические свойства a-C покрытий, осажденных импульсным испарением графита
К. А. Саховский 230

Синтез и электрофизические свойств пленок оксида цинка для датчиков газа
Т. В. Свистова, Е. С. Рембеза, Н. Н. Кошелева, М.А. Белых, М. Д. Конев, Д. В. Чурилов..... 234

Рентгеновская дифракция соединений $(Ag,Cu)GaSe_2$
А. В. Станчик, В. В. Ракитин, М. В. Гапанович, Д. С. Луценко 238

Низкоразмерные материалы для высокоскоростной и энергонезависимой логической памяти
А. В. Станчик, В. Ф. Гременок, А. В. Труханов..... 242

Структура, электрофизические и магнитные свойства тонких пленок ферромолибдата стронция
С. С. Старухина, Т. С. Ильина, А. С. Быков, Н. А. Каланда, А. В. Петров, Д. А. Киселев 246

Влияние химического замещения в подрешетке РЗМ на термодинамические свойства двухслойных манганитов $(La_{1-z}Ndz)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$
К. Ю. Терентьев, А. Н. Матвеева, В. А. Орлова, А. А. Быков 250

Структура, состав, тепловые и радиационные защитные свойства композитов на основе вольфрама и графеноподобного углерода
Д. И. Тишкевич, С. А. Герман, И. В. Рязанов, В. Д. Живулько, А. А. Бондарук, А. А. Роткович, Т. Н. Вершинина, Т. И. Зубарь, А. В. Труханов..... 254

Новые тройные галлиды церия $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga
И. И. Федораев, А. В. Семенов, Ю. Хэ, С. Ф. Дунаев, А. В. Грибанов..... 258

Особенности структуры и механических свойств AlTiC покрытий, осажденных методом HIPIMS
Цзинцзе Ванг, Н. Н. Федосенко, А. С. Руденков, Д. Г. Пилипцов 262

Люминесцентная керамика *LuGdAG:Ce* с высоким индексом цветопередачи
Д. Д. Филиппов, А. А. Кравцов 266

Люминофорные композиции на основе перовскитных нанокристаллов для светодиодных источников света, адаптированных к сумеречному зрению человека
В. И. Цвирко, О. С. Кулакович, В. В. Крюков, Е. Ф. Острецов, С. В. Гапоненко, Ю. В. Трофимов 270

Исследование тонких пленок CdTe с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии
П. В. Шевчик, А. В. Станчик, В. Ф. Гременок, Б. Л. Овсепян, А. М. Хачатрян, С. Г. Петросян, Д. В. Жигулин 274

Влияние технологических условий на кристаллическую структуру тонких пленок CdTe, полученных методом импульсного лазерного осаждения
П. В. Шевчик, А. В. Станчик, В. Ф. Гременок, Б. Л. Овсепян, А. М. Хачатрян, С. Г. Петросян 278

Исследование влияния электрохимических режимов анодирования на коэффициент объемного роста при формировании функциональных алюмооксидных пленок
Д. Л. Шиманович 282

Адсорбция водяного пара и микроволновой нагрев фумарата алюминия с наночастицами магнетита
Т. Г. Шутова, А. С.Тимоненкова, Д. С. Мартинкевич, К. С. Ливонович, В. В. Паньков 286

Использование оксида галлия для производства выпрямительных диодов с высоким пробивным напряжением
И. В. Щемеров, А. Я. Поляков, С. В. Черных, А. А. Васильев 289

Synthesis and X-ray phase analysis of $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound
G. M. Agamirzoeva, Y. I. Aliyev, N. A. Aliyeva 293

Controlling physical parameters by intercalization of $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ crystal with nickel
N. M. Abdullayev, S. R. Azimova 295

Contactless temperature sensors on the base of titanium dioxide quantum dots
O. Khasanov, Ya. Gorbach, V. Nikiforov, D. Zharkov 299

Влияние температурного фактора на структурные особенности и физические характеристики титаната бария
В. А. Турченко, К. М. Гасанов, В. Г. Костишин 303

Получение твердых растворов редкоземельных кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ различными технологиями
А. В. Никитин, М. В. Бушинский, Е. В. Будемко, А.Н. Чобот, О. С. Мантыцкая, Н. В. Терешко, С. Н. Пастушонок 307

Теория и моделирование в материаловедении
Theory and Modeling in Materials Science

FERROSIM: a software package for modeling the influence of internal fields and heat treatment on the polarization of ferroelectrics
V. N. Shut, I. F. Kashevich, I. E. Sipakov 311

Исследование структурного перехода в твердых растворах $x(BaTiO_3)$-$(1-x)(BiFeO_3)$ методами из первых принципов
А. В. Баглов, Л. С. Хорошко, Д. В. Карпинский 315

Перспективы применения метода динамического инструментального индентирования для определения механических свойств различных материалов
К. В. Гоголинский, К. И. Доронин 319

Спектральные особенности осцилляций Раби в однородно уширенной двухкомпонентной спиновой системе с изинговским взаимодействием
Г. А. Русецкий, А. В. Колесенко, В. М. Колесенко 322

Модифицированные с учетом эффекта Блоха - Зигерта уравнения Блоха для описания сверхизлучения в оптически плотных средах
В. М. Колесенко, А. В. Колесенко, Г. А. Русецкий 326

Электрон-фононные и спин-фононные взаимодействия в мультиферроиках при фазовых переходах
Д. В. Кузенко 330

Критические температуры и фононные спектры структур 3D сверхпроводник – 2D кристалл
В. Н. Кушнир, С. Л. Прищепа 333

Влияние упругой деформации на перемещение ионов фтора в кристаллах LaF_3
Ф. Р. Ахмеджанов, С. З. Мирзаев, В. Н. Авдиевич, Г. С. Нуждов 336

Проблема стимулированной деградации структур гомогенной электроники
Н. Н. Никифорова, Ж. В. Мезенцева, А. С. Дорошкевич, Б. Л. Оксенгендлер, С. Х. Сулейманов 340

Радиационно-стимулированная квантовая диффузия атомов в конденсированных средах
Б. Л. Оксенгендлер, Н. Н. Тураева, Ф. А. Искандарова 344

Радиационная физика сложных систем
Б. Л. Оксенгендлер, Н. Н. Тураева, С. Х. Сулейманов, С. Е. Максимов, Н. Н. Никифорова, Ф. А. Искандарова, Г. Ахматова 349

Моделирование пассивных элементов и диода Шоттки на их основе в модуле Victory в САПР TCAD
Е. Ю. Плотникова, А. А. Арсентьев, А. А. Винокуров 353

Дрейфовая подвижность электронов в монослое MoS_2 при их упругом рассеянии только на ионах доноров
Н. А. Поклонский, И. И. Аникеев, С. А. Вырко 357

Структурные и электронные свойства конъюгатов карбоплатина с фуллеренолом: DFT/ M062x/3-21G /LANLTZ моделирование
А. Л. Пушкарчук, Т. В. Безъязычная, В. И. Поткин, Е. А. Дикусарь, А. Г. Солдатов, С. Я. Килин, А. П. Низовцев, С. А. Кутень, Д. В. Ермак, Т. С. Пивоварчик, Д. Б. Мигас, В. А. Пушкарчук, D. Lyakhov , Dominik Ludewig Michels, В. Кульчицкий 361

One case of a wave surface topology in a medium of segnetomagnetic type
V. R. Sobol, B. V. Korzun, D. V. Karpinsky, O. M. Mazurenko 364

Электронные свойства границ зерен графитоподобного нитрида углерода. DFT моделирование
В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева, В. А. Пушкарчук, А. Л. Пушкарчук, С. А. Кутень, Д. В. Ермак, В. Е. Борисенко 368

Зонные спектры и магнитные свойства легированных латеральных гетероструктур из дихалькогенидов переходных металлов
В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева, В. Е. Борисенко 372

Наноматериалы и нанотехнологии
Nanomaterials and Nanotechnology

MWCNT-modified NiO and Fe_2O_3 nanostructures: comparative analysis of their sensing capabilities
S. Guluzade, N. N. Musayeva 376

Минимизация влияния внешних факторов при подготовке гетероструктур на основе кремния
Ш. Б. Утамурадова, Ш. Х. Далиев, А. Ш. Мавлянов, Ф. А. Сапаров 379

Resonance transitions in the cylindrical barrier as related carbon nanotube states
Yu. I. Bokhan 382

Magnetic features of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles prepared by the co-precipitation method at low calcination temperature
V. F. Gremenok, N. N. Musayeva, A. I. Zhaludkevich, O. F. Minchukova, H. Kh. Khalilova, B. M. Izzatov 386

Microstructure and electrical conductive properties of surface-modified polyantimonic acid nanoparticles
Yu. A. Lupitskaya, F. A. Yaroshenko, M. N. Ulyanov, K. A. Ageev 390

Формирование железной наносетки в матрице пористого анодного оксида алюминия: микроструктура и магнитные свойства
Д. И. Тишкевич, А. И. Воробьёва, Е. А. Уткина, С. М. Завадский, А. А. Бондарук, А. А. Роткович, Т. И. Зубарь, А. В. Труханов 394

Исследование состава и структуры пленок HfO_x методами ЭОС и ВП ВИМС
Н. В. Александров, А. В. Горячев, Е. П. Кириленко, А. А. Дудин, Г. А. Рудаков 398

Динамическая нестабильность высокосимметричных политипов дисульфида рения
А. В. Баглов, Л. С. Хорошко, А. В. Козич, Д. Б. Мигас 403

Структура и смачиваемость ПЭТФ ТМ, модифицированных двухслойными покрытиями полиэтиленимин/перфтороктадекандовая кислота
А. С. Баранова, Г. Б. Мельникова, Д. В. Сапсалёв, Т. Н. Толстая, С. А. Чижик, И. В. Корольков, Н. Н. Жуманазар, М. В. Здоровец 407

Морфология поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_3$
Н. А. Босак, М. В. Бушинский, Л. В. Баран, В. В. Малютина-Бронская, О. С. Мантыцкая, А.С. Кузьмицкая 411

Особенности формирования структуры дисперсно-упрочненных композитов Ti/TiC при *in situ* и *ex situ* механохимическом синтезе
С. А. Ковалева, Т. Ф. Григорьева, В. И. Жорник, И. С. Веремей, Е. Т. Девяткина, С. В. Восмериков 415

Механохимическое формирование карбида титана в матрице молибдена
С. А. Ковалева, Т. Ф. Григорьева, Т. М. Видюк, Н. Г. Разумов, Н. С. Ридель, Е. Т. Девяткина, С. В. Восмериков, И. С. Веремей, В. И. Жорник 419

Пористый кремний: формирование, структура и применение в качестве буферного слоя для эпитаксии полупроводниковых пленок на кремниевых подложка
Н. Л. Гревцов, У. П. Лопато, В. П. Бондаренко 423

CVD синтез многослойного графена на Ni в условиях низкого вакуума
И. Н. Громов, Н. И. Волынец, М. И. Демиденко, О. В. Королик, В. К. Ксеневич 427

Динамика волновых пакетов в графеновых структурах
Н. Н. Дубинецкий, К. Г. Батраков 431

Синтез и свойства тонкопленочных гетероструктур Me/TiO_2/Ti, Me = (Ag, Cu)
М. А. Евсейчик, А. Д. Сонных, К. К. Москалёва 434

Получение гетероструктур на основе высокоупорядоченного Al_2O_3 и металлических наночастиц
М. А. Евсейчик, Д. В. Жигулин, А. Д. Сонных, Д. В. Якимчук 437

Электрофизические характеристики наноструктурированных нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN
С. В. Константинов, И. В. Чижов, Ф. Ф. Комаров, В. А. Зайков 441

Векторная наноразмерная магнитометрия с использованием индивидуальных гибридных спиновых систем ^{14}NV-^{13}C в алмазе
А. П. Низовцев, А. Л. Пушкарчук, Н. С. Кукин, А. Р. Мурадова, А. К. Никитин, А. А. Бухтияров, П. А. Семенов, А. Н. Васильев, В. Г. Сухарев, Н. И. Каргин, С. Я. Килин 445

Электропроводность композитных материалов $FeGaInS_4$/ПВС в переменном электрическом поле
Н. Н. Нифтиев, З. Р. Аддаева, Ф. М. Мамедов, М. Б. Мурадов 449

Исследование особенностей самоформирования ГКР-активных подложек в результате горения многослойных термитных структур Al/CuO/Ag
А. И. Новосельцев, Д. В. Новиков, Р. М. Рязанов, М. Д. Кружалина, С. В. Дубков, Е. А. Лебедев 452

Структурные и электронные свойства конъюгатов DOX с нанографеном и наноалмазом: HF-3C моделирование
А. Л. Пушкарчук, А. П. Низовцев, С. Я. Килин, С. А. Кутень, Д. В. Ермак, Т. С. Пивоварчик, Д. Б. Мигас 456

Структура и свойства a-C:Cr покрытий: влияние концентрации хрома
X. H. Jiang, Е. А. Кулеш, А. В. Рогачев, Д. Г. Пилипцов 459

Влияние условий синтеза на структурные и электрические свойства пленок оксидов олова
М. А. Самарина, В. А. Доросинец, В. К. Ксеневич, Д. И. Адамчук 463

Влияние интерфейсных слоев на магнитооптические свойства пленочных структур магнитный металл/немагнитный полупроводник
Ю. Э. Самошкина, А. В. Черниченко, С. Н. Якунин, И. С. Эдельман 467

Влияние катионной примеси на характер изменений структурных свойств золь-гель пленок $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$
А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. А. Пилипенко, Д. В. Карпинский, К. Д. Данильченко, А. А. Маевский 471

Металломатричный композит инструментального назначения на основе твердого сплава с добавкой наноструктурного импактного алмаза (тагамита)
В. Т. Сенють, П. А. Витязь, В. И. Жорник, В. П. Афанасьев, И. Е. Григорьев 475

Выявление дефектов тонких наноструктурированных слоев методом сканирующей зондовой электрометрии
А. К. Тявловский, А. Л. Жарин, О. К. Гусев, И. В. Гасенкова, Н. И. Мухуров, С. И. Спицкий 478

Синтез и структура волокнистых алюмоиттриевых гранатов
Т. М. Ульянова, П. А. Витязь, Л. В. Овсеенко, Н. П. Крутько 482

Получение высокоплотной оптической керамики на основе оксидов РЗЭ
В. С. Урбанович, Е. Н. Подденежный, В. Д. Живулько, В. С. Нисс, С. В. Григорьев, Д. В. Жигулин, Т. Д. Маликина 487

Керамические наноструктурированные материалы на основе интерметаллических композитов
В. С. Урбанович, С. В. Леончик, B. Matovic, V. Maksimovic, I. Svijovic-Alagic,
Д. В. Жигулин, Т. Д. Маликина, Е. Н. Шлома, Е. О. Лавыш 491

Особенности структурных превращений углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки и диспергирования графита
А. Г. Фазлитдинова, В. А. Тюменцев, И. П. Карих, Л. Ф. Шакирова 495

Эволюция нановыделений $Co_3(Ti, Ta)$, полученных при распаде пересыщенного ГЦК-кобальтового твердого раствора, в присутствии рения
И. И. Федораев, С. В. Максимов, Н. Е. Дмитриева 499

Гетероструктуры и пленочные покрытия на основе диоксида титана для экологического катализа: методы получения и улучшения свойств
Л. С. Хорошко, А. В. Баглов, Х. Б. Мусаев, О. Н. Рузимурадов, А. Б. Парманов,
С. Э. Нурманов, В. Е. Борисенко 503

Мультидисциплинарная секция
Multidisciplinary Section

Nonlinear optical properties of soft matters
O. Khasanov, O. Fedotova, T. Smirnova, G. Rusetsky, K. Pistsova, A. Bugay 507

Влияние высоты вертикального кремниевого солнечного элемента на эффективность
А. Э. Атамуратов, Б. К. Жумабаев, М.М. Халиллоев, Ш. Рахманова, Н. Д. Аминбоева, Х. Ш. Сапаров 511

Воздействие высокоэнергетических заряженных частиц на электронные компоненты
Ю. В. Богатырев, Д. А. Огородников, Д. Н. Жданович, Н. Е. Жданович, Е. Д. Бурый 515

Диффузионная природа α-релаксации в аморфных твердых телах
Ю. Е. Калинин, В. Б. Багатнов, В. А. Макагонов, И. И. Попов, В. А. Фошин 519

Влияние радиационно-термических воздействий на темновой ток кремниевых фотоумножителей
Д. А. Огородников, Ю. В. Богатырев, Е. Д. Бурый, С. Б. Ластовский, А. М. Лемешевская,
В. С. Цымбал, С. В. Шпаковский 523

Особенности применнеия кристаллов пирографита PG (002) в качестве монохроматора нейтронного потока
А. А. Павельева, К. И. Бусуек 527

Определение плотности потока электронов на мишени ускорителя
В. С. Гончаров, Д. А. Огородников, Д. Н. Жданович*, Е. Д. Бурый, Е. А. Фадеева, А. С. Якушевич 529

Расчет коэффициентов ослабления потоков электронов и протонов естественных радиационных поясов Земли экспериментальными образцами радиационных экранов на основе порошков вольфрама
А. С. Якушевич, С. С. Грабчиков, А. Л. Желудкевич, С. Б. Ластовский 533

Семинары
Workshops

Исследование особенностей электрофоретического осаждения катодных материалов на основе $LiFePO_4$ и SuperC45 для планарных литий-ионных аккумуляторов
М. А. Евстафьев, А. И. Новосельцев, И. С. Маринкин, Р. М. Рязанов, И. М. Гаврилин, Е. А. Лебедев 537

Исследование формирования композиционного материала на основе системы Al-Ti-B-N в условиях влияния высокого давления и температуры
А. И. Альхименок, О. В. Игнатенко, А. Л. Желудкевич 541

Каталитическое получение кубического нитрида бора в магнийсодержащих системах
О. В. Игнатенко, А. В. Коновалова, А. Л. Желудкевич, А. И. Альхименок, Н. А. Шемпель, Н. В. Шипило, В. В. Ткаченко, С. А. Карпушенков, Л. С. Карпушенкова, С. Ф. Паршутич, Е. В. Рыжиков, Е. А. Фадеева, В. С. Гончаров, В. А. Комар, Ю. В. Алексиенок, М. В. Фронтасьева, Ш. С. Фазибаев, Т. Т. Уразбаев 545

Низкотемпературное обесцвечивание желтых синтетических HPHT алмазов
Н. М. Казючиц, В. Н. Казючиц, М. С. Русецкий, А. М. Зайцев 549

Исследование монокристаллов алмаза, синтезированных методом HPHT в присутствии редкоземельных элементов
А. В. Коновалова, О. В. Игнатенко, И. Э. Ныров, И. Н. Богданов, И. И. Азарко, К. М. Наговицын 553

Термическая устойчивость композиционных материалов системы полимер – диоксид кремния
П. А. Костюкевич, А. М. Кузей 557

Анализ метастабильных превращений на диаграмме состояния углерода
П. А. Витязь, М. Л. Хейфец, В. Т. Сенють, Н. П. Похиленко, В. П. Афанасьев, Д. Ю. Колодяжный 561

Investigation of Structural and Magnetic Features on Strontium Hexaferrites
A. S. Abiyev, V. G. Kostishin, S. V. Trukhanov, M. Čebela, S. V. Sumnikov, A. V. Trukhanov, V. A. Turchenko 564

Исследование структурных характеристик избранных составов керамики высокого давления системы твёрдых растворов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}In_zO_3$
Ю. В. Радюш, Н. М. Олехнович, С. И. Раевская, В. Ю. Радюш 567

Структура и электрические свойства твердых растворов $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ в области морфотропной фазовой границы
М. В. Силибин, М. С. Михайлова, Д. В. Желудкевич, С. И. Латушко, Д. В. Карпинский 570

Структурные особенности гексаферритов бария под действием внешних факторов
В. А. Турченко, З. Суровец, В. Г. Костишин, А. Руткаускас, С. В. Труханов, Д. Б. Мигас, М. Чебела, А.В. Труханов 574

Features of the CoNiP alloy films electrodeposited from the optimized electrolyte

A. A. Kalinina[1]*, A. N. Kotelnikova[2]

[1] *State Educational Institution "Gymnasium No. 18 of Minsk named after I.S. Mirenkov", 6 Kalinin St., 220012 Minsk, Belarus*
[2] *SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus», 19 P.Brovka St., 220072 Minsk, Belarus*

* e-mail: *an200708331@gmail.com*

Abstract

New electrolyte for CoNiP alloy electrodeposition was developed. It was determined that films growth rate varies from 18.6 to 18.96 mcm/hour as films deposition time increases from 10 to 50 min. It was shown that films thicknesses change no more than 8% in center and at the edges of the films. It was noticed that chemical composition of the films stays stable during prolongation of the deposition time. Elements content varies: from 84.0 to 85.3 at.% for Co, 11.6 –11.9 at.% for Ni and 3.8 – 5.9 at.% for P for the electrodeposited samples. The shown results might be applied for hard drives memory applications, electromagnetic shielding and sensoric devices.

Keywords: electrodeposition, CoNiP alloys, hard magnetic materials, EDX spectroscopy.

Introduction

Today, researchers face an important challenge: to develop new electrolytes and modernize existing ones in order to create functional films and coatings. Ternary alloys have great potential for industry due to their wide range of properties. Their use in the creation of magnetic field sensors, magnetic recording heads, electromagnetic radiation shields, laser housings, aviation and space instruments and devices often requires unique physical properties of metals and alloys.

The use of alloys in storage devices can significantly improve the performance of electronic computers and reduce their size and power consumption. Cobalt-based alloys, due to their unique physical properties, are widely used in various industries. Cobalt has high hardness and wear resistance, as well as a high heat capacity, making it ideal for use in aviation and space applications.

For this study, we have selected the CoNiP alloy system [1], which is also a magnetic material with unique magnetic and mechanical characteristics that is used in high-technology applications.

There are significant challenges in the electrochemical deposition process of CoNiP due to the attempts to incrases presence of amorphous phosphorus particles in films and coatings. To increase the coercivity and, therefore, the magnetic hardness of the material, it is necessary to increase the phosphorus content of the alloy. However, this also leads to increased brittleness in the deposited films and compromises their operational properties.

There is a significant body of literature on the deposition of CoNiP alloys from sulfamate electrolytes [2]. However, the instability of chemical composition during long-term deposition is noted in sulfate and chloride electrolytes. Furthermore, most research focuses on thin CoNiP film deposition with thicknesses ranging from tens of nanometers to 1 micron. While only a limited number of papers have reported on the deposition of thicker films, this is attributed to the technological difficulties associated with producing films with thicknesses exceeding several microns, even more so for films several dozen microns thick, with desirable mechanical properties and consistent chemical composition. These challenges underscore the importance of research in this field.

Experimental

An electrolyte of the following composition was selected for electrodeposition of the CoNiP alloy: $CoSO_4$ – 150 g/l, $NiSO_4$ – 150 g/l, H_3BO_3 – 30 g/l, NaH_2PO_2 – 8 g/l.

An CoNiP alloy film was previously deposited from the electrolyte. The deposited film was not continuous and extremely brittle, which confirmed the unsuitability of this composition for the deposition of thick films.

To optimize the electrolyte, it was decided to add sodium sulfate Na_2SO_4 at a concentration of 60 g/l to increase its electrical conductivity and scattering capacity.

A CoNiP alloy film was deposited from the optimized one, and the deposited film was solid and sufficiently strong and bonded to the substrate (it did not crack or peel off when bent by hand), which confirmed the suitability of this optimized electrolyte composition for deposition of thicker experimental CoNiP alloy films and further investigation.

The optimized electrolyte is composed of the following components:

- Nickel sulfate ($NiSO_4$) and cobalt sulfate ($CoSO_4$) are the main constituents of the electrolyte.
- Sodium hypophosphite (NaH_2PO_2) serves as a source for phosphorus ions.
- Boric acid (H_3BO_3) is added as a buffering agent to maintain the pH at a constant level in the cathodic region.
- Sodium sulfate (Na_2SO_4) is used to enhance the electrical conductivity and dispersion capacity of the electrolyte.

Table 1. Parameters of deposition of CoNiP films.

Sample	Current density, mA/cm^2	pH	T °C	Deposition time, min
T10	25	2.3	40	10
T20				20
T30				30
T40				40
T50				50

Results and discussion

Thickness and deposition rate

The results of the investigation into the thickness of CoNiP alloy films are presented in Picture 1. Thickness measurements of the films were taken at 5 different points, and an average thickness was calculated for each measurement. It was observed that the film thickness increased linearly with the deposition time, with no more than an 8% difference in thickness between individual measurements.

It is shown that the growth rate is stable and varies slightly from 18.6 to 19 mcm/h. This indicates the stability of the film growth rate during prolonged deposition.

Chemical composition

The chemical composition of the CoNiP alloy films, synthesized using the developed electrolyte, was analyzed. The results of this analysis are presented in Figure 2.

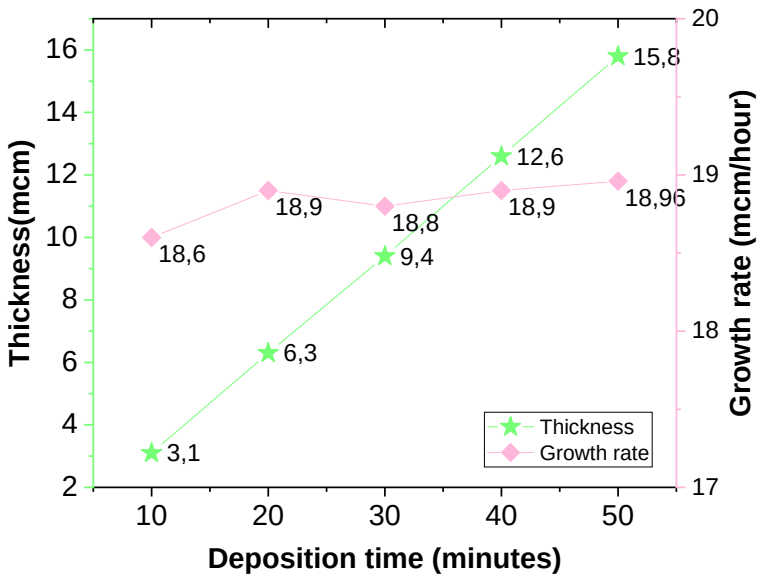


Figure 1. Dependence of thickness and deposition rate of CoNiP films.

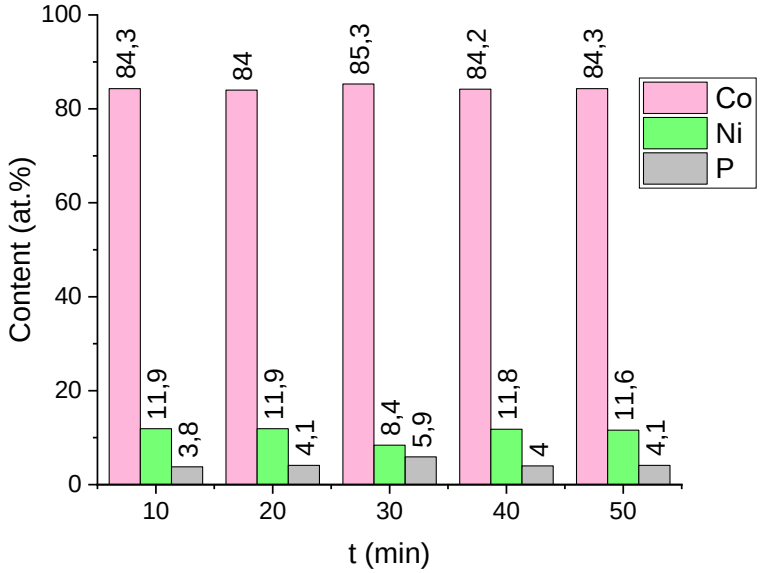


Figure 2. Chemical composition of CoNiP films.

The expected high cobalt content is noted for all samples. As the deposition time of the alloy increases, there is a slight fluctuation in the cobalt content (from 84.0 to 85.3 at.%). The nickel content was 11.6 – 11.9 atm.% for all samples except T30 (8.4 atm%). The phosphorus content varied non-linearly in the range from 3.8 to 5.9 atm.% as the film deposition time increases. It should also be noted that the composition was uniform over the entire surface of the samples.

The microstructure of the surface

The results of the investigation into the microstructure of CoNiP alloy film surfaces are presented in Figure 3. All specimens exhibited a similar microstructural appearance. No pitting or porosity was observed, with only minor and infrequent cracks detected in the peripheral areas, likely resulting from the cutting process for specimen preparation.

Scanning electron microscopy (SEM) images reveal that the sedimentary structure becomes increasingly dispersed and homogenous over time. It is noted that as deposition time for CoNiP alloys extends, spherical formations in samples T10 and T20 exhibit a more prominent grain structure.

The surfaces of samples T40 and T50 are covered with three-dimensional, needle-shaped agglomerations of partially merged grains, a characteristic feature of thick films composed of alloys with high cobalt content.

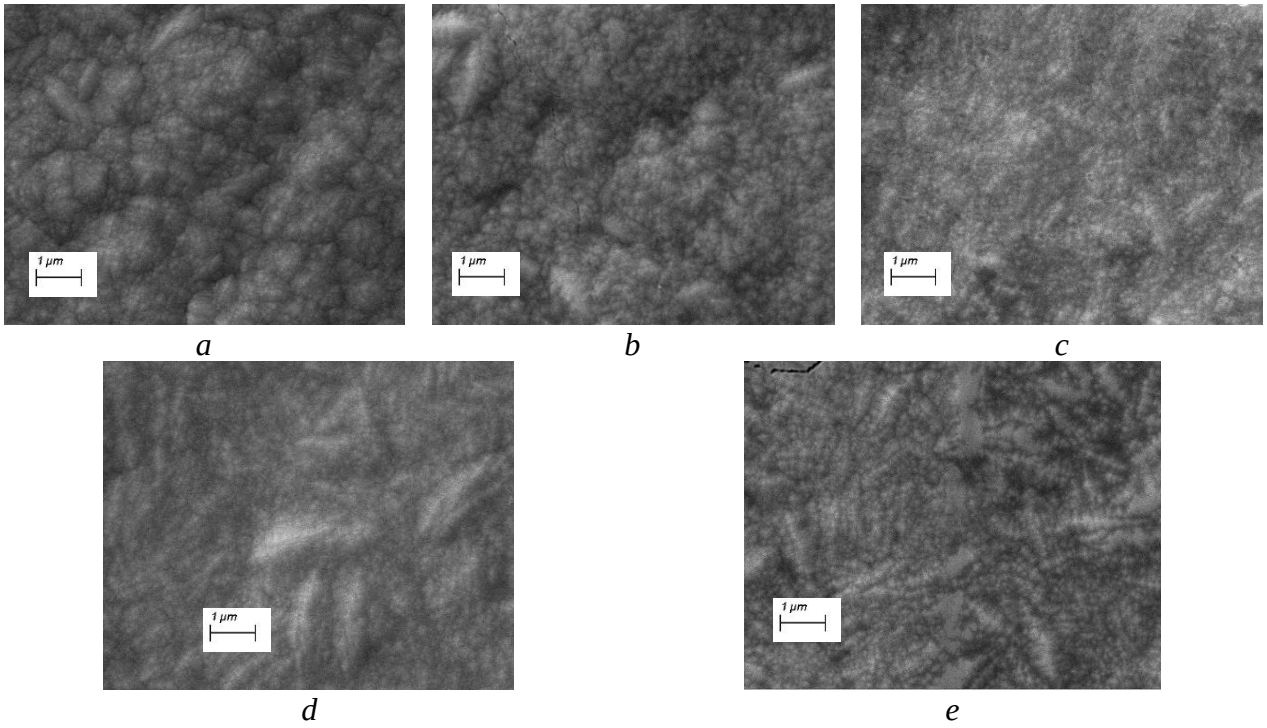


Figure 3. Microstructure of CoNiP alloy films: a – T10, b – T20, c – T30, d – T40, e – T50

Conclusion

The optimal electrolyte for the deposition of CoNiP alloy films was identified by increasing its electrical conductivity and scattering ability through the addition of Na_2SO_4.

CoNiP alloy films with varying deposition times were synthesized through electrodeposition using the optimized electrolyte.

Analysis of the chemical composition of the CoNiP films revealed that their composition remained stable (with Co content from 84 to 85.3 at.%) during prolonged deposition up to 50 minutes.

Investigation into the thickness of CoNiP film growth showed that the rate of growth remained consistent throughout the deposition period and ranged from 18.6 mcm/hour to 19 mcm/hour. Additionally, it was observed that as the deposition time increased from 10 minutes to 50 minutes, the shape of grain aggregates transitioned from spherical to needle-like.

The study demonstrates the possibility of depositing homogeneous CoNiP alloy films with a stable chemical composition and high amorphous P content (up to 5.9 at.%), which opens up prospects for the further production of such films with improved magnetic properties.

References

[1] T. Osaka [et al.] Electrochim. Acta. 50(23) (2005) 4576-4585.
[2] S. Guan [et al.] J. Electrochem. Soc. 152(4) (2005). C190.

Перспективы внедрения нейтронных методов неразрушающего контроля в промышленности

Е. В. Алтынбаев[1,2], К. В. Гоголинский[1]*, В. Л. Гуревич[3], М. Л. Хейфец[4]

[1] *НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, ул. Орлова Роща, д. 1, г. Гатчина, Россия*
[2] *СПбГУ, Университетская наб., д. 7–9, г.Санкт-Петербург, Россия*
[3] *БНТУ, пр-т Независимости, д. 65, г. Минск, Беларусь*
[4] *ИПФ НАНБ, ул. Академическая, д. 16, г. Минск, Беларусь*

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

Аннотация

Нейтронные методы неразрушающего контроля (НК) позволяют получать уникальную информацию о микро- и макроструктуре изделий, их элементном составе и параметрах напряженно-деформированного состояния. Статья посвящена современному состоянию прикладных нейтронных методов неразрушающего контроля и перспективам создания технической, методической и метрологической базы для их внедрения в высокотехнологичные отрасли промышленности.

Ключевые слова: нейтронная стресс-дифрактометрия, нейтронная радиография и томография.

Введение

Современные методики нейтронного рассеяния, а именно нейтронной томографии, стресс-дифрактометрии, текстурной дифрактометрии и малоуглового рассеяния нейтронов, являются высокоэффективными методами неразрушающего контроля (НК) материалов. Во многих высокотехнологичных отраслях промышленности имеется значительная потребность в технологиях контроля атомной структуры, микроструктуры материалов и напряженно-деформированного состояния (НДС), которые могут быть реализованы на базе нейтронных методов. Практическое решение этих задач затруднено, в том числе, слабой ориентированностью имеющейся научно-исследовательской инфраструктуры на решение задач промышленности, а также отсутствием современной нормативной базы и метрологического обеспечения, что существенно ограничивает внедрение нейтронных методов НК в технологиях, относящихся к сфере государственного регулирования. Для решения этих проблем в настоящее время разработаны проекты, направленные на развитие технических, методических и метрологических основ прикладных нейтронных методов.

Нейтронная стресс-дифрактометрия

Нейтроны имеют высокую проникающую способность в различные конструкционные материалы, включая металлы и сплавы. По этой причине дифракция нейтронов находит множество применений при исследовании структуры материалов и изделий. Принцип нейтронной стресс-дифрактометрии заключается в том, что внутренние напряжения приводят к сдвигу дифракционной картины по сравнению с эталонным образцом без деформаций. Рассчитанная деформация, вызванная изменениями параметра решетки в месте измерения, затем используется для расчета главных напряжений. Сканирование поля деформации выполняется путем фокусировки нейтронов в месте измерения, что позволяет кристаллам, ориентированным так, чтобы соответствовать условию рассеяния, дифрагировать падающие нейтроны и генерировать дифракционный пик. Это позволяет неразрушающим образом

измерять деформацию в трех основных направлениях для точного определения тензора напряжений поперек образца.

В настоящее время метод нейтронной стресс-дифрактометрии развивается в таких ведущих научных центрах, как НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, ОИЯИ, г. Дубна, Институт реакторных материалов, г. Заречный. Исследования, проводимые в этих организациях, соответствуют мировому уровню. Создание установки нейтронной стресс-дифрактометрии на базе реактора ПИК позволит получить уникальные возможности и выйти на передовые позиции в мире. В области метрологии нейтронной стресс-дифрактометрии имеются ряд практических результатов, полученных на дифрактометре СТРЕСС реактора ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт» совместно с ИПФ НАН Беларуси [1, 2].

В целях развития методов нейтронной стресс-дифрактометрии и ее практического применения для решения задач промышленности специалистами ряда научных организаций РФ и РБ разработан Отдельный научно-технический проект Союзного государства «Создание системы метрологического обеспечения измерений параметров напряженно-деформированного состояния на базе нейтронной стресс-дифрактометрии» (Нейтронная метрология). В рамках проекта предлагается: создать установку нейтронной стресс-дифрактометрии с уникальными техническими и метрологическими характеристиками на базе исследовательского РК ПИК; разработать и аттестовать референтную методику измерения параметров НДС методом нейтронной стресс-дифрактометрии; разработать средства и методы передачи единиц параметров НДС средствам измерений и методикам измерений; организовать работы по стандартизации в области средств и методов нейтронной стресс-дифрактометрии.

Нейтронная радиография и томография

Метод нейтронной радиографии обеспечивает получение информации о неоднородностях, несплошностях и механических напряжениях в изделиях с пространственным разрешением до 200 мкм. В РФ современной нейтронной исследовательской инфраструктурой обладает НИЦ «Курчатовский институт» (нейтронные томографические станции ПОНИ и ДРАКОН на реакторе ИР-8). В рамках создания приборной базы РК ПИК в НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, г. Гатчина строится станция нейтронной томографии NT1.

Одним из наиболее перспективных и активно развивающихся технологических направлений, в котором особенно востребованы нейтронные методы неразрушающего контроля, является аддитивное производство (АП) [3]. Технологический процесс в АП тесно связан с применением высокой температуры и выдержкой температурного режима, а также с предварительным нагревом или его отсутствием для подложки (поверхности старта производственной печати). Применение различных материалов в качестве сырья приводит к невозможности создания единого режима печати для каждого производственного случая. Это объясняется различием в сохранении или отводе тепла у применяемых в качестве сырья материалов, что, в свою очередь, непосредственно вносит значительный вклад в микроструктуру (текстуру) готовых изделий (размер зерен, наличие и величину остаточных напряжений), что также, в значительной степени, определяет механические свойства готовых изделий. Широкий спектр возможных значений критически важных для последующей эксплуатации показателей в готовых изделиях АП приводит к необходимости введения методов и процессов аттестации производства и готовых изделий. Для этого должны применятся неразрушающие методы исследования. В противном случае процесс отработки технологии и текущий контроль качества производимых изделий оказывается времязатратным и крайне ресурсоемким.

В настоящее время в качестве основных метрологических способов неразрушающего контроля в АП внедрены методы ультразвуковой диагностики и рентгеновской радиографии.

Данные методы позволяют оценить только наличие макроскопических пор и включений в исследуемой области и не позволяют осуществить прямое измерение остаточных напряжений в материале. Увеличение размеров исследуемых деталей существенно снижает возможности стандартных методов текущего контроля производимых изделий. Решение указанной проблемы возможно с использованием нейтронного излучения и набора разработанных методик нейтронного рассеяния, а именно нейтронной томографии, стресс-дифрактометрии и текстурной дифрактометрии. В данном случае оказывается возможным контролировать ошибки печати, нарушение фазы кристаллизации расплава и остаточные напряжения в материалах по результатам последовательного спекания исходного сырья. Толщина материала и его химический состав при этом не имеет принципиального значения, что позволит существенно ускорить отработку технологии печати различных материалов и расширить области внедрения аддитивных технологий, в том числе для замещения критических металлоемких изделий.

В рамках реализации ФНТП развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на период до 2030 года подана заявка на финансирование по теме «Развитие методов нейтронной радиографии для неразрушающего контроля изделий аддитивных производств» (Нейтронная радиография в АП). В рамках проекта предполагается создание уникальной установки 3Д печати и разработка методик контроля процессов АП для отработки технологических процессов в режиме operando на базе нейтронной томографической станции; разработка и внедрение технической, методической и метрологической основ технологического и выходного контроля изделий АП с применением метода нейтронной томографии в качестве референтного в том числе: метрологическая аттестация в качестве средства измерения нейтронной томографической станции на реакторе ИР-8, разработка и метрологическая аттестация методик измерений размеров дефектов (неоднородностей) в изделиях АП методом нейтронной радиографии, разработка и метрологическая аттестация стандартных образцов (мер) неоднородностей в изделиях АП для ультразвуковых и рентгеновских методов НК.

Заключение

Существующая в Союзном государстве научно-исследовательская инфраструктура в области нейтронных методов НК соответствует мировому уровню развития, что подтверждается результатами научных исследований в этой области. Реализация разработанных проектов в области практического применения нейтронных методов НК позволит обеспечить их внедрение в промышленность и обеспечить научно-технический суверенитет СГ.

Список использованных источников:

[1] И.Д. Карпов [и др.] Дефектоскопия. 4 (2019) 61-66.
[2] В. Л. Венгринович [и др.] Контроль. Диагностика. 2 (2020) 28-37.
[3] M.M. Murashev [и др.] Russ. J. Nondestruct. Test. 60 (2024) 35–45.

Электрохимическое осаждение тугоплавких металлов на кремниевые подложки

Н. Л. Гревцов*, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г. Минск, Республика Беларусь

*e-mail: *hrautsou@gmail.com*

Аннотация

Рассмотрены закономерности электрохимического осаждения тугоплавких металлов на кремниевые подложки на примере рения. Зарегистрированы зависимости величины выхода по току от плотности тока при различных значениях pH, а также зависимости перенапряжения осаждения рения от времени при различной плотности тока. На основании полученных зависимостей и электронных изображений образцов, сформированных при различной плотности тока осаждения рения заключено, что процесс целесообразно производить при величине pH = 1,0 и плотности тока 100–150 мА/см^2.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, тугоплавкие металлы, кремний.

Введение

Тугоплавкие металлы характеризуются исключительной механической прочностью и широко используются в производстве таких компонентов, как сопла для ракет, электрические контакты и тигли для высокотемпературных процессов. Помимо механических свойств, некоторые тугоплавкие металлы обладают уникальными сочетаниями химических и физических параметров, делающих их перспективными для ядерной и аэрокосмической промышленности, а также для удовлетворения жестких специализированных требований к коррозионной стойкости [1].

Получение однородных, тонких и бездефектных покрытий из тугоплавких металлов на кремнии имеет решающее значение для применения в интегральных схемах, датчиках и фотоэлектрических элементах. Традиционные методы получения тонких слоев данных материалов на полупроводниках включают методы физического (PVD) и химического (CVD) осаждения из газовой фазы. Электрохимическая обработка широко используется для первичного извлечения металлов, их очистки и переработки, однако менее распространена для непосредственного формирования покрытий [2].

Жидкофазное электрохимическое осаждение предлагает такие преимущества, как экономичность, масштабируемость и возможность обработки при комнатной температуре. Тем не менее, применение данного метода на кремниевых подложках несет за собой ряд проблем. Кремний, являясь полупроводником, влияет на термодинамику и кинетику процесса осаждения, и, как следствие, на морфологию и сплошность получаемых металлических пленок. Кроме того, при потенциалах, достаточно отрицательных для успешного осаждения данных металлов, на поверхности кремния происходит активное выделение водорода, значительно снижающее качество осадка. Окно, подходящее для реализации соответствующих процессов, ограничено значениями потенциалов, лежащими в промежутке между реакциями выделения водорода и кислорода. В связи с этим жидкостные электрохимические процессы обычно проводятся исключительно в неводных средах, таких как расплавы солей. Это обуславливает необходимость разработки соответствующих подходов к минимизации негативных факторов при работе с водными электролитами [3].

Согласно литературным данным, существует три категории неводных электролитов, характеризующихся прежде всего температурным режимом стабильности: при температуре

окружающей среды — органические электролиты; при повышенных температурах — расплавы солей; при низких и криогенных температурах — сжиженные газы. Органические электролиты распространены в малой степени в связи с низкой электропроводностью и неспособностью растворять реактивы. Кроме того, они могут быть канцерогенными, иметь низкую температуру вспышки или бурно реагировать с водой. В связи с этим основная масса существующих процессов разработана в отношении расплавов солей [4].

Потенциальный интерес для использования в качестве подложки для осаждения представляет также пористый кремний, обладающий высокой площадью поверхности и регулируемой пористостью. Инфильтрация тугоплавких металлов в пористые кремниевые структуры может привести к образованию композитов металл-полупроводник с улучшенными электрическими и механическими свойствами. Тем не менее, процесс осаждения в данный материал крайне сложен и зависит от таких факторов, как размер пор, тип легирования и условия освещения, и требует первичной разработки соответствующих подходов на монокристаллическом кремнии [5].

Целью данной работы является изучение особенностей электроосаждения тугоплавких металлов на монокристаллические кремниевые подложки на примере металлического рения. Успешное получение равномерного рениевого осадка на данном типе подложек позволит заложить фундамент для дальнейших исследований, направленных на формирование тонких пленок и композитных материалов с широким диапазоном практических применений.

Экспериментальная часть

В качестве подложек для осаждения металла применялись легированные фосфором пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости с удельным сопротивлением 0,02 Ом·см и ориентацией (100) марки КЭФ 0,02 (100). Электрохимические и химические процессы производились в фторопластовой электрохимической ячейке с вспомогательным электродом в виде платиновой проволоки с использованием потенциостата Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Для осаждения рения применялся водный раствор, содержащий перренат аммония (25 г/л), серную кислоту (7,5 г/л), фтористый аммоний (30 г/л) и плавиковую кислоту (до требуемой величины pH). Процесс осаждения производился в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлены результаты оценки величины выхода по току при различных значениях кислотности электролита, регулируемой добавлением плавиковой кислоты. Наиболее удовлетворительные результаты с точки зрения равномерности осадка получены при величине pH = 1,0, в связи с чем данное значение использовано в последующих опытах.

На рис. 1, б, приведена зарегистрированная при pH = 1,0 и различных величинах плотности тока зависимость перенапряжения осаждения рения от времени. Как видно из рис. 1, б, зависимость перенапряжения от времени носит экстремальный характер, что является известной особенностью электрокристаллизации на чужеродной подложке. Ширина пика перенапряжения характеризует время, в течение которого поверхность катода покрывается сплошной пленкой осаждаемого металла. При небольших плотностях тока ширина пика, измеренная на высоте в 80 % от максимума, составляет 2–5 с, а при более высоких значениях возрастает до 10–15 с. Полученные результаты интересны тем, что при увеличении плотности тока ширина пика не уменьшается, как это следовало бы ожидать на основании сведений о выходе рения при различных плотностях тока, а напротив возрастает.

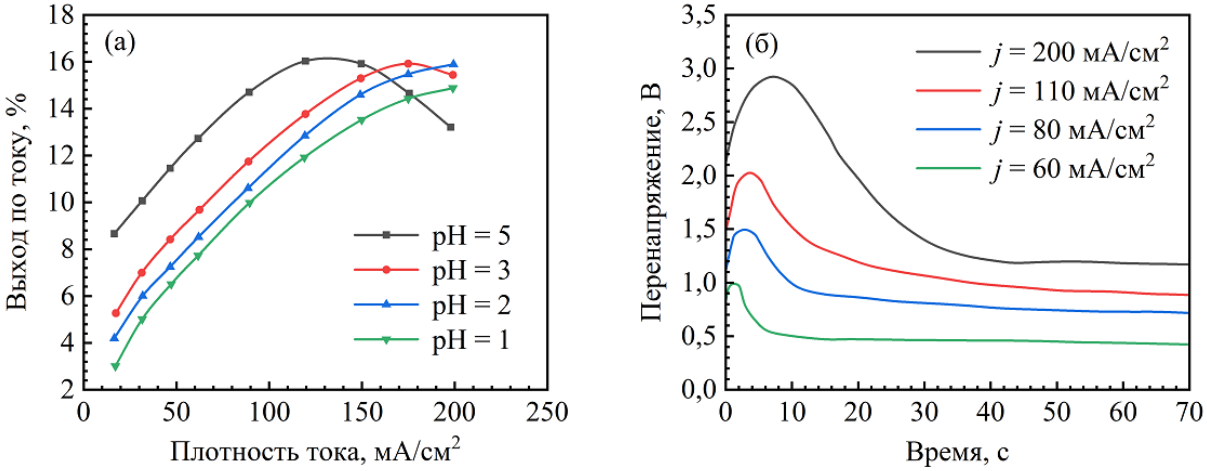
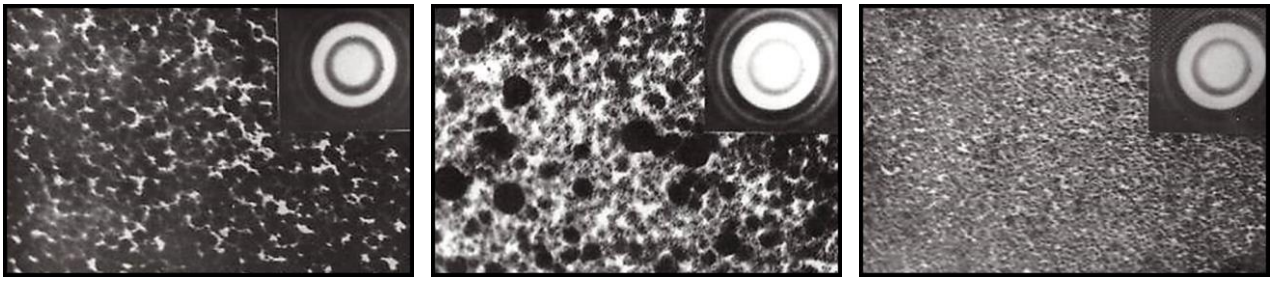


Рисунок 1. (а) Зависимость величины выхода по току от плотности тока при различных значениях pH. (б) Зависимость перенапряжения осаждения рения от времени при различных плотностях тока *j* и pH = 1,0

Отмечается, что при увеличении плотности тока в структуре пленки рения происходят существенные изменения — соответствующие электронные изображения приведены на рис. 2. При плотности тока 10 мА/см^2 в составе пленки преобладает большое количество округлых зерен, слабо связанных друг с другом, о чем свидетельствует как наличие большого количества визуально светлых участков, соответствующих местам отсутствия физического контакта между структурными элементами, так и то, что сами структурные элементы имеют сферическую форму и изолированы друг от друга. При увеличении плотности тока наряду с мелкими округлыми структурными элементами с размером около 0,05 мкм появляются более крупные с размерами до 0,15 мкм. Дальнейшее увеличение плотности катодного тока до 150-200 мА/см^2 приводит к резкому уменьшению размеров элементов и формированию более плотных осадков, с меньшим числом крупных (до нескольких тысяч ангстрем) сквозных пор.



(а) (б) (в)

Рисунок 2. Электронные изображения пленок рения (увеличение 40000), полученных на кремнии при различной плотности катодного тока: (а) 10 мА/см^2; (б) 60 мА/см^2; (в) 150 мА/см^2. Процесс осаждения останавливался в момент образования сплошного покрытия

После первичного образования рениевых зародышей, которое происходит с существенными энергетическими затратами, возможны два пути: образование новых зародышей, а также рост уже образовавшихся. При небольших плотностях тока (до 50–100 мА/см^2), когда энергия зародышеобразования относительно невелика, равноценными и равновероятными являются оба пути. Однако, вследствие того, что перенапряжение выделения водорода на кремнии выше, чем на рении, преимущественно будет наблюдаться рост уже сформированных зародышей. Процесс роста зародышей будет происходить до тех пор, пока скорость пассивационных явлений на поверхности отдельных псевдокристаллитов не сравняется со скоростью обновления поверхности за счет электрохимического катодного

осаждения рения. Согласно литературным источникам, характеристическое время пассивации поверхности рения находится в пределах 10^{-3} с [6]. После этого начинается образование новых зародышей и рост их до размеров, близких к размерам ранее сформированных псевдокристаллитов.

Когда плотность тока превышает 100 мА/см^2, величина энергии зародышеобразования становится менее зависимой от величины катодной плотности тока, и возрастает число зародышей слое, прилегающем к кремнию. Скорость их роста превышает скорость пассивации, и в результате на кремнии формируется осадок с более благородным составом, т.е. с меньшим числом окисных форм рения.

Важно отметить, что при больших плотностях катодного тока упоминаемый ранее процесс наводораживания осадка протекает более интенсивно, поскольку при высокой скорости осаждения газообразный и атомарный водород не успевает уходить от поверхности растущего осадка за счет диффузионных и конвективных процессов и «захватывается» в объем осадка. Это требует тщательного контроля за величиной плотности тока для каждого практического случая реализации процесса осаждения. Оптимальным в данном случае может считаться диапазон 100–150 мА/см^2, обеспечивающий относительно равномерный осадок без избыточного газовыделения — тем не менее, данная методика может потребовать дальнейшего улучшения для снижения пористости получаемых плёнок.

Заключение

Продемонстрировано, что формирование равномерных осадков тугоплавких металлов на кремниевых подложках с использованием электрохимического осаждения из водных растворов соединений данных металлов может быть успешно осуществлено при соблюдении ряда условий, учитывающих характерные особенности протекающих процессов. Успешная реализация процесса осаждения рения требует учета возникающих диффузионных ограничений и существенного наводораживания осадка, приводящих к неудовлетворительным результатам. Основными параметрами, требующими тщательного контроля при практической реализации процесса, являются плотность тока осаждения и величина кислотности используемого раствора. Наиболее удовлетворительные результаты при обработке в используемом в настоящей работе электролите получены при уровне pH = 1,0 и плотности тока 100–150 мА/см^2.

Финансирование

Представленные результаты получены при выполнении работ в рамках задания 4.1.5 «Разработка научных основ и технологических подходов к электрохимическому формированию композиционных покрытий» Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Список использованных источников:

[1] W. Knabi [et al.] in: Springer Handbook of Materials Data. Springer (2018) 307–337.
[2] G. Pappaianni [et al.] Nanomat. 14 (2024) 2042.
[3] Z. Wang [et al.] J. Min. Metals & Mat. Soc. 76 (2024) 4050–4067.
[4] D. Sadoway J. Min. Metals & Mat. Soc. 43 (1991) 15–19.
[5] D. Bograchev [et al.] J. Solid State Electrochem 29 (2024) 1309–1340.
[6] А.Т. Ваграмян [и др.] Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. Наука (1969) 138.

Crystal structure peculiarities of the new solid solutions in the InSe-GaSe system

K. K. Azizova*

Institute of Physics, Ministry of Science and Education, 131 G. Javid Ave., AZ1143 Baku, Azerbaijan
Azerbaijan University, 71 Jeyhun Hajibeyli St., AZ1007 Baku, Azerbaijan

** email: kama-azizova@rambler.ru.*

Abstract

The new solid solution phases crystallized in the hexagonal and tetragonal system were revealed in the GaSe-InSe system, and a new orthorhombic phase with a new type of structural blocks has been proposed. The structural features of the $In_{1-x}Ga_xSe$ solid solutions (where $0 \leq x \leq 1$) were studied using X-Ray Diffraction (XRD).

Keywords: Gallium indium selenide; solid solutions; X-ray diffraction; crystal structure.

Introduction

The outstanding electronic properties of graphene inspired researchers to find new 2D layered materials with related exotic properties. The design of the new 2D materials is a very promising area for modern materials science and condensed matter physics. Thanks to intriguing semiconducting properties, the layered binary InSe and GaSe compounds are promising materials for generating broadband radiation in the near, medium, and far-infrared ranges. The ternary compounds based on these binaries have been studied limited, i.e., literature data o n the crystal structure of the ternary compound $InGaSe_2$ are very scarce and contradictory [1-4].

The existence of a hexagonal phase for $InGaSe_2$ was first reported by Mobarak et al. [2]. However, the hexagonal lattice parameters *a* and *c* indicated in this work correspond to the tetragonal phase of $InGaSe_2$, rather than the hexagonal one.

In Ref. [7], the authors propose a new van der Waals heterostructure consisting of GaSe and InSe structural slabs, preserving the *P*-6*m*2 space groups for the gallium selenide. No more ternary phases in the GaSe-InSe system were reported up to date. Hence, the only tetragonal phase known so far for the $InGaSe_2$ compound crystallizes in the TlSe-type structure [8-9].

The most specific feature of the InSe and GaSe structures is the presence of intermetallic In-In and Ga-Ga bonds, respectively. Moreover, the Ga-In bond in the crystal structure of the $Ga_{0.9}In_{0.1}$alloy was also found in Ref. [24]. Taking into account that such intermetallic bonds are possible, here we propose new structural models for the $InGaSe_2$ compound.

2. Experimental part

2.1. Synthesis

Gallium (99.999 mass %), indium (99.99 mass %), and selenium (99.999 mass %) purchased from Alfa Aesar were used for the syntheses of the starting InSe and GaSe as well as for $In_{1-x}Ga_xSe$ (x=0, 0.1, 0.2,…,1.0) solid solution series. The polycrystalline alloys were synthesized by direct melting stoichiometric amounts of the constituent elements in evacuated “graphitized” silica ampoules at 1000°C for 5 h. Each sample was stirred at the synthesis temperature by shaking the furnace and was then cooled down to 400 °C. Further, the samples were kept at this temperature for a fortnight to achieve complete homogenization and were then slowly cooled down to room temperature. The high-temperature phases of the InSe-GaSe system were prepared by the same synthesis technique, but those samples were further water-quenched.

2.2. Analysis

The experimental Powder X-ray Diffraction (PXRD) data were collected on BRUKER D2 Phaser Diffractometer ($5 \leq 2\theta \leq 120°$; CuK_α) at room temperature and the crystal structure refinement was carried out by the Rietveld method using the BRUKER EVA and TOPAS-4.2 software. Fig. 1*a* shows the XRPD patterns of all the synthesized ingots along with the InSe-GaSe system.

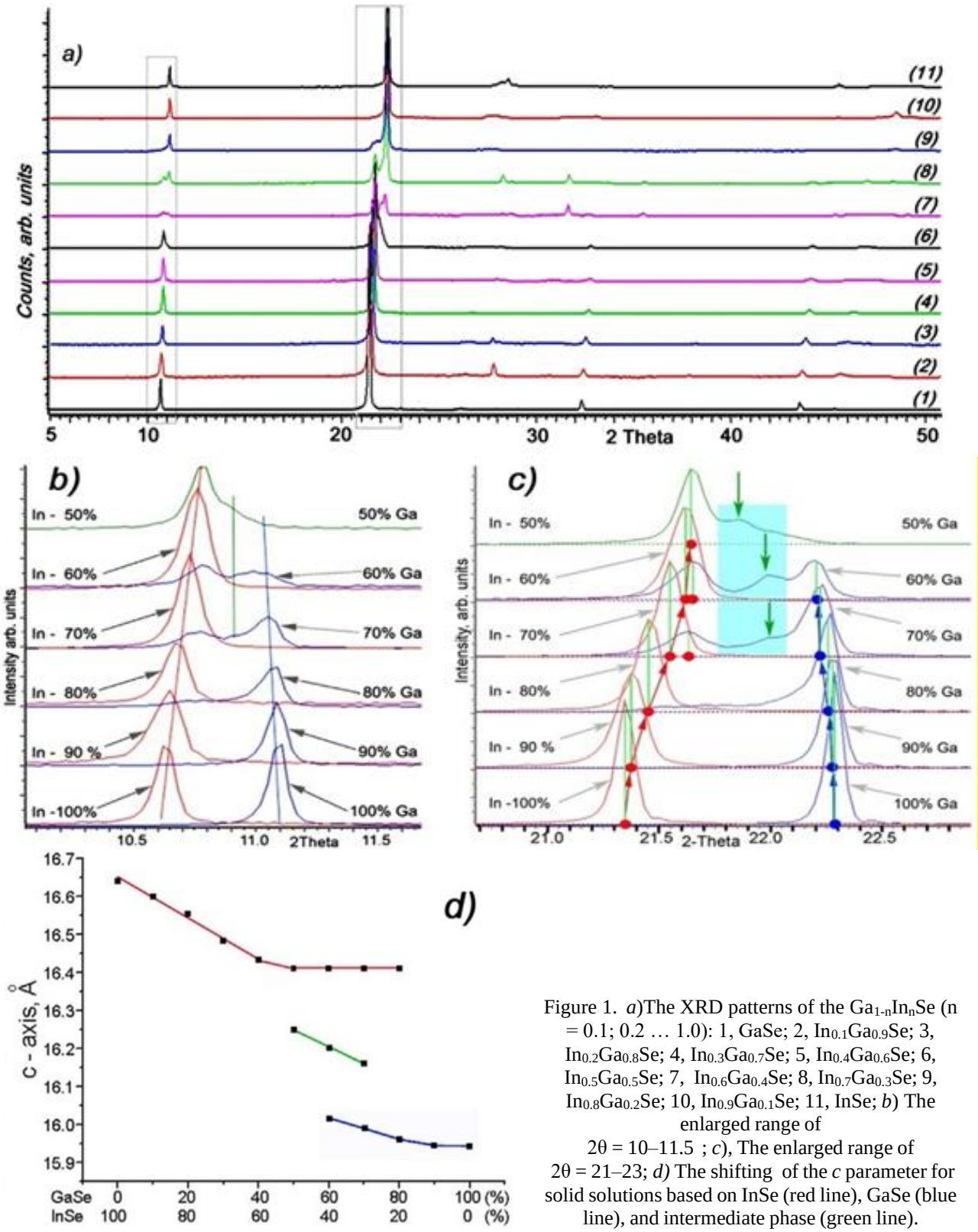


Figure 1. *a*)The XRD patterns of the $Ga_{1-n}In_nSe$ (n = 0.1; 0.2 … 1.0): 1, GaSe; 2, $In_{0.1}Ga_{0.9}Se$; 3, $In_{0.2}Ga_{0.8}Se$; 4, $In_{0.3}Ga_{0.7}Se$; 5, $In_{0.4}Ga_{0.6}Se$; 6, $In_{0.5}Ga_{0.5}Se$; 7, $In_{0.6}Ga_{0.4}Se$; 8, $In_{0.7}Ga_{0.3}Se$; 9, $In_{0.8}Ga_{0.2}Se$; 10, $In_{0.9}Ga_{0.1}Se$; 11, InSe; *b*) The enlarged range of $2\theta = 10–11.5$; *c*), The enlarged range of $2\theta = 21–23$; *d)* The shifting of the *c* parameter for solid solutions based on InSe (red line), GaSe (blue line), and intermediate phase (green line).

Fig. 1*b* and *c* illustrate the enlarged diffraction peaks profiles of the most intense [002] and [004] lines in the range of 2θ=10-11.5°and 2θ=21-23°, respectively. Fig. 1*e* displays the shifting of the *c* lattice parameter for solid solutions based on InSe (red line), GaSe (blue line), and intermediate phase (green line).

3. Discussion

3.1. Phase compositions of the slowly cooled samples

As seen from Fig. 1*a*, the most intense diffraction peaks [002] and [004] are positioned at 2θ=~11° and 2θ=~22°. Fig. 1*b* and *c* illustrate these areas where a single and symmetric diffraction peak for InSe, GaSe binary compounds, as well as for the following alloys: $In_{0.9}Ga_{0.1}Se$, $In_{0.8}Ga_{0.2}Se$, $In_{0.7}Ga_{0.3}Se$, $In_{0.6}Ga_{0.4}Se$, $In_{0.2}Ga_{0.8}Se$, and $In_{0.1}Ga_{0.9}Se$ are visible. No extra peaks on the diffraction patterns for these alloys were observed. Therefore, the theInSe-$In_{0.6}Ga_{0.4}Se$ and $In_{0.2}Ga_{0.8}Se$-GaSe areas highlighted in Fig. 1*b* and *c* with red and blue line scans be considered as solid-solubility fields based on InSe and GaSe, respectively.

A careful examination of the diffraction patterns for the $In_{0.5}Ga_{0.5}Se$, $In_{0.4}Ga_{0.6}Se$, and $In_{0.3}Ga_{0.7}Se$ samples clearly shows the splitting of the [004] reflection into three peaks. Two of them - left and right - can be considered as peaks for solid solutions based on InSe and GaSe meaning that the InSe-GaSe system does not form a continuous solid solution in the entire range. The third peaks located in the middle and indicated by green arrows in Fig. 1*b* and *c*, do not belong to any of the solid solutions based on the initial compounds. Also, the third peak shown with red arrows in Fig.1*b* cannot belong to solid solutions based on the starting compounds. Apparently, in addition to the mentioned solid solutions series, a new structure is formed in which the amount of In and Ga atoms is equal ($InGaSe_2$). To explain these intermediate peaks, one of the possible ideas would be the formation of a mixed-type structure based on GaSe and InSe structural blocks. In this case, the Se-Ga-Ga-Se and Se-In-In-Se slabs alternate in a single structure with a 1:1 ratio (Fig 1*a*). In Ref. [9], such a model was used for theoretical calculations. Probably, it is a very flexible model that can be suitable for any ratio of blocks or continuous solid solutions. However, as above mentioned, the X-ray analysis showed the absence of continuous solid solutions in the GaSe-InSe section. Thus, the suggestion of alternative models is relevant. We assume that the appearance of these peaks is associated with the formation of new type structural blocks where the gallium and indium atoms are arranged in an orderly manner. In this case, the new models for ternary $InGaSe_2$ may differ significantly from the hexagonal GaSe-type structure. We have proposed three new structural models, which are shown in Figs. 2*b-d*.

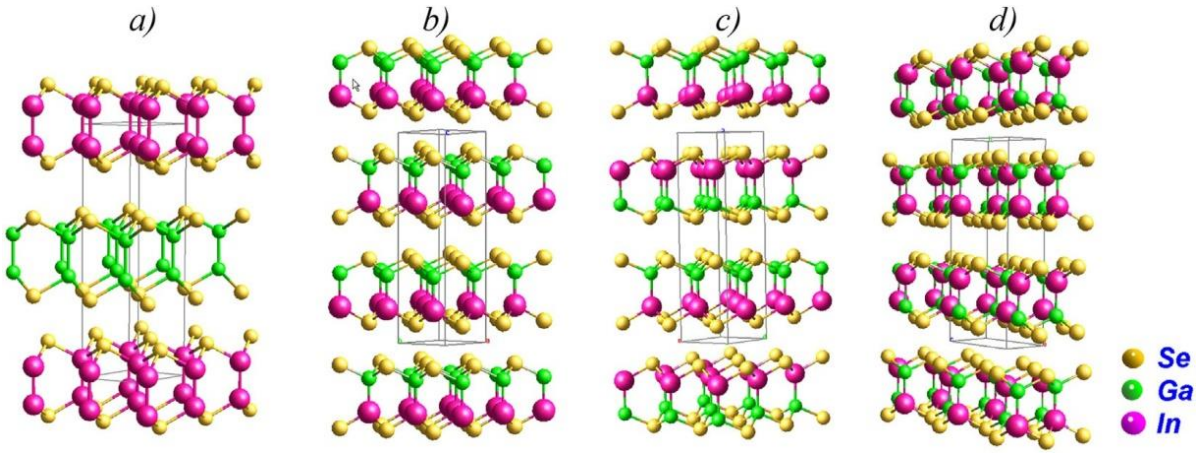


Figure 2. Various 3D models of the $GaInSe_2$ crystal structure: *a*) hexagonal *P*-6*m*2 configuration used in Ref. [7]; *b*) hexagonal $P6_3mc$; *c*) trigonal *P*-3*m*1, *d)* ortho- rhombic *Pnnm*

Conclusions

In the InSe-GaSe system, the regions of the solid solution of the hexagonal phase have been refined. It is shown that with the composition $InGaSe_2$, a new phase is formed, which does not belong to solid solutions of the initial components InSe and GaSe. New structural models are proposed for the $InGaSe_2$ phase.

References:

[1] H. J. Deiseroth [et al.] Anorg. Allg. Chem. 525 (1985) 163.
[2] M. Mobarak [et al.] J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997) 2509.
[3] M. Mobarak. Physica B 404 (2009) 1259.
[4] R. H. Al Orainy. Acta Phys. Polonica A121(3) (2012) 666.
[5] E. Godjaev [et al.] Open J. Inorg. Non-metall. Mater. 3 (2013) 1.
[6]. E. M. Gojaeva [et al.] Inorg. Mater. 53(7) (2017) 670.
[7] W. Ibarra-Hernández [et al.] Phys. Rev. B 96 (2017) 035201
[8] J. A. A. Ketelaar [et al.] Z. Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 144 (1977) 396.
[9] S. Bradtmoeller [et al.] Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 1073-1080.
[10] T. J. Wieting [et al.] Phys. Rev. B 5 (1972) 1473.
[11] M. Hayek [et al.] Phys. Rev. B8 (1973) 2772.
[12] G. Ghemard [et al.] Acta Crystal. C, 39 (1983) 968.
[13] J. Yao [et al.] Inorg. Chem. 49 (2010) 9212.
[14] H.P. Trah [et al.] Z. Kristallogr. 173 (1985) 199.
[15] O. Tougait [et al.] Inorg. Chem. 39 (2000) 1790.
[16] K. Stoewe. Journal of Solid State Chemistry 149 (2000) 123-132.

Электронная структура гипотетических кристаллов $LiTlSe_2$ и $LiTlTe_2$ со структурой халькопирита

Е. Б. Дугинова[1]*, С. А. Маринова[2]

[1]*Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, д. 28, 650000 г. Кемерово, Россия,*
[2]*Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 49, 127434 г. Москва, Россия*

*e-mail: *kit.katy@mail.ru*

Аннотация

С использованием методов теории функционала плотности впервые для соединений $LiTlX_2$ (X=Se,Te) рассмотрена гипотетическая структура халькопирита и определены равновесные структурные параметры.

Ключевые слова: гипотетические кристаллы, халькопирит, $LiTlSe_2$, $LiTlTe_2$.

Введение

При моделировании новых, еще не синтезированных кристаллов необходимо удостовериться, что такие кристаллы представляют практический интерес. Моделирование гипотетических Li-содержащих кристаллов $LiTlX_2$ со структурой халькопирита является важной задачей, поскольку они относятся к семейству известных и нашедших широкое применение материалов $LiMX_2$ [1]. Кристаллы $LiMX_2$ представляют практический интерес, поскольку они имеют ряд физических и физико-химических свойств: относительно большая ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент теплопроводности, низкая анизотропия линейного теплового расширения и др., что делает кристаллы $LiMX_2$ более перспективными по сравнению с их кристаллохимическими аналогами $CuMX_2$ и $AgMX_2$.

В последнее время (период с 2018 по 2023 гг.) наметилась тенденция к теоретическим исследованиям группы из 9 кристаллов со структурой халькопирита $LiMX_2$ (M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te) [1-8].

Расчеты для группы гипотетических кристаллов содержащих атомы B, Tl и O со структурой халькопирита до сих пор не выполнены и являются актуальными, поскольку позволят получить необходимые сведения о свойствах и, следовательно, о возможности существования и перспективах их синтеза.

Цель исследования – моделирование кристаллической структуры и исследование электронной свойств кристаллов $LiTlX_2$ (X = Se, Te) со структурой халькопирита с помощью методов теории функционала плотности.

Материал и методы исследования

Для моделирования структуры халькопирита в избранных кристаллах $LiTlX_2$ необходимо определить параметры решетки a, c и координату аниона (атомы Se, Te) x. Координаты основных атомов в элементарной ячейке халькопирита: Li – (0,0,0) (0,½,¼); Tl – (0,0,½) (0,½,-¼); (Se, Te) – (x,¼,⅛) (-x,¼,⅛) (-¼,x,-⅛) (¼,-x,-⅛), в единицах a(1,1,γ), где отношение $\gamma=c/a$ характеризует тетрагональное сжатие. Равновесные значения a, c и координата анионов x для кристаллов $LiTlX_2$ вычислялись по формулам из работы [9] и представлены в таблице 1. Модельные расчеты электронной структуры для кристаллов $LiTlX_2$ (X = Se, Te) вычислялась нами в рамках теории функционала плотности [10] с использованием сохраняющих норму атомных псевдопотенциалов, генерированных программой PWscf. В настоящее время

существует множество ставших популярными базисных комплексов, большая часть из которых реализуется в программном комплексе Quantum Espresso (код PWscf).

Таблица 1. Равновесные параметры кристаллической структуры соединений $LiTlX_2$

Параметры	a, Å	c, Å	x	γ
$LiTlSe_2$	5.7789	10.3827	0.2416	1.79662
$LiTlTe_2$	6.2502	11.3517	0.2426	1.81621

Результаты и обсуждение

Расчеты зонной структуры и плотности состояний для соединений $LiTlX_2$ со структурой халькопирита не выполнялись до настоящего времени. Результаты наших вычислений зонной структуры $E(\mathbf{k})$ представлены на рисунке 1.

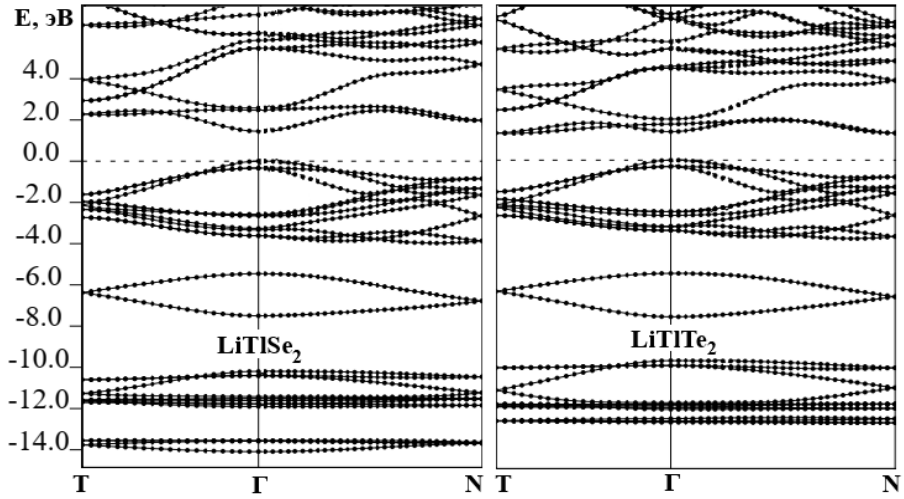


Рисунок 1. Зонная структура $LiTlX_2$

За начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны, которая для данных соединений реализуется в точке Γ. Нулевому значению энергии соответствует последнее заполненное состояние. Ширина запрещенной зоны для $LiTlSe_2$ – 1,4534 эВ, для $LiTlTe_2$ – 1,2993 эВ.

Вычисленные нами наиболее важные параметры зонного спектра для этих структур представлены в таблице 2, где $E_g(\Gamma)$ – значение ширины прямой запрещенной зоны для точки Г. Также приведены значения ширин разрешенных полос энергии (E_1, E_2, E_3, E_4 – первая, вторая, третья и четвертая связки валентной зоны, нумерация которых ведется от вершины валентной зоны), (ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3) величины запрещенных полос энергии и полная ширина валентной зоны ($\Delta E_{вз}$).

Таблица 2. Параметры зонного спектра тетрагональных кристаллов

Параметры	$E_g(\Gamma)$	E_1	ΔE_1	E_2	ΔE_2	E_3	ΔE_3	E_4	$\Delta E_{вз}$
$LiTlSe_2$	1,453	3,616	1,842	1,436	3,305	1,704	1,660	0,530	14,092
$LiTlTe_2$	1,299	3,407	2,086	2,106	2,128	2,363	0,450	0,177	12,717

Результаты наших расчетов полной и парциальных плотностей состояний N(E) представлены на рисунке 2. За начало отсчета шкалы энергии выбрано последнее заполненное состояние. Плотность нормирована на полное число включенных в расчет состояний.

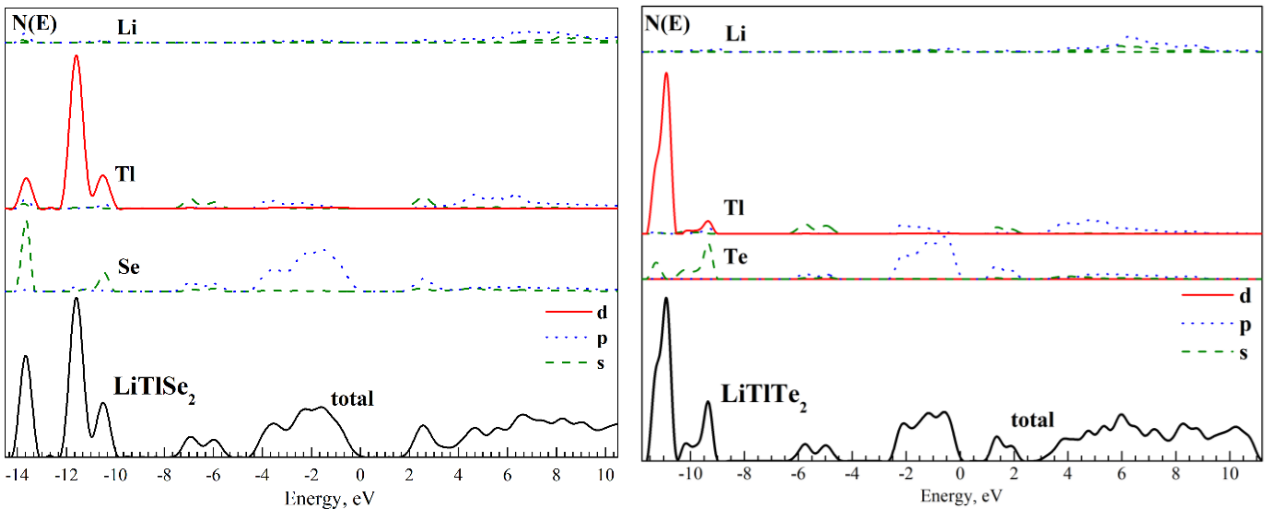


Рисунок 2. Плотность состояний Li*Tl*X_2

Из анализа полной и парциальной плотности установлено, что нижняя связка валентных зон в кристаллах со структурой халькопирита $LiTlTe_2$ и $LiTlSe_2$ формируется преимущественно из *s*-состояний атомов аниона (Se или Te) и *d*-состояний таллия. Следующая связка имеет преобладающий вклад *s*-состояний атомов таллия и *p*-состояний атомов аниона *X* (Se или Te). Верхняя связка разрешенных валентных зон формируется преимущественно из *p*-состояний атомов аниона *X* (Se или Te). Остальной вклад в эту связку дают в основном *s*- и *p*-состояния атомов таллия и частично *s*-состояния Li. Установлено, что дно зоны проводимости в рассматриваемых кристаллах формируется преимущественно из *p*-состояний атомов аниона *X* (Se или Te) и *s*-состояний атомов таллия, как в случае других тетрагональных кристаллов LiMX_2, рассмотренных в работах [11].

Заключение

Установлено, что рассматриваемые кристаллы $LiTlSe_2$ и $LiTlTe_2$ являются полупроводниками, как некоторые исследованные нами ранее изоструктурные и изоэлектронные кристаллы LiMX_2 [10,12,13].

Список использованных источников:

[1] A. Z. Khan [и др.] Naturforsch. 73 (2018) 645.
[2] Y. Fan [и др.] J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 26123.
[3] W. Xu [и др.] J. Phys. Chem. Lett. 10 (2019) 6061.
[4] S. Liu [и др.] Results in Physics 26 (2021) 104398.
[5] Z. Wang [и др.] Physica B 626 (2022) 413531.
[6] M. Bendjemai Mohammed Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcopyrites LiAX_2 (*X*= S, Se, Te) Spécialité: Physique (2021) 130.
[7] J. Kumaria [et. al.] J. Optoelectron. Biomed. M. 15 (2023) 11.
[8] Q. Lv [et. al.] Materials Science in Semiconductor Processing 154 (2023) 107222.
[9] J. E. Jaffe [et. al.] Phys. Rev. B. 29 (1984) 1882.
[10] Yu. M. Basalaev [et. al.] J. Struct. Chem. 48 (2007) 1001.
[11] Е. Б. Дугинова Энергетическая структура и химическая связь в кристаллах LiMX_2 (*M*=Al, Ga, In; *X*=S, Se, Te) и $LiGaO_2$: дис. … канд. физ.-мат. наук. Кемерово (2009) 124.
[12] Ю. М. Басалаев [и др.] ЖСХ 59 (2018) 1563.
[13] Ю. М. Басалаев [и др.] УСЕ 11 (2018) 199.

Электроосаждение одно- и многослойных структур в системе NiFeCu из комбинированного электролита

А. Котельникова*, В. Федькин, О. Канафьев, А. Бондарук, А. Роткович, Д. Тишкевич, Т. Зубарь, А. Труханов

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072, Минск, ул. Петруся Бровки, 19, Беларусь

* e-mail: *anna.kotelnikova.98@mail.ru*

Аннотация

Была исследована кинетика электрохимического осаждения сплава NiFe и Cu из комбинированного электролита и установлены оптимальные области потенциала для осаждения. Синтезированы однослойные плёночные структуры NiFe и Cu в потенциостатическом режиме при нескольких потенциалах и многослойная структура NiFe/Cu/NiFe. Показано, что в диапазоне потенциала от -0,3 до -0,5 В осаждается плёнка меди без примесей никеля и железа. Установлено, что в диапазоне потенциала от -1,0 до -1,3 В осаждается плёнка сплава NiFe с примесью Cu. По мере понижения потенциала содержание меди в сплаве снижается с 5,6 до 3,2 ат.%, а также снижается содержание железа с 26,9 до 16,8 ат.%. Содержание же никеля повышается с 67,6 до 80 ат.%.

Ключевые слова: комбинированный электролит; электрохимическое осаждение; пермаллой; поляризационные кривые.

Введение

Электрохимический синтез многослойных ферромагнитных/ диамагнитных структур традиционно осуществляют путем поочередного осаждения слоев из электролита, содержащего ферромагнитные частицы, и электролита, содержащего диамагнитные частицы. Это усложняет и удлиняет процесс синтеза, а также ухудшает адгезию слоев. Альтернативой этому является осаждение из комбинированного электролита, содержащего вместе ферромагнитные и диамагнитные частицы [1]. При осаждении ферромагнитных и диамагнитных слоев из одного электролита осаждение проводят при разных потенциалах или плотностях тока. Недостатком этого подхода является совместное осаждение менее электроотрицательного компонента с более электроотрицательным компонентом. В связи с чем активно ведутся исследования, направленные на снижение содержания примесей в слоях до минимума).

Для нашего исследования была выбрана многослойная пленочная систему NiFe/Cu на основе чередующихся слоев ферромагнитного пермаллоя NiFe и диамагнитных слоев Cu. Сплавы NiFe нашли применение в качестве функциональных магнитных материалов в устройствах магнитной записи, датчиках магнитного поля, устройствах на основе эффекта магнитной близости, устройствах на основе спинового эффекта Холла, электромагнитных экранах и т. д.

Экспериментальная часть

Разработанный для осаждения многослойных структур комбинированный электролит E-NiFeCu имеет следующий состав: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 280 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 13 г/л, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 2 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 120 г/л, $C_7H_5NO_3S$ (сахарин) – 2 г/л.

Для изучения кинетики процессов осаждения сплава NiFe и Cu из комбинированного электролита были приготовлены также два дополнительных простых электролита E-Cu и

E-NiFe. Электролит E-Cu: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 2 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 120 г/л, $C_7H_5NO_3S$ (сахарин) – 2 г/л. Электролит E-NiFe: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 280 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 13 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 120 г/л, $C_7H_5NO_3S$ (сахарин) – 2 г/л.

Для исследования кинетики осаждения сплава NiFe и Cu использовалась электрохимическая ячейка, подключенная к потенциостату-гальваностату P-45X. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный AgCl/Ag электрод в насыщенном растворе KCl. В качестве анода использовался серебряный электрод. В качестве катода использовалась пластина кремния с напылённым слоем золота Si/Au.

Результаты исследования кинетики осаждения сплава NiFe и Cu в режиме линейной развёртки представлены на Рисунке 1. Согласно полученным поляризационным кривым при осаждении из оптимизированного комбинированного электролита E-NiFeCu по мере понижения потенциала от 0 до -0,6 В происходит восстановление только ионов меди, как и в исходном электролите. При понижении потенциала ниже -0,6 В помимо ионов меди начинают восстанавливаться ионы никеля и железа, что приводит к формированию сплава NiFeCu. Далее по мере понижения потенциала плавно усиливается восстановление ионов никеля и железа вплоть до потенциала равного -1,0 В, при котором восстановление ионов никеля и железа резко возрастает и осаждается сплав NiFe (с примесью Cu). Таким образом, изменение состава электролита в ходе его оптимизации привело к смещению поляризационной кривой в более отрицательную область.

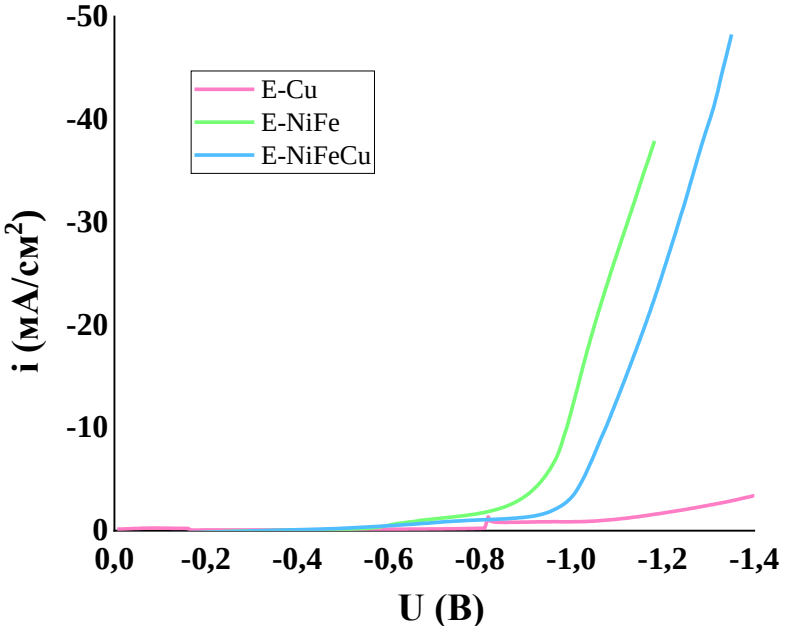


Рисунок 1. Поляризационные кривые электролитов E-NiFeCu, E-Cu and E-NiFe.

Исходя из экспериментальных катодных поляризационных кривых оптимизированного электролита E-NiFeCu и были выбраны следующие оптимальные диапазоны потенциала для дальнейшего осаждения однослойных плёночных структур сплава NiFe -1,0 – -1,3 В, для однослойных плёночных структур Cu -0,3 – -0,5 В.

Подложками для электрохимического осаждения однослойных плёнок на основе сплавов NiFe и Cu служили пластины кремния Si (100) с напылённым слоем золота Au.

В ходе осаждения температура оптимизированного комбинированного электролита поддерживалась на уровне 35 °C, а pH - на уровне 2,4. Для перемешивания электролита использовалась магнитная мешалка.

Параметры осаждения образцов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 Параметры осаждения плёночных структур на основе сплавов NiFe и Cu

Образец	U, В			t, с		
Cu-1	-0,3			300		
Cu-2	-0,4			300		
Cu-3	-0,5			300		
NiFe-1	-1,0			120		
NiFe-2	-1,1			120		
NiFe-3	-1,2			120		
NiFe-4	-1,3			120		
Образец	U, В	t, с	U, В	t, с	U, В	t, с
NiFe/Cu/NiFe	-1,3	120	-0,3	300	-1,3	120

Источником тока при осаждении плёнок был потенциостат-гальваностат P-45X (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия).

Для определения химического состава использовали энергодисперсионный рентгеновский спектрометр AZtecLive Advanced с Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Богнор Реджис, Великобритания).

Структуру многослойной плёнки (cross-section) изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 10 (Zeiss, Оберкохен, Германия).

Результаты и обсуждение

Анализ химического состава поверхности образцов Cu-1 – Cu-3 методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показал, что во всех случаях были осаждены плёнки Cu. В связи с малыми толщинами плёнок меди на спектре, представленном на Рисунке 2, также присутствуют пики от кремниевой подложки и проводящего подслоя золота.

Cu-1

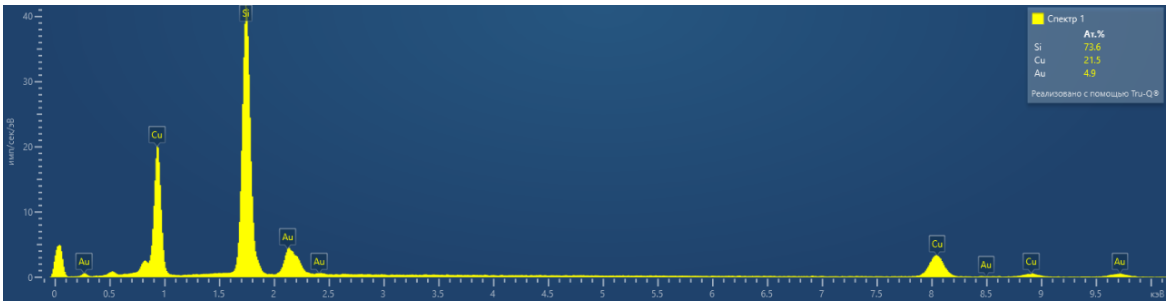


Рисунок 2 Рентгеновский энергодисперсионный спектр образца однослойной плёночной структуры Cu-1

Анализ химического состава поверхности образцов NiFe-1 – NiFe-4 методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показал, что во всех случаях были осаждены плёнки сплава NiFe с примесью Cu (Рисунок 3).

При этом было обнаружено, что по мере понижения потенциала от -1,0 до -1,3 содержание меди в сплаве снижается с 5,6 до 3,2 ат.%, а также снижается содержание железа с 26,9 до 16,8 ат.%. Содержание же никеля наоборот повышается с 67,6 до 80 ат.%. Стоит отметить, что соотношение Ni/Fe в сплаве при понижении потенциала возрастает с 2,51 до 4,76. Данные отличия в составе образцов преимущественно обусловлены влиянием потенциала на осаждение никеля. Восстановление ионов никеля является активационно лимитируемым процессом. Понижение потенциала и сопутствующее ему повышение плотности тока приводят к повышению катодного перенапряжения на поверхности растущей плёнки, что способствует восстановлению никеля. В то же время восстановление ионов желез и меди – процессы лимитированные диффузией и понижение потенциала не способствует их ускорению.

NiFe-4

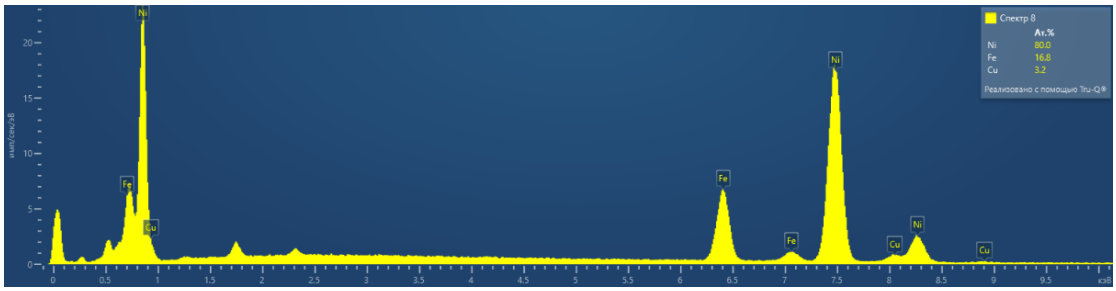


Рисунок 3. Рентгеновскиейэнергодисперсионный спектр образца NiFe-4

Поперечное сечение образца осажденной многослойной структуры NiFe/Cu/NiFe исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, а методом рентгеновской энергодисперсионной дифракции были получены карты распределения элементов и профили распределения элементов. Во время подготовки поперечного сечения пленка Au/NiFe/Cu/NiFe была отделена от подложки Si и, таким образом, исследована свободная пленка. Карты распределения элементов и профили распределения элементов, представленные на Рисунке 4, подтверждают синтез многослойной структуры с чередующимися слоями сплава NiFe и Cu. Осаждённая структура имеет слои следующего состава: $Ni_{80}Fe_{16.8}Cu_{3.2}/Cu_{100}/Ni_{80}Fe_{16.8}Cu_{3.2}$.

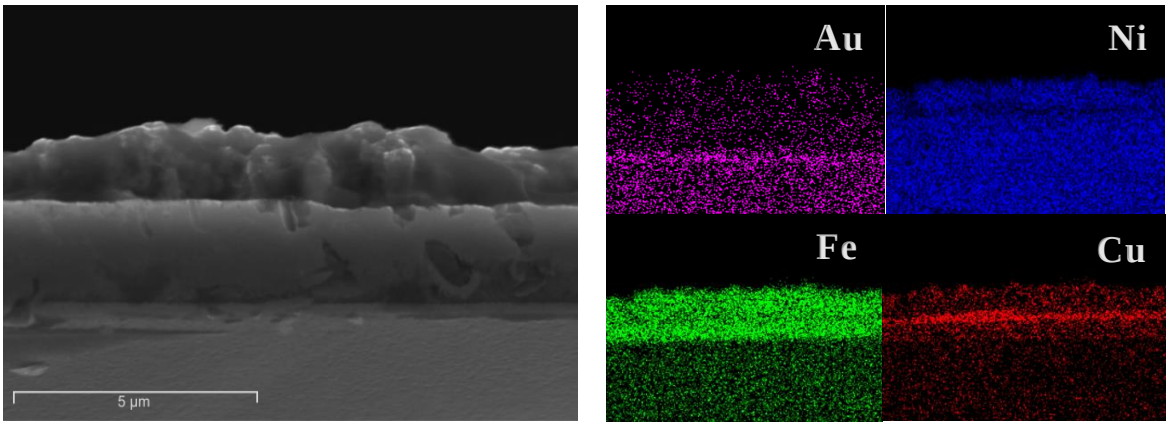


Рисунок 4. Карты распределения элементов в свободной плёнке Au/NiFe/Cu/NiFe

Выводы

Исследована кинетика электрохимического осаждения сплава NiFe и Cu из комбинированного электролита и установлены области потенциала, в которых возможен их синтез. Синтезированы однослойные плёночные структуры на основе сплавов NiFe и Cu в потенциостатическом режиме при нескольких потенциалах и многослойная структура NiFe/Cu/NiFe. Установлено, что в диапазоне потенциала от -1,0 до -1,3 В осаждается плёнка сплава NiFe с примесью Cu. По мере понижения потенциала содержание меди в сплаве снижается с 5,6 до 3,2 ат.%, а также снижается содержание железа с 26,9 до 16,8 ат.%. Содержание же никеля повышается с 67,6 до 80 ат.%.

Список использованных источников:

[1] S. Esmaili [et al.] Surf. Eng. Appl. Electrochem. V. 47 (2011) P. 107–111.

Термоэлектрические и магнитные характеристики тонких плёнок $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$, полученных ионно-лучевым методом

М. В. Дорохин[1,2], Ю. М. Кузнецов[1,2*], А. В. Здоровейщев[2] , Д. А. Киселев[3], Д. В. Шункевич[4], Н. А. Каланда[5]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, к. 3, 603022 г. Нижний Новгород, Россия*
[2]*Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, к. 3, 603022 г. Нижний Новгород, Россия*
[3]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр., д. 4, стр. 1, 119049 г.Москва, Россия*
[4]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6, 220013 г.Минск, Беларусь*
[5]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, д. 19, 220092 г.Минск, Беларусь*

* e-mail: *y.m.kuznetsov@unn.ru*

Аннотация

В данной работе исследовались пленки $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ (BFMO), полученные ионно-лучевым методом: без термообработки (BFMO-1) и с отжигом в смеси аргона с водородом (BFMO-2). Рост намагниченности образцов на температурных зависимостях в режиме “zero-field cooling” в низкотемпературной области свидетельствует о присутствии магнитных областей с низкой коэрцитивной силой. Результаты исследований термоэлектрических характеристик образца BFMO-2 позволяют предположить, что вариация состава и уровня легирования образца позволит улучшить данные характеристики.

Ключевые слова: спинтроника, пленки ферромолибдата бария, магнитные характеристики, термоэлектрические характеристики.

Введение

Спинтроника, как перспективное направление микроэлектроники, требует создания тонкопленочных структур с особыми физическими свойствами [1]. В этом контексте соединение ферромолибдата бария $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ (BFMO) выделяется уникальным сочетанием характеристик: высокой температурой Кюри (T_c ~ 370 – 400 K), значительным отрицательным магнитосопротивлением (до 30% при 4,2 K), почти 100% спиновой поляризацией, а также повышенной электропроводностью и термической стабильностью в широком диапазоне давлений кислорода [2]. Указанные свойства делают BFMO перспективным материалом для применений в спинтронике.

Термоэлектрики – материалы, преобразующие тепловую энергию в электрическую. Эффективность преобразования описывается безразмерным коэффициентом термоэлектрической эффективности $ZT = \alpha^2 T/\rho \cdot \lambda = W \cdot T/\lambda$, где α – коэффициент Зеебека, ρ – удельное сопротивление, λ – теплопроводность, W – фактор мощности. Считается, что материал является перспективным для термоэлектрических приложений при достижении минимального порога $ZT \geq 1{,}0$, для чего необходимо, чтобы одновременно имелось высокое значение α и низкие значения ρ и λ. Основные полупроводниковые материалы, применяемые в электронной промышленности, например, кремний, германий, арсенид галлия, не обладают

достаточным значением *ZT*. По этой причине актуален поиск новых полупроводниковых материалов со сложным химическим составом.

Как следует из работ различных исследователей [3], синтез однофазных пленок BFMO, обладающих требуемыми термоэлектрическими и магнитными свойствами, связан со значительными сложностями. Эти трудности обусловлены необходимостью точного подбора параметров процесса напыления, включая температуру подложки (T_n), скорость формирования слоя (ν_n), а также режимов последующего отжига в среде с регулируемым парциальным давлением кислорода. Отсутствие методик, обеспечивающих формирование высокоупорядоченной сверхструктуры в таких пленках, остается нерешенной проблемой, что существенно ограничивает возможности их практического использования.

Данное исследование направлено на создание высококачественных однофазных пленок BFMO с совершенной структурой и сверхструктурным упорядочением катионов Fe и Mo. Анализ магнитных и термоэлектрических характеристик данных пленок позволит выявить влияние режимов синтеза на магнитное разупорядочение и контролировать спиновое состояние катионов Fe и Mo.

Экспериментальная часть

Формирование пленок $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ толщиной ~1 мкм осуществлялось ионно-лучевым методом на вакуумной установке Z-400 фирмы "Leybold-Heraeus", оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного насоса. Исходная мишень состава $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ распылялась ионами аргона с энергией 1800 – 2400 эВ при токе 30 мА на поликоровую подложку (Al_2O_3), выбор которой обусловлен несколькими факторами: его высокой адгезионной способностью и химической инертностью к соединению.

Фазовый состав пленок определялся методом XRD с использованием для анализа базы данных "ICSD-PDF2" (Release 2000), программ "POWDERCELL" и "FULLPROF". Степень сверхструктурного упорядочения *P* катионов железа и молибдена определялась с помощью уравнения $P = (2 \cdot SOF - 1) – 100\%$, где SOF – коэффициент занятости места. Эту информацию мы получили путем моделирования XRD картины $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ с помощью Powder Cell, в то время как антисайтовый беспорядок (ASD) изменялся от 0 (полный порядок) до 50% (полностью случайная заселенность Fe-Mo).

Магнитные характеристики образцов изучались на универсальной установке фирмы “Cryogenic Limited“ в температурном диапазоне 4,2 – 300 K в постоянном магнитном поле до 8 Тл. Температурные зависимости намагниченности пленок $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ измерялись в следующих режимах: предварительного охлаждения до температуры 4,2 K в магнитном поле B = 0,01 Тл (режим *FC* – “field cooling“) и без поля (режим *ZFC* – “zero-field cooling“) с последующим нагревом до комнатной температуры в магнитном поле $\boldsymbol{B}$ = 0,01 Тл. Измерения электрических характеристик проводились по 4-х электродной методике в режиме заданного постоянного тока с коммутацией направлений электрического и магнитного полей. Коэффициент Зеебека α измерялся методом контролируемого температурного градиента с помощью термопар К-типа [4].

Результаты и обсуждение

Пленки $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$, синтезированные в Ar при температурах подложки 300 – 713 K и скоростях осаждения 15-20 нм/мин, аморфны и обладают зеркальной черной поверхностью. Кристаллизация и фазовая неоднородность образцов наблюдаются при повышении температуры до 923 K. Анализ XRD (рис. 1) выявил зависимость фазового состава от скорости напыления: при 20 и 17 нм/мин (рис. 1а, б) в пленках присутствует 26 – 37% фазы $BaMoO_4$ (расчеты Ритвельда, PowderCell). Снижение скорости напыления до 7 нм/мин (BFMO-1) устраняет фазу $BaMoO_4$, формируя плотные пленки с отсутствием катионного упорядочения ($P \approx 0$, $n=[Fe_{Mo}]+[Mo_{Fe}] \approx 0,5$).

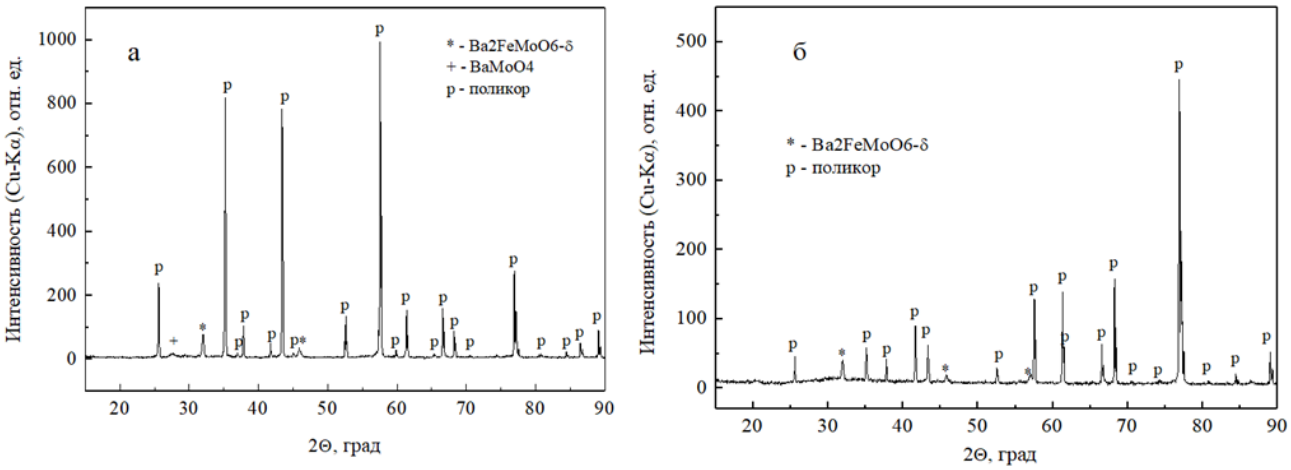


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы пленки $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$, полученной при T_n = 923 К, ν_n = 7 нм/мин (а) и дополнительно отожженной при 1173К в течение 1 часа в потоке газовой смеси 5%H_2/Ar

Для снижения концентрации антиструктурных дефектов в пленках BFMO-1 был применен отжиг в атмосфере 5%H_2/Ar при T=1173 К в течение 1 ч. Экспериментально установлено, что эти условия оптимальны для формирования однофазных пленок BFMO (рис. 1б) со сверхструктурным упорядочением катионов Fe и Mo (*P*=72%). Полученные пленки, обозначенные как BFMO-2, демонстрируют улучшенную структурную однородность и сниженную дефектность.

Экспериментальные значения намагниченности BFMO-1 (0,65 $\mu_Б$/ф.е.) и BFMO-2 (1,18 $\mu_Б$/ф.е.) значительно ниже теоретического уровня (4 $\mu_Б$/ф.е.) из-за структурных дефектов и нарушения катионного порядка. В BFMO-1 высокая концентрация антиструктурных дефектов $[Fe_{Mo}]/[Mo_{Fe}]$ приводит к перераспределению электронной плотности, переходу части Fe^{3+} в Fe^{2+} с промежуточным спином и образованию антиферромагнитных кластеров Fe^{2+}–O^{2-}–Fe^{2+}. В BFMO-2 меньше дефектов, что улучшает ферримагнитные свойства, но не достигает идеального упорядочения, характерного для структуры без дефектов с длинноцепочечным порядком Fe^{3+}–O^{2-}–Mo^{5+}.

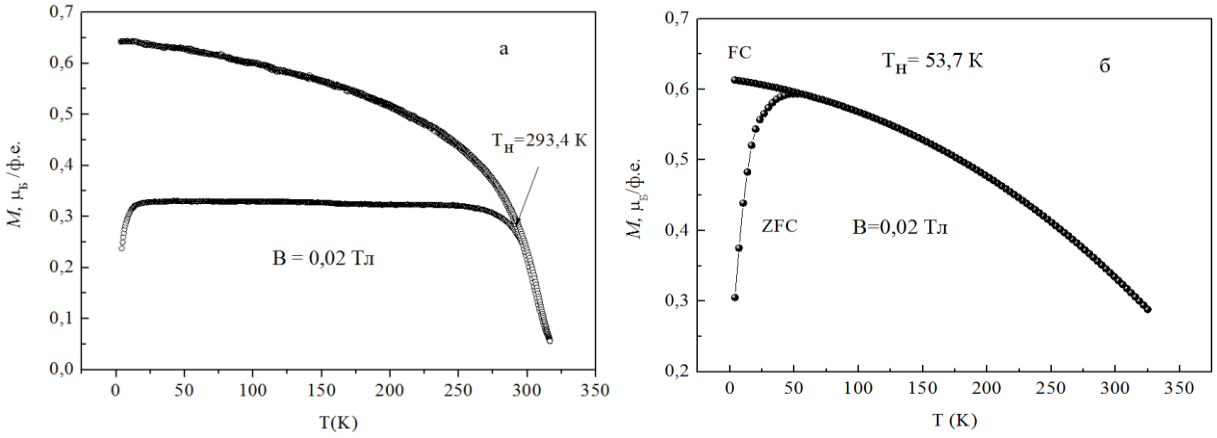


Рисунок 2. Температурные зависимости намагниченности пленок BFMO-1 (0,67 $\mu_Б$/ф.е.) (а) и BFMO-2 (1,18 $\mu_Б$/ф.е.) (б), выполненные в *ZFC* и *FC* режимах

Бóльшая однородность магнитной структуры пленок BFMO-2 по сравнению с BFMO-1 подтверждается различием в расхождении температур намагниченности M_{ZFC}(T) и M_{FC}(T) ($T_н$ = 293,4 К и $T_н$=53,7 К, для пленок BFMO-1 и BFMO-2, соответственно), где $T_н$ - температура необратимости. Резкий рост намагниченности на *ZFC*-зависимостях в низкотемпературной

области указывает на присутствие магнитных областей с низкой коэрцитивной силой (H_c). Такие области, вероятно, соответствуют нанозернам, где обменное взаимодействие стабилизирует однородную намагниченность, формируя суперпарамагнитное состояние.

На рис. 3 показаны экспериментальные температурные зависимости коэффициента Зеебека *(α)*, удельного сопротивления *(ρ)* и фактора мощности *(W)*, для образца BFMO-2. Образец демонстрирует сравнительно низкое значение удельного сопротивления во всём измеряемом температурном интервале. Сопротивление растёт с увеличением температуры, что свидетельствует о высоком уровне легирования. Следует отметить, что значение *W* увеличивается с ростом температуры и не выходит на насыщение, что позволяет рассматривать применение материала в высокотемпературной области. Предполагается, что вариация состава и уровня легирования образцов позволит повысить термоэлектрические характеристики образца BFMO-2.

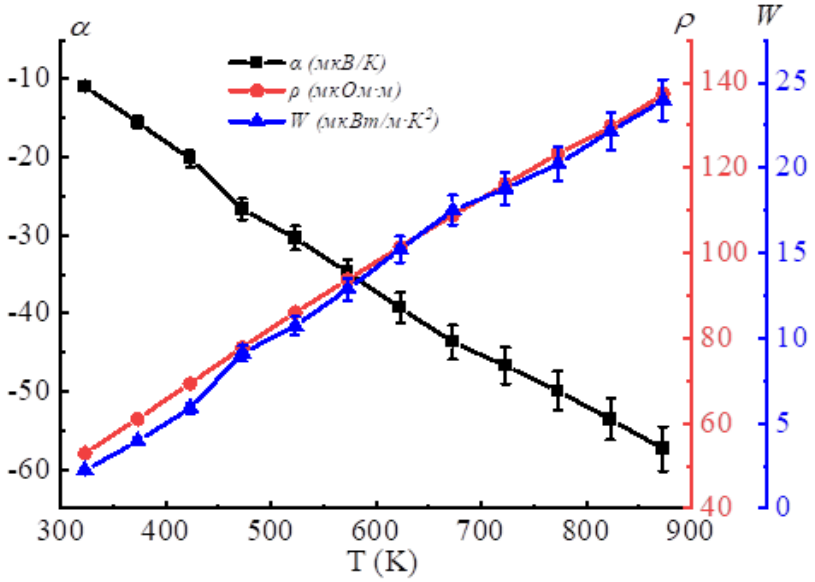


Рисунок 3. Температурные зависимости коэффициентов *α*, *ρ* и *W* для образца BFMO-2

Заключение

В данной работе исследовались пленки $Ba_2FeMoO_{6-\delta}$ (BFMO), полученные ионно-лучевым методом, без термообработки (BFMO-1) и с отжигом в смеси аргона с водородом (BFMO-2). Рост намагниченности образцов на температурных зависимостях в режиме *ZFC* в низкотемпературной области указывает на присутствие магнитных областей с низкой коэрцитивной силой. Результаты исследований температурных зависимостей термоэлектрических характеристик образца BFMO-2 позволяют предположить, что вариация состава и уровня легирования позволит улучшить данные характеристики.

Список использованных источников:

[1] K.-I. Kobayashi [и др.] Nature 395 (1998) 677 – 680.
[2] V.Pandey [и др.] J. Magn. Magn. Materials 321 (2009) 2239-2244.
[3] A.P.Douvalis [и др.] J. Appl. Physics 93 (2003) 8071-8073.
[4] M.V. Dorokhin [et al.] Nanoscale Microscale Thermophys. eng. 27 2 (2023) 125-134.

Поверхностные эффекты электронно-пучковой обработки металлических материалов на воздухе

Г. В. Макаревич*

ГНУ НАН РБ «ОИЭЯИ-Сосны», а/я 119, 220109 г. Минск, Беларусь

**e-mail: makarevich.g@gmail.com*

Аннотация

Рассмотрен эксперимент по высокотемпературному окислению вольфрамовой проволоки на воздухе под облучением ускоренными электронами. Описан эффект аномального увеличения тока через образец и остановки процесса окисления. Высказаны гипотезы о механизмах эффекта, которые соотнесены с другими явлениями, сопровождающими электронно-пучковую обработку различных материалов на воздухе.

Ключевые слова: электронный ускоритель, вольфрам, высокотемпературное окисление, аномальная проводимость, диссипативная структура.

Введение

Электронно-пучковая обработка (ЭПО) за последние тридцать лет получила широкое распространение и инициировала целый спектр научных исследований направленных на понимание физических процессов сопровождающих облучение ускоренными электронами металлических поверхностей. Взаимодействие между ускоренными электронами и материалом мишени, как правило, сопровождается нагревом, плавлением, испарением, структурно-фазовыми превращениями материала, сглаживанием поверхности и «залечиванием» микротрещин [1-3]. Однако, на данный момент отсутствует общая физическая модель, которая могла бы полностью охватить взаимодействие электронного пучка с твердым телом в зависимости от параметров излучения и свойств облучаемого материала. Практически нет работ по влиянию газовой среды при облучении металлов в атмосфере.

За прошедшие тридцать лет у автора накопились сведения по рассматриваемой теме, о которых не упоминалось в научных публикациях (некоторые можно отнести к разряду частных сообщений, которые требуют экспериментальной проверки), но они могут послужить отправной точкой к углубленным исследованиям физических процессов сопровождающих ЭПО на воздухе.

Исследования проводились в Днепропетровске на ускорителе электронов ЭЛВ-4 (диапазон энергий 1,0-1,5 МэВ; мощность в пучке 50 кВт; максимальный ток 40 мА) оборудованном устройством для вывода электронного пучка в атмосферу через систему отверстий в диафрагмах. Размер пучка на выходе составляет величину не более 2мм. Вакуум в ускорительной трубке обеспечивается системой дифференциальной откачки. Методом гарнисажной плавки из исходной хромовой шихты получен слиток хрома в атмосфере при температуре выше 2000°С, содержащий меньше примесей, чем исходная шихта. Там же, после наплавки пучком твердосплавной пластины на головку токарного резца не смогли отрезать фрезой державку из Ст 3, которая была зажата в машинных тисках и воздействию непосредственно электронного пучка не подвергалась. То есть произошло упрочнения поверхности, что похоже на химико-термическую обработку стали на воздухе при относительно невысокой температуре.

При посещении автором ИЯФ СО РАН им. Г.И. Будкера разработчики ускорителя ИЛУ-6 (1.2-2.5 МэВ, 20 кВт, 17 мА) поделились результатами эксперимента: алюминий,

расплавленный электронным пучком, растекается по подложке из углеродистой стали и, после остывания, образует биметалл с высокой адгезией между слоями. Это при том, что алюминирование - сложный процесс из-за высокого сродства алюминия к кислороду. У автора был кратковременный доступ к ускорителю УЭЛВ-10-10 (установленные параметры: 3-10 МэВ, 10 кВт, 1 мА) на котором в 1994 году был проведен эксперимент по высокотемпературному окислению вольфрама на воздухе под пучком электронов с целью: сравнить кинетику процесса с облучением и без него.

Эксперимент и обсуждение результатов.

Изучалось поведение образцов из вольфрамовой проволоки нагреваемых прямым пропусканием через них постоянного электрического тока. Эксперименты проводили как под облучением, так и без него. Реальные параметры работы ускорителя составляли: энергия электронов до 7МэВ; ток ускорителя 620 – 640 мкА. Принципиальная схема проведения эксперимента представлена на рисунке 1.

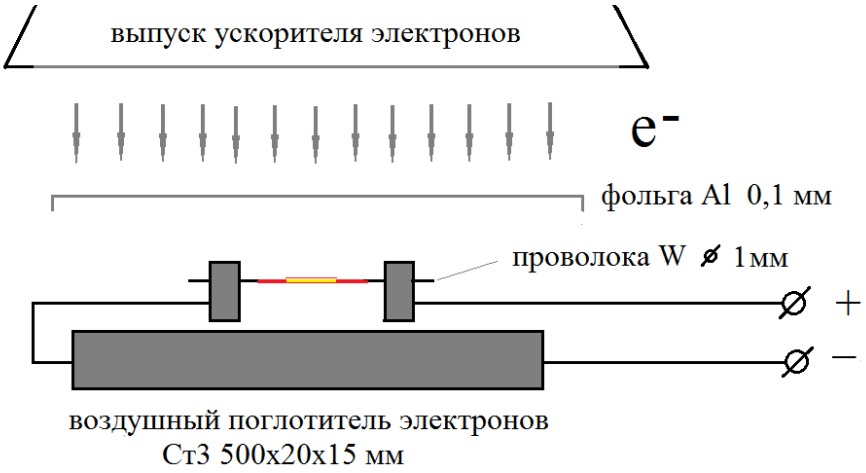


Рисунок 1. Схема проведения эксперимента

Образцы из вольфрамовой проволоки диаметром 1 мм фиксировали в зажимах, расстояние между которыми составляло 100 мм. Зажимы включались в электрическую цепь, состоящую из силовой обмотки (со средней точкой) трансформатора, двухполупериодного выпрямителя и воздушного поглотителя электронов, подключенного к отрицательному выводу выпрямителя. Сила тока в цепи образца косвенно контролировалась через трансформатор тока, установленный между силовым трансформатором и выпрямителем. Сигнал от него передавался на пультовую, где через выпрямитель и делитель фиксировался самописцем типа КСП-4, отградуированным по амперметру. Типичные зависимости силы тока от времени эксперимента представлены на рисунке 2. При неизменном входном напряжении на трансформаторе, по силе тока, обратно пропорциональной усредненному живому сечению проволоки, судили о кинетике окисления вольфрама. Время эксперимента отсчитывалось от момента подачи напряжения на образец. В одном эксперименте с облучением произошло резкое увеличение тока (без изменения напряжения на входе в трансформатор), вплоть до выхода стрелки самописца за пределы шкалы. Этот момент отражен на рисунке 3. Масштаб диаграммы был увеличен в два раза (выделенная область х2). После определенных колебаний ток установился в области 240 ампер.

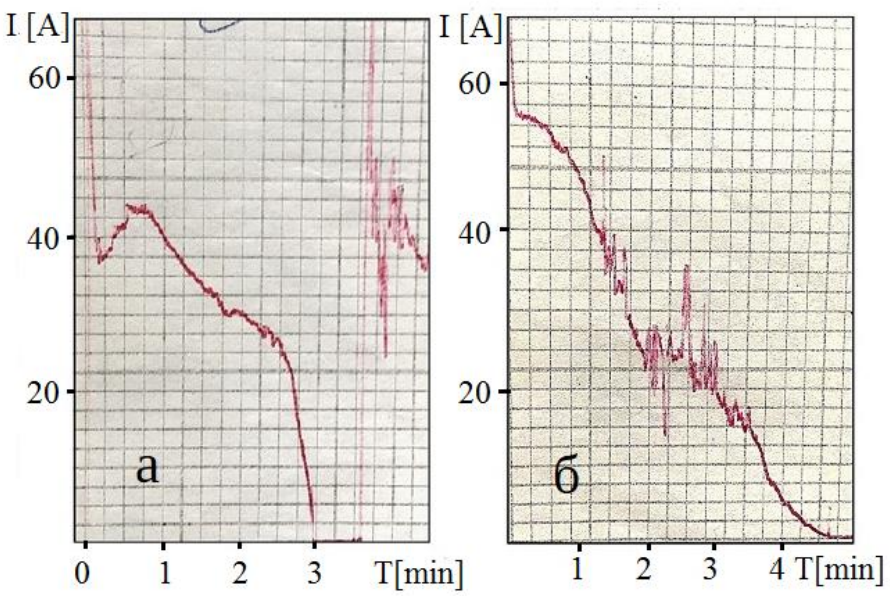


Рисунок 2. Характерные зависимости силы тока от времени эксперимента: а) без облучения; б) с облучением

В точке, указанной красной стрелкой, ускоритель выключили. Ток резко снизился, и процесс завершился подобно варианту без облучения (сравните с рисунком 1а). Время доступа к ускорителю было ограничено (одна смена) и повторить эффект не удалось.

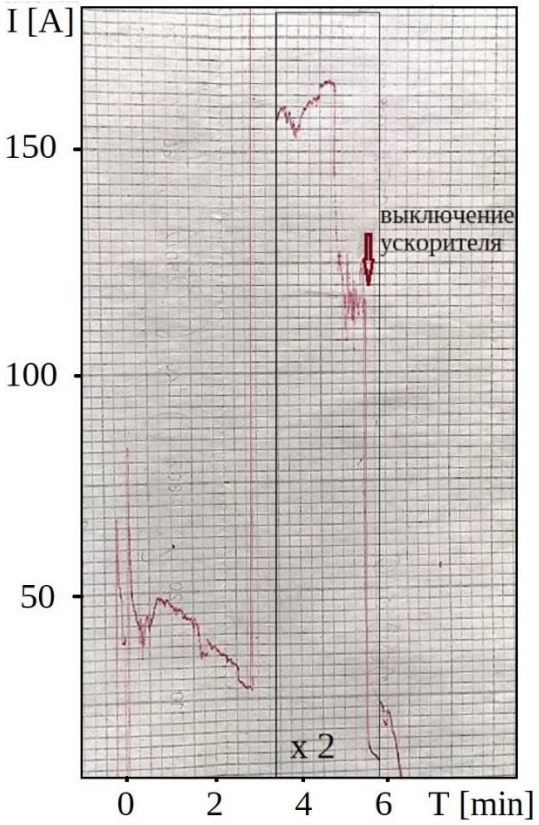


Рисунок 3. Резкое увеличение тока на диаграмме «сила тока от времени эксперимента»

В 1996 году в журнале «Письма в ЖЭТФ» была опубликована статья: Г. А. Марков и др. «Об аномальной высокой проводимости деформированных металлов при повышенных температурах». После деформации волочением до 98% вытяжки, вольфрамовая проволока диаметром 76 мкм в среде аргона показала резкое снижение сопротивления при плотности

тока 10^9 А/м^2 и температуре около 3000 К [4]. Это дает основание полагать, что наш эффект не является случайным, а представляет собой пока не понятное физическое явление.

Можно предположить, что «не окисление» расплавленных хрома и алюминия это следствие электронного «облака» локализованного на границе расплав - воздух. Такое возможно и на границе компактного металла, где восстанавливаются окислы и, таким образом, снимаются барьеры проникновения газов вглубь материала. Это объясняло бы эффект с державкой резца, получившей химико-термическое упрочнение при относительно низких температурах. Автор предполагает, что и в его эксперименте на процесс влияет дополнительный заряд привносимый электронами, термализованными в силовом контуре, в основном, в воздушном поглотителе. Учитывая рассеивание электронов на титановой фольге выпуска ускорителя, на защитной алюминиевой фольге (рисунок 1) и малую апертуру поглотителя, в контур инжектируется не более 300 мкА. В высоко ионизированной среде заряд, стекающий в окружающее пространство, не способен ингибировать окислительные процессы, и только при включении механизма аномальной проводимости окисление прекращается вплоть до момента отключения ускорителя.

Заключение

Описаны явления характерные для ЭПО на воздухе, а так же эффект аномального увеличения тока через вольфрамовую проволоку и приостановка процесса окисления. Наблюдаемый эффект автор связывает с образованием динамической (диссипативной) структуры в соответствие с принципом минимизации производства энтропии в необратимых стационарных процессах [5]. Привносимый электронами заряд при достижении критической величины плотности тока (возрастающей при уменьшении живого сечения) приводит систему в область бифуркаций. На экспериментальной кривой (рисунок 2 б) этому состоянию соответствует участок сингулярности, из которого система может продолжить двигаться как на этом рисунке, а может как на рисунке 3. На выбор пути влияет много случайных и не контролируемых факторов. Образованию новой структуры, предположительно, способствуют локальные флуктуационные изменения концентрации электронов, которые ведут к неустойчивости существующей кристаллической решетки и, как следствие, к снижению энергии активации диффузии (самодиффузии). Снижение энергии активации может интенсифицировать диффузионные процессы, которые на металлах приводят к псевдоожижению поверхностных слоев (сглаживание поверхности), облегчают пластическую деформацию за счет снятия стопоров дислокаций или в десятки раз сокращают время спекания ферритов [6].

Список использованных источников:

[1] Д. В. Комаров [и др.] Ползуновский вестник. 4 (2021) 129–139.
[2] Д. В. Комаров [и др.] Ползуновский вестник. 3 (2022) 204–215.
[3] Yu. F. Ivanov [и др.] Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 64(2) (2021) 129–134.
[4] Г. А. Марков [и др.] Письма в ЖЭТФ. 22(16) (1996) 77-80.
[5] И. Р. Пригожин. От существующего к возникающему. Наука (1985) 327.
[6] А.М. Притулов [и др.] Изв. СО РАН СССР, сер. хим.наук. 5 (1990) 116.

Анализ проникновения атомов W, C, O в Si при формировании пленки катодным вакуумным распылением

О. М. Михалкович[1]*, С. М. Барайшук[2]

[1] *Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, ул. Советская, 18, 220050 г. Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный аграрный технический университет, пр. Независимости, 99, 220023 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *phyzbober@tut.by*

Аннотация. Проведены исследования проникновения атомов W, C, O, входящих в состав пленок сформированных, методом катодного распыления W в условиях ионного ассистирования на Si. Ускоряющий потенциал ассистирующих ионов W составлял 7, 15 и 20 кВ, время экспонирования 1 час. Использовался метод Резерфордовского обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1,45 МэВ (ΔE=15 кэВ) и геометрией рассеяния $\theta_1=0^o$, $\theta_2=70^o$, $\theta_3=110^o$, и компьютерное моделирование экспериментальных спектров РОР по программе RUMP. В работе обсуждается обнаруженная неоднозначная зависимость глубины проникновения атомов W, C и O в Si при увеличении ускоряющего потенциала ассистирующих ионов.

Ключевые слова: тонкие пленки; композиционный состав; катодное распыление; ионное ассистирование.

Введение

Осаждение тонких пленок методом катодно-вакуумного распыления при ассистировании ионами распыляемого катода [1] относится к перспективным способам. При использовании переходных металлов на Si формируются силициды этих металлов, что позволяет его использовать для получения таких соединений без термически нагруженных процессов [2]. WSi_2 хорошо работает в качестве стойких к окислению покрытий. Подобно $MoSi_2$, высокая излучательная способность дисилицида вольфрама делает этот материал привлекательным для высокотемпературного радиационного охлаждения для тепловых экранов.

Экспериментальная часть

Осаждение вольфрамовых тонких пленок на кремний в условиях ассистирования ускоренными ионами W^+ проводили при ускоряющем напряжении U = 7, 15 и 20 кВ и потоке ионов $2\cdot10^{17}$ $W^+/см^2$. Отношение ионизированной фракции к нейтральной составляло 0,09. В рабочей камере поддерживался вакуум ~10^{-2} Па. Время экспонирования составляло 1 час. Элементный послойный анализ конструкций пленка/кремний выполняли, используя резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионов гелия He^+ с E_0 = 1.45 МэВ и геометрией рассеяния $\theta_1=0^o$, $\theta_2=70^o$, $\theta=110^o$, где θ_1, θ_2, и θ - углы влета, вылета и рассеяния соответственно, и компьютерное моделирование экспериментальных спектров РОР по программе RUMP.

Результаты и обсуждение

Спектры РОР от исходного Si и модифицированного осаждением W пленки, при ускоряющем потенциале ассистирующих ионов в 7, 15 и 20 кВ, представлены на рисунке 1.

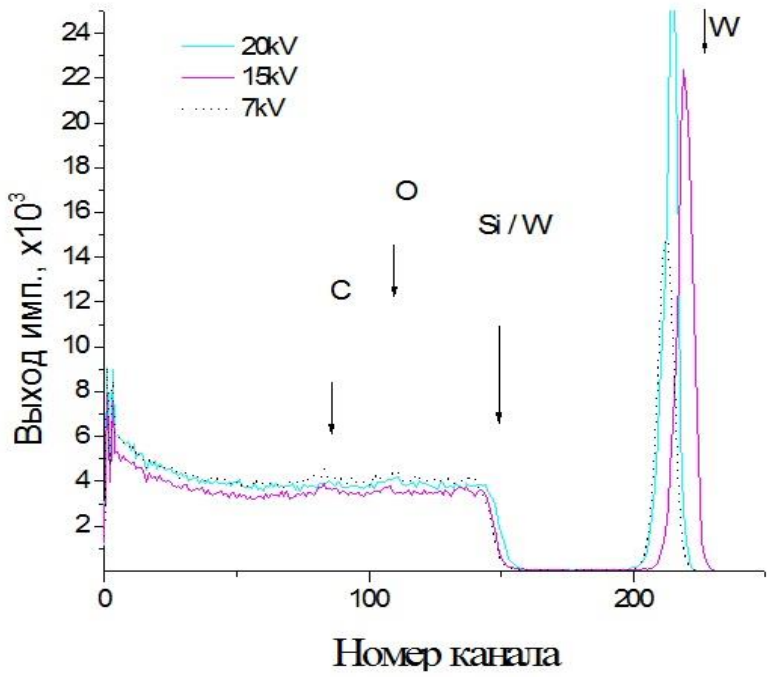


Рисунок 1. Спектры ОР ионов гелия с E_0=1.45 МэВ от исходного Si и модифицированного ионно-ассистированным осаждением W пленки при Uacc=7, 15 и 20 kB

На спектре РОР ионов гелия от структуры W пленка/Si сигнал, имеющийся в области 207 – 225 каналов подтверждает наличие W в осаждаемой на Si плёнке толщиной 150-170 нм. Сигналы от вольфрама на спектрах РОР умшленно смещены относительно друг друга для большей наглядности. Увеличение сигнала выхода в области 80 и 105 каналов свидетельствует о присутствии в осажденных на Si пленок атомов C и O. В области 148-152 каналов формируется ступенька. Её появление отражает тот факт, что в состав пленки, осаждаемой на поверхность Si образца входят также и атомы кремния продиффундировавшие на поверхность в результате встречной диффузии стимулированной ионным ассистированием. Результаты послойного анализа состава структуры W пленка/кремний представлены на рис 2.

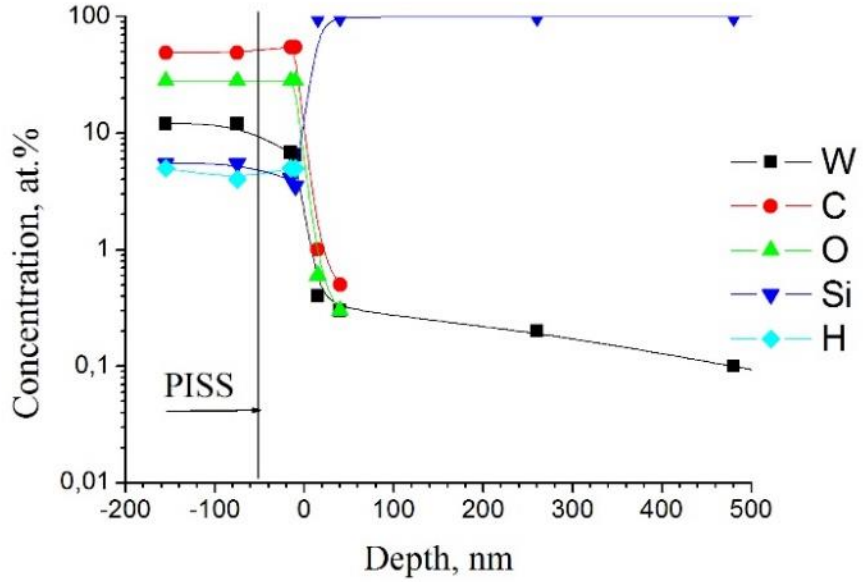


Рисунок 2. Распределение элементов по глубине в структуре W пленка/кремний при Uacc=7 kB

Распределение элементов в массиве пленки практически равномерное. Концентрация атомов W, Si, C, O, H в пленке составляет в среднем 12, 6, 48, 29, 5 ат.% соответственно. W в кремнии идентифицируется на глубине в 400-500 нм с концентрацией 0.05 ат.%, для ускоряющего потенциала в 7 кВ. Атомы C и O проникают в Si на сравнительно малую глубину в 40 нм с концентрацией 0.5 и 0.2 ат.% соответственно. Наличие кремния в пленке с концентрацией порядка 6 ат. % свидетельствует о его диффузии в пленку в составе силицида, в то время как, C,O,H идентифицируются из гидроксильной группы вакуумного масла.

С увеличение потенциала ассистирующих ионов, также увеличивается и глубина проникновения атомов вольфрама и его концентрация на сопоставимой глубине, с 12 ат.% до 29 ат.% на поверхности пленки. Также увеличивается и концентрация продиффундировавших атомов кремния на поверхность пленки с 6.5 ат.% до 9 ат.%. В свою очередь концентрация атомов C и O в пленке уменьшается с 48 ат.% до 41 ат.% и с 29 ат.% до 13 ат.% соответственно.

Вероятно, такое поведение компонентов пленки связано с перераспределение части энергии выделяемой в каскадах атомных столкновений с образования оксидов и карбидов металла на силицидообразование.

Заключение

Результаты позволяют предположить формирование WSi_2.Осаждение пленок W на Si методом катодно-вакуумного распыления при ионном стимулировании является способом образования силицида вольфрама представляющего ценность для микроэлектромеханических систем.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211394 и № ГР 20211250.

Список использованных источников:

[1] И. С. Ташлыков, И. М. Белый. Способ нанесения покрытий : пат. BY 2324. Опубл. 30.09.1998.

[2] O. G. Bobrovich [и др.] Inorganic Materials: Applied Research 6(3) (2015) 229–233.

Технология газопламенного синтеза как способ получения кварцевого стекла с высокими оптическими свойствами

Н. С. Магонь[1]*, Д. В. Нестерович[1], В. В. Писарев[1], С. Ю. Шимченко[1], Д. Н. Янушевич[1], С. В. Злоцкий[2], О. В. Королик[2], В. В. Углов[2], О. Г. Пенязьков[1]

[1]*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Беларусь,*

* e-mail: *nsmahon@hmti.ac.by*

Аннотация

В Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси ведутся исследования по разработке технологических основ синтеза высокочистого кварцевого стекла методом высокотемпературного газопламенного осаждения микрочастиц диоксида кремния, формирующихся при разложении кремнийсодержащей органики в пламени метана с кислородом. В статье приводятся результаты исследования оптических и структурных свойств полученного в Институте стекла в сравнении со свойствами стекол-аналогов Corning 7980.

Ключевые слова: газопламенное осаждение, оптические стекла, высокочистые кварцевые стекла, диоксид кремния, структура стекла.

Введение

Высокочистое кварцевое стекло (ВКС) представляет собой аморфный диоксид кремния, чистотой более 99,9%, который сочетает в себе такие свойства, как высокий коэффициент пропускания в ультрафиолетовой области (УФ), оптическую однородность, низкий коэффициент теплового расширения, обладает высокими термической и химической стойкостями. Это обеспечивает его широкое использование в различных областях науки и техники, в частности, в микроэлектронике, поскольку обеспечивает необходимое разрешение, высокую точность и качество микроструктур, создаваемых с помощью метода фотолитографии [1, 2].

Высокочистое кварцевое стекло изготавливается методом высокотемпературного газопламенного осаждения микрочастиц диоксида кремния в высокотемпературных печах, в своде которых установлены многоканальные горелочные устройства, в которые вводятся кремнийсодержащая органика, горючий газ и окислитель [3, 4]. В Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси были разработаны технологические основы процесса изготовления ВКС данным методом, для реализации которого и проведения стендовых исследований, была сконструирована и изготовлена лабораторная установка, фотография рабочей камеры которой представлена на рисунке 1.

Для оценки качества получаемых в Институте стекол были исследованы их оптические и структурные свойства. Кварцевое стекло представляет собой аморфный материал и поэтому в нем присутствует только ближний и средний порядок [5], которые можно исследовать доступными методами, чтобы получить представление об изучаемой структуре. Структурной единицей аморфного диоксида кремния являются тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, которые связываются между собой через атомы кислорода. Параметры двух ближайших тетраэдров относятся к характеристикам ближнего порядка. Средний порядок отражают параметры силикатной сетки, которая преимущественно представлена 6-членными кольцами, состоящими из 6 тетраэдров, но также встречаются кольца и других размеров, которые могут оказывать влияние на

физические свойства стекла. Так, 4– и 3–членные кольца, которые можно идентифицировать с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) как дефекты структуры D1 и D2, в большой концентрации приводят к поглощению в УФ области, а также влияют на другие физические свойства, например, на плотность и хрупкость стекол [6, 7]. Оценить параметры ближнего порядка можно с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), поскольку положение первого максимума аморфного гало обратно пропорционально среднему значению радиуса первой координационной сферы R_1 (среднему расстоянию между атомами Si и O) [8].

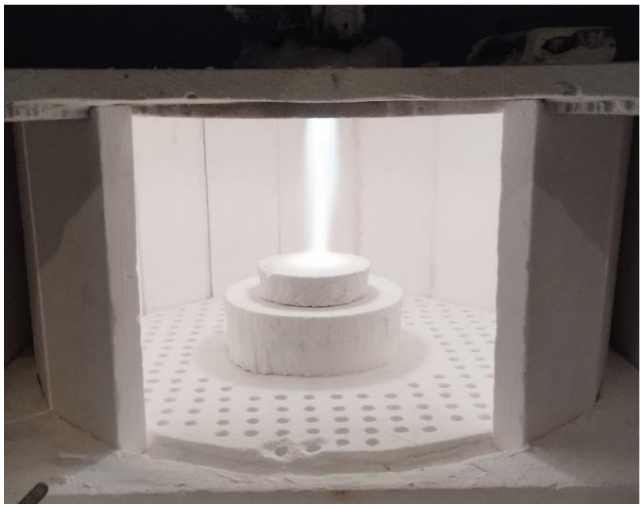


Рисунок 1. Фото рабочей камеры лабораторной установки

Экспериментальная часть

Слиток высокочистого кварцевого стекла был получен при разложении октаметилтетрациклосилоксана $[(CH_3)_2SiO]_4$ в пламени метана CH_4 с кислородом O_2 в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси методом высокотемпературного газопламенного осаждения микрочастиц диоксида кремния SiO_2. Затем, из центральной части полученного слитка стекла был вырезана и отполирована до прозрачности заготовка диаметром 12 мм и толщиной 9 мм (Образец «Институт») для исследования структурных и оптических свойств. Известно, что на свойства образцов может оказывать влияние качество полировки поверхности [6]. В связи с отсутствием данных о качестве поверхности образца полученного стекла, в качестве стекол сравнения были взяты несколько различных стекол фирмы Corning марки 7980 (стандарты 1-3), для более объективного сравнения свойств. Данные стекла изготавливаются таким же методом. Стоит отметить, что стандарт 1 отличается от стандарта 2 тем, что для второго была целенаправлена осуществлена оптическая полировка поверхности, а стандарт 3 выступал образцом-свидетелем для оценки качеств других стекол при изготовлении объективов фотолитографического оборудования.

Спектры пропускания ВКС в области 200-450 нм были измерены на спектрофотометре PB2201 (Solar), погрешность измерения составила 1% от измеренного значения. Спектры КРС были получены с помощью спектрально-аналитического комплекса NanoFinderHE (Lotis-TII): длина волны возбуждающего излучения составила 473 нм, мощность излучения – 2400 мкВт. Излучение лазера фокусировалось на поверхности образца объективом 50х (числовая апертура 0,8), что определяло размер области возбуждения (0,7–0,8 мкм в диаметре). Обратнорассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 600 мм$^{-1}$, при этом спектральная калибровка осуществлялась по линиям встроенной газоразрядной лампы, что позволяло получать спектральное разрешение не хуже 3 см$^{-1}$. Время накопления сигнала составляло 30 секунд. В качестве фотоприемника использовалась глубокоохлаждаемая

кремниевая CCD-матрица. Погрешность в определении интенсивности сигнала КРС была оценена отдельно по результатам нескольких измерений в одной позиции и составила около 2%. Данный метод исследования позволяет получить информацию о структуре стекла с поверхностных слоев образца (несколько единиц мкм), поэтому измерения были проведены с двух сторон и затем усреднены. Дифрактограммы получены с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV в геометрии параллельного пучка, с использованием излучения CuK_α с длиной волны 0,15418 нм. Погрешность определения положения составила $\pm$0,01 градус. Глубина проникновения составила несколько единиц мм.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 приведены спектры пропускания исследуемых стекол в УФ области, без учета отражения, с указанными значениями коэффициента пропускания на длине волны 248 нм, соответствующей основной моде генерации KrF лазера, применяемого в фотолитографическом оборудовании. Коэффициент пропускания образца, полученного в Институте, составляет 94,3 %/см, что является выше, чем у стандартов 1 и 2, и сопоставим по значению для стандарта 3 – 94,2 %/см.

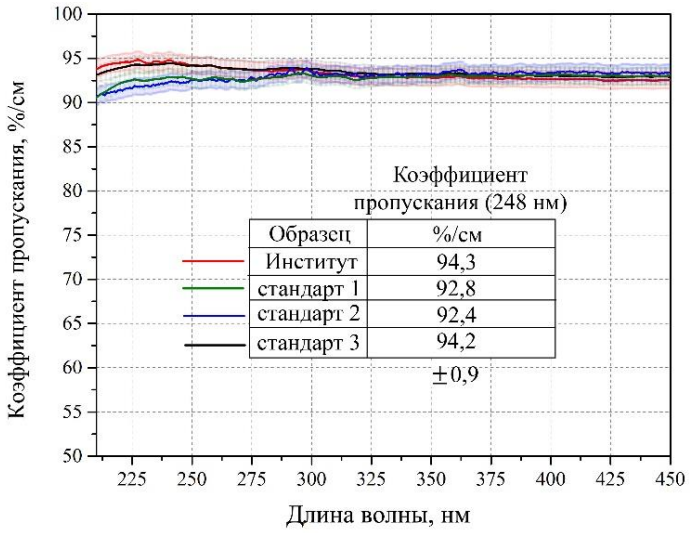


Рисунок 2. Спектры пропускания исследуемых стекол

Результаты исследования структурных свойств представлены на рисунке 3. Спектры КРС исследуемых стекол, а также интенсивности линий ~490 см$^{-1}$ и ~600 см$^{-1}$, соответствующих дефектам D1 и D2, приведены на рисунке 3(а). Полученные спектры соответствуют литературным данным [7, 9]. Согласно, например, источнику [6], интенсивность данных полос пропорциональна количеству четырех- и трехчленных колец в исследуемом объеме стекла. Значения интенсивностей D1 и D2 синтезированного образца совпадают с интенсивностью данных полос стандарта 1 в пределах погрешности измерения и немного превышают интенсивности D1 и D2 стандарта 2, что может быть связано с оптической полировкой поверхности стекла стандарта 2.

Дифрактограммы исследуемых стекол представлены типичными аморфными гало [10] и изображены на рисунке 3(б), с указанием положения максимумов гало. Исходя из положения максимумов, с учетом погрешности, можно заключить, что средние значения радиусов первой координационной сферы R_1 в синтезированном образце и образцах сравнения близки друг к другу, что отражает схожесть их близкого порядка.

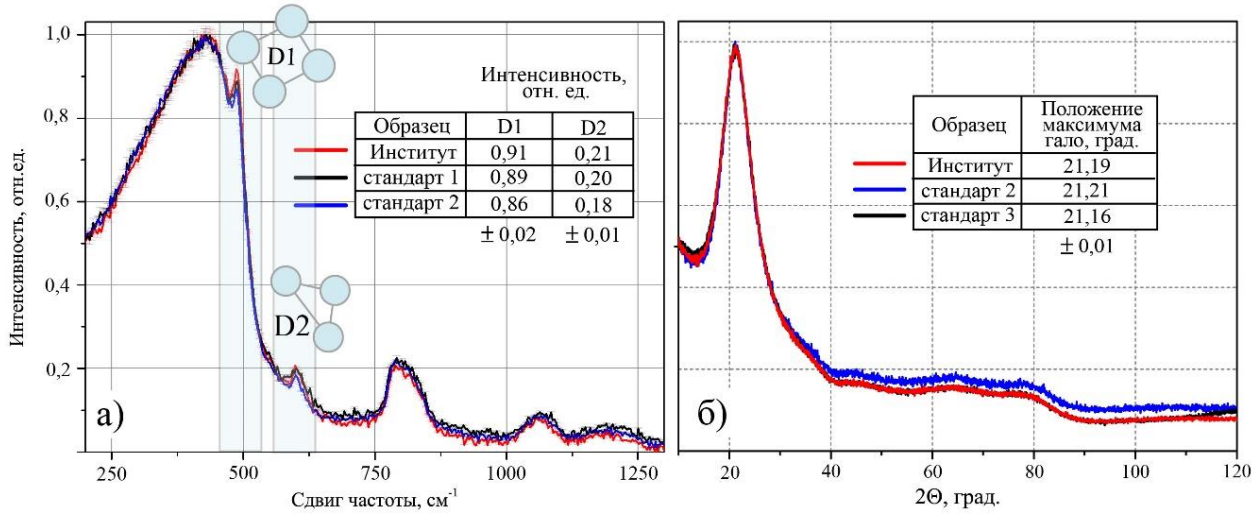


Рисунок 3. Спектры КРС (а) и дифрактограммы (б) исследуемых стекол

Заключение

Представленные в работе результаты исследования структурных и оптических свойств высокочистых кварцевых стекол позволяют заключить, что стекло, полученное в Институте по технологии газопламенного синтеза, не уступает стеклам фирмы Corning марки 7980 по измеренным параметрам. Это следует из близости коэффициентов пропускания в УФ области, концентраций трех- и четырехчленных колец, исходя из интенсивностей полос D1 и D2 в спектрах КРС, и средних значений радиуса первой координационной сферы, а незначительные отличия могут быть связаны с качеством полировки поверхности.

Благодарность (финансирование)

Работа была выполнена в рамках ГПНИ «Энергетические и ядерные процессы и технологии», подпрограмма 1.2 «Энергетические процессы и технологии» (задание ЭП-2.33).

Список использованных источников:

[1] В.И. Арбузов. Основы радиационного оптического материаловедения. НИУ ИТМО (2008) 284.
[2] Q. Chen [и др.] Laser Part. Beams 2021 (2021) 1–6.
[3] L.J. Ball [et al.] Burners for producing boules of fused silica glass: Patent WO 00/17115. Corning Inc. (2000).
[4] J. L. Blackwell [et al.] Method for forming silica by combustion of liquid reactants using oxygen: Patent WO 99/06331. Corning Inc. (1999).
[5] А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Высш. школа (1980) 328.
[6] Q. Mu [et al.] Appl. Surf. Sci. 645 (2024) 158830.
[7] F.L. Galeener. Solid State Commun. 4(7) (1982) 1037–1040.
[8] Y. Huang. Ceram. Int. 45 (2019) 10740–10745.
[9] K. Mishchik. Ultrafast laser-induced modification of optical glasses: a spectroscopy insight into the microscopic mechanisms. UJM (2012) 185.
[10] M. I. Ojovan [et al.] J. Phys. Chem. B 124 (2020) 3186–3194.

Кремниевый материал для оснований ГИМС из отходов микроэлектронного производства

А. А. Шевченок*, М. В. Королевич, В. М. Андрианов

УО «Белорусский государственный аграрный технический университет», пр. Независимости, 99/1, 220023 г.Минск, Беларусь

* e-mail: *alexshev56@mail.ru*

Аннотация

Объектом исследований являлись экспериментальные образцы, сформованные и спеченные из кремниевых порошков, полученных из отходов монокристаллических пластин микроэлектронного производства. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства экспериментальных образцов, показана принципиальная возможность их использования в качестве оснований гибридных интегральных микросхем.

Ключевые слова: кремний, порошки, гибридная интегральная микросхема (ГИМС), подложка

Введение

В настоящее время в качестве подложек для гибридных интегральных микросхем (ГИМС) в основном применяются керамические материалы благодаря их хорошим изоляционным свойствам. Вместе с тем, к подложкам ГИМС, работающим в СВЧ- диапазоне, предъявляется ряд специфических требований. Идеальных материалов, обладающих полным набором необходимых свойств для изготовления подложек, не существует. В зависимости от выполняемых функций и условий работы ГИМС для подложек выбираются материалы, обладающие в большей мере необходимыми свойствами и удовлетворяющими компромиссным требованиям [1-2].

На протяжении длительного времени отходы полупроводникового монокристаллического кремния безвозвратно уходили в утилизацию. Поэтому является целесообразным переработка таких отходов в кремниевый порошок с дальнейшим использованием последнего как в различных металлургических процессах, так и в процессах создания оснований ГИМС, что и явилось целью данной работы.

Экспериментальная часть

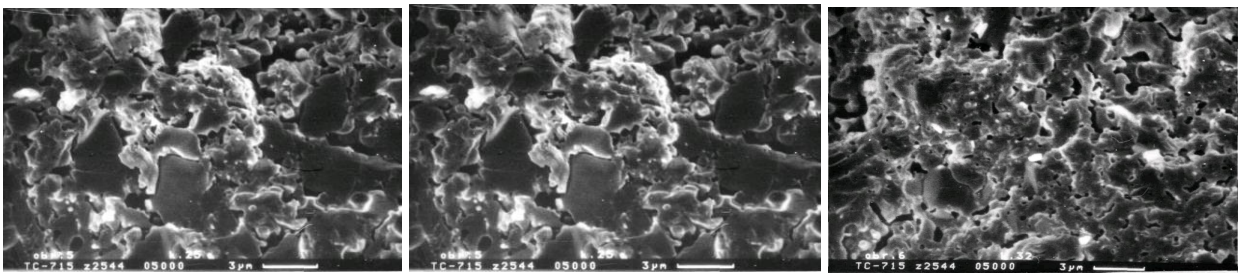
Исходное сырье представляло собой пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм толщиной 0,5 мм. Вначале проводилось предварительное измельчение с последующим отсевом осколков на сите 1 мм. Сырьем служил порошок, прошедший сито 1 мм. Для дальнейшего измельчения использовалась вихревая струйная мельница либо мельницы САНД с халцедоновыми чашами и шарами. С использованием данных сканирующей электронной микроскопии построены гистограммы распределения частиц измельченного порошка Si по размерам. Установлено, что около 80% измельченных порошков заключено в интервале от 0 до 0,5 мкм. Минимальный размер частиц – 68 нм, максимальный – до 6 мкм, средний размер частиц – 250 нм. Форма частиц – преимущественно осколочная, иногда встречались частицы сферической формы, насыпная плотность порошка – 0,44 г/см^3, удельная поверхность ~ 6,4 м^2/г.

Для улучшения прочностных свойств экспериментальных образцов использовались в качестве легирующих добавок к измельченному кремнию стекла марок 7, 52 и аэросил марки А-175, имеющие наиболее близкие КТР к кремнию. Изучены топография, размер и форма

частиц указанных легирующих добавок к измельченному кремнию. С целью равномерного распределения добавки использовалось сухое смешивания измельченного кремния и легирующих добавок (до 20 об. %) в планетарной мельнице «САНД» [2].

Исследованы закономерности формования измельченных кремниевых порошков с различными легирующими добавками в интервале давлений 100 – 700 МПа. Установлено, что традиционным статическим методом без использования связующих невозможно спрессовать указанные композиции. С использованием связующего лучше прессовались композиции со стеклом 7 и 52, их плотность возрастала с 1,4 до 1,8 г/см^3 с возрастанием давления до 700 МПа. Несколько хуже прессовались композиции с добавкой аэросила и исходный измельченный кремний со связующим (ρ менялось от 1,4 до 1,6 г/м^3). Показаны преимущества использования импульсного прессования для получения образцов без связующего с относительной плотностью до 89 % (ρ ~ 2,15 г/см^3).

Кинетические закономерности спекания экспериментальных образцов для оснований ГИМС, полученных из отходов кремниевых пластин, изучались в интервале температур 1100–1300 ºС (вакуум) и 900–1550 ºС (воздух). По результатам исследования влияния температуры спекания на воздухе в интервале 1100-1300 ºС на плотность и микроструктуру экспериментальных образцов из измельченного кремния и кремния с добавкой стекла Ст-7, Ст-52 и аэросила (рис.1) установлено, что наибольшей плотностью из всех исследованных составов обладали образцы, полученные импульсным прессованием и последующим спеканием на воздухе (1300 ºС, 2 ч, плотность – 2,25-2,28 г/см^3). В интервале температур 1100 ºС – 1300 ºС плотность экспериментальных образцов, как из Si, так и из Si с добавками стекол, всегда возрастала с ростом температуры. Следует отметить, что при температурах спекания выше 1300 ºС происходило разложение легирующих стекол в образцах, наблюдалось интенсивное газовыделение и сильное возрастание пористости. Поэтому образцы с добавками стекол спекали при температурах до 1300 ºС. В интервале температур до 1300 ºС экспериментальные образцы с добавками стекол Ст-7 обладали более высокой плотностью, чем с добавками стекол марки Ст-52 и чистого кремния. С ростом концентрации добавки до 10 % плотность экспериментальных образцов также возрастала.



а б в

Рисунок 1. Влияние режимов спекания на воздухе и содержания легирующей добавки импульсно спрессованных образцов на их микроструктуру: а) Si, 1100 ºС, 2 ч; б) Si+5 % Ст-7(1100 ºС, 2 ч); в) Si, 1250 ºС, 3 ч

Из всех исследованных образцов наибольшей пористостью обладал материал из измельченного Si без добавок, спеченный в вакууме при 1300ºС (пористость ~ 15 %). Средний размер пор 5-10 мкм, они достаточно равномерно распределены по объему, а средний размер спеченных кристаллов 10-20 мкм. Для образцов того же состава, спеченных на воздухе при 1300 ºС и 1550 ºС, пористость не превышала 10÷6 % соответственно, размер пор 1-2 мкм, а спеченных кристаллитов 1-3 мкм.

Исследован фазовый состав экспериментальных образцов оснований ГИМС, полученных из измельченных отходов пластин кремния, в зависимости от режимов обработки. Установлена сильная зависимость фазового состава от среды отжига (вакуум, воздух) и условий обработки (статические, динамические методы, температурный режим). Обнаружено,

что после измельчения отходов пластин кремния в мельнице образуется порошок Si кубической модификации (98 %). После спекания в вакууме (1100 ºС, 40 мин) статических прессовок получается материал, содержащий 95 % Si той же модификации. Спекание на воздухе (880 ºС, 2 ч) состава Si-5 % Ст-7 дает 78 % Si кубической модификации. С увеличением температуры до 1450ºС, 2 ч содержание кремния кубической модификации падает до 35 %. Варьируя технологическими режимами обработки и исходным составом, можно получать экспериментальные образцы оснований ГИМС с полупроводниковым либо диэлектрическим типом проводимости.

Поскольку для подложек ГИМС требуется также высокая механическая прочность, необходимая для противодействия напряжениям, возникающим при операции сверления и получения сложной формы, а также податливость царапанию, разрезанию, возможность разделения на модули, нами проведены измерения микротвердости и коэффициента трещиностойкости (вязкости разрушения) полученных из отходов экспериментальных образцов (таблица 1).

Таблица 1. Влияние технологических режимов изготовления и состава исходного композиционного материала на основе измельченного кремния на его микротвердость (Hv) и вязкость разрушения (K_{1C})

Состав исх. материала	Режим получения	Условия спекания (воздух)	Hv, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$
Si+10 %C7	стат.	1100 ºС, 2ч + 1250 ºС, 3ч	8,62	0,9
Si+10 %C7	стат.	1250 ºС, 3ч	10,40	1,0
Si+20 %C7	стат.	900 ºС, 2ч (двукратно)	10,41	1,2
Si+20 %C7	стат.	1100 ºС, 2ч	10,65	1,2
Si+20 %C7	стат.	1250 ºС, 3ч	9,57	0,9
Si	имп.	1100 ºС, 2ч	8,77	0,9
Si	имп.	1250 ºС, 3ч	9,76	1,0
Si+10 %C7	имп.	1100 ºС, 2ч	11,50	0,9
Si+10 %C7	имп.	1250 ºС, 3ч	10,1	1,0

Полученные невысокие значения микротвердости (Hv ~ 9÷11,5 ГПа) и коэффициента вязкости разрушения (K_{1C}~ 0,9÷1,2 МПа·м$^{1/2}$) близки к литературным данным и подтверждают известное положение о высокой хрупкости кремниевых материалов [3]. Согласно нашим экспериментальным данным максимальное значение микротвердости составило 11,5 ГПа для состава Si+10 % Ст-7, полученного импульсным прессованием и последующим спеканием на воздухе (1100 ^{0}С, 2ч). Для статически спрессованных образцов максимальное значение микротвердости и коэффициента вязкости разрушения составило 10,65 ГПа и 1,2 МПа·м$^{1/2}$ для состава Si+20 % Ст-7 после спекания на воздухе (1100 ^{0}С, 2 ч). Отмечено падение микротвердости экспериментальных образцов с добавками стекол и ростом температуры

спекания от 1100 до 1250^{0}С, что, вероятно, связано с превращениями, происходящими в стеклах при нагревании.

Изучены также другие важные для оснований ГИМС свойства экспериментальных образцов, полученных из отходов кремниевых пластин (шероховатость, коэффициент теплопроводности, коэффициент термического расширения и удельное сопротивление), в зависимости от технологических режимов изготовления и состава композиции. На образцах, полученных статическим методом (1200°С,2 ч, воздух) шероховатость составила Ra~0,113 мкм, коэффициент теплопроводности -25 Вт/м×К, коэффициент термического расширения – 2,3×10^{-6} град$^{-1}$, удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^9 – 10^{12}$ Ом·см.

Заключение

По установленным технологическим режимам были изготовлены экспериментальные образцы диаметром 60 мм и толщиной 2 мм из композиционного материала на основе кремния. Проведены комплексные исследования и оценка степени шероховатости и микрорельефа поверхности исходных экспериментальных образцов оснований ГИМС на базе кремниевого композиционного материала. По анализу особенностей микроструктуры экспериментальных образцов оснований ГИМС для получения нулевой закрытой пористости и сглаживания микрорельефных неровностей поверхности были предложены и отработаны технологические приемы грунтовки приповерхностной области экспериментальных образцов оснований, заключающиеся в нанесении композиционного покрытия на основе окиси Ti и органических соединений (синтетических алкидных смол и пентафталевых лаков), прочно сцепляющихся с матричным основанием и заполняющих поры с последующими циклами термообработки. Показано, что использование в качестве исходного материала измельченных и спрессованных кремниевых порошков субмикронного диапазона с легирующими добавками и применение грунтовки приповерхностной области позволяет получать высокоплотные мелкозернистые подложки однородного состава, которые могут быть перспективны для использования в СВЧ-диапазоне.

Список использованных источников:

[1] А.М. Гиро [и др.] Новые материалы для тонкопленочных функциональных элементов электронной техники. Навука і тэхніка (1994) 206.
[2] В.А. Сокол [и др.] Порошковая металлургия 27 (2004) 240-247.
[3] Г.Г Гнесин [и др.] Спеченные материалы для электротехники и электроники. М. (1981) 344.

Structural features of the $Cu_2In_4Se_7$ crystal

S. I. Ibrahimova*, S. H. Jabarov, G. M. Agamirzoeva, L. V. Rustamova, Kh.M. Guliyeva

Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

* e-mail: *seva-ahmed@mail.ru*

Abstract. The crystal structure and atomic dynamics of the $Cu_2In_4Se_7$ compound were studied. The studies were carried out at room temperature and under normal conditions, using Raman spectroscopy and FTIR spectroscopy methods. As a result of the analysis of the Raman spectrum with a Gaussian function, it was determined that 3 main vibrational modes are observed in the $Cu_2In_4Se_7$ crystal in the frequency range ν=0-800 cm^{-1}: ν_1=146 cm^{-1}, ν_2=171 cm^{-1} and ν_3=229 cm^{-1}. As a result of the analysis of the FTIR spectrum, it was determined that 3 main vibrational modes are observed in the $Cu_2In_4Se_7$ crystal in the frequency range ν=400-4000 cm^{-1}. These modes were associated with water molecules and carbon dioxide in the sample.

Keywords: structure, chalcogen, atomic dynamics, spectrum.

Introduction

The crystal structure and various physical properties of Cu and silver-containing chalcogenide semiconductors have been studied for a long time using various methods [1-5]. The effect of cation-cation substitutions in chalcogenide semiconductors is great. This is because during substitutions, significant changes occur in both the electronic structure and the crystal structure. At this time, interesting optical, electrical, and thermal properties arise in chalcogenides. Therefore, extensive research is being conducted in this direction [6-8]. In this work, a new compound $Cu_2In_4Se_7$ was synthesized with Cu→In substitutions. The structure and atomic dynamics of the obtained compound were studied using analytical methods. The polycrystalline sample of the $Cu_2In_4Se_7$ compound required for the study was synthesized using a standard method characteristic of chalcogenide semiconductors.

Experimental part and discussion

Interesting atomic dynamics are observed in crystals with a polyhedral structure. The atomic dynamics of the $Cu_2In_4Se_7$ compound was studied by Raman spectroscopy. Thus, oscillations corresponding to both metal-chalcogen-metal bonds and oscillations of polyhedra are observed. During the structural analysis of the $Cu_2In_4Se_7$ compound, it was determined that a structure consisting of polyhedra is formed. This predicts the observation of interesting oscillation properties in the compound. The Raman spectrum obtained at room temperature in the frequency range ν=0-800 cm^{-1} is given in Figure 1.

As can be seen from Figure 1, 3 main vibration modes are observed in the $Cu_2In_4Se_7$ crystal. These vibration modes were interpreted with a Gaussian function. It was determined that these vibration modes correspond to the frequencies: ν_1=146 cm^{-1}, ν_2=171 cm^{-1} and ν_3=229 cm^{-1}. It is known that in the frequency interval ν = 0-100 cm^{-1}, vibrations of bonds formed mainly by heavy elements are observed. At higher frequencies, vibrations of bonds formed by light element atoms such as H, C, O are observed. The main reason why such vibrations are not observed in the Raman spectrum obtained for the $Cu_2In_4Se_7$ crystal is that the sample was obtained with high purity. Therefore, the obtained vibration modes correspond only to the frequencies of bonds formed by the chemical elements included in the composition. It was determined that these modes correspond to In–Se bonds and the vibrations of the InSe4 octahedra formed by these bonds. It can be seen from the Raman spectrum that vibration modes are not observed at frequencies ν>250 cm^{-1}.

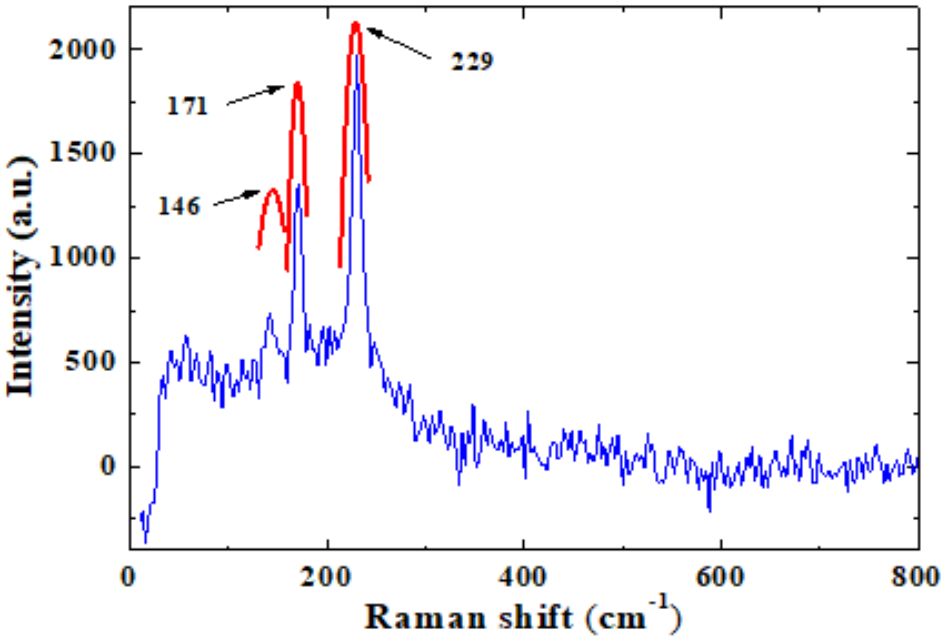


Figure 1. Raman spectrum of the $Cu_2In_4Se_7$ compound

Vibration modes occurring at higher frequencies are mainly observed in bonds formed by light element atoms such as H, C, O. It is known that light element atoms are not present in the $Cu_2In_4Se_7$ compound. However, in real crystals, since they come into contact with water molecules and carbon dioxide in the air, the formation of bonds is possible due to the influence of light element atoms. FTIR spectroscopy studies were carried out to determine such bonds. The FTIR spectrum obtained for the $Cu_2In_4Se_7$ crystal under normal conditions and at room temperature is given in Figure 2.

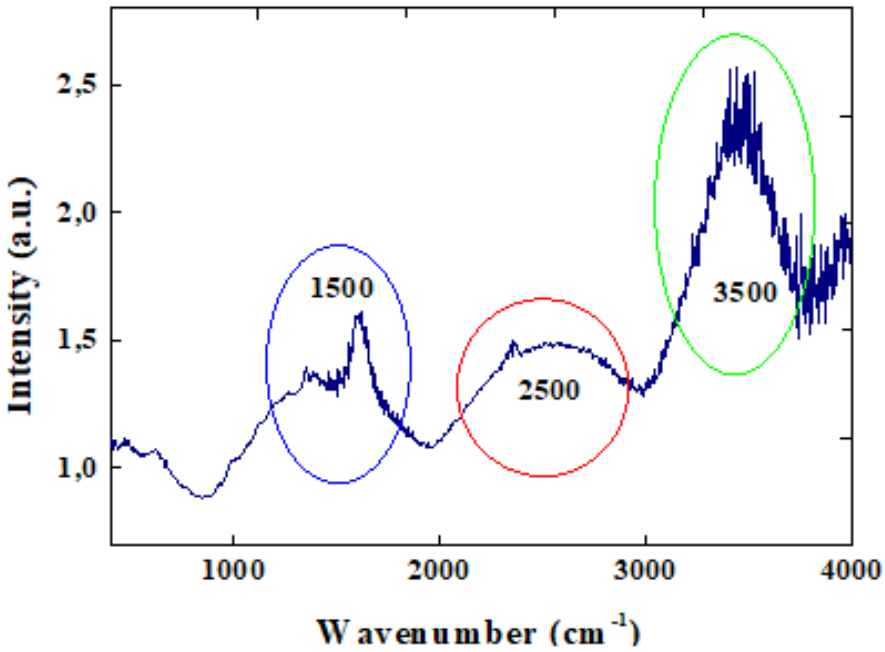


Figure 2. FTIR spectrum of the $Cu_2In_4Se_7$ compound

From the spectrum given in Figure 4, it can be seen that three main maxima are observed in the frequency range ν=400-4000 cm^{-1}. These maxima correspond to the values ν_1=1500, ν_2=2500, and ν_3=3500 cm^{-1}. It was determined during previous studies that oscillations with a frequency of ν~1500

cm-1 correspond to vibrations of bonds formed by carbon and oxygen, oscillations with a frequency of ν~2500 cm^{-1} correspond to vibrations of bonds formed by carbon, oxygen, and hydrogen atoms, and oscillations with a frequency of ν~3500 cm^{-1} correspond to vibrations of bonds formed by oxygen and hydrogen atoms [9].

It is known that copper atoms are metals with variable valence. The lengths of the bonds formed by chemical elements with variable valence also vary. Therefore, these systems have a complex structure. In the $Cu_2In_4Se_7$ compound, each of the Cu, In and Se atoms is in a stable divalent state. Therefore, such crystals have a simple structure. It is possible to use such structures as model objects to explain the structural aspects of some physical properties. At recent years, crystal structures have been used to theoretically and practically model a number of processes [10,11]. In this regard, the structural data obtained for the $Cu_2In_4Se_7$ compound are useful for various purposes in the future. The results obtained can be used in the study of the electrical, optical, thermal, etc. physical properties of this crystal.

Conclusion

1. It was found that the studied $Cu_2In_4Se_7$ compound crystallizes in the tetragonal syngony and its lattice parameters are: a=b=5.76 Å, c=11.54 Å, V=382.870 $Å^3$, ρ= 4.9697 g/cm^3, Z=2 and correspond to the P-42c(112) space group.
2. When studying the atomic dynamics of the $Cu_2In_4Se_7$ compound at room temperature by Raman spectroscopy in the frequency range ν=0-800 cm^{-1}, 3 main vibrational modes were observed. It was determined that these vibrational modes, corresponding to frequencies ν_1=146 cm^{-1}, ν_2=171 cm^{-1} and ν_3=229 cm^{-1}, belong to the In–Se bonds and the vibrations of the polyhedra formed by these bonds.

References:

[1] Y.I. Aliyev [et al.] Modern Physics Letters B 33(21) (2019) 1950242.
[2] G.M. Agamirzayeva [et al.] Advanced Physical Research 5(1) (2023) 19-25.
[3] Y.I. Aliyev [et al.] International Journal of Modern Physics B 33 (28) (2019) 1950339.
[4] S.H. Jabarov [et al.] Arabian Journal for Science and Engineering 47(6) (2022) 7817-7823.
[5] N.N. Mursakulov [et al.] Compounds and Applications 6(2) (2022) 140-147.
[6] A.O. Dashdemirov [et al.] International Journal of Modern Physics B 35(30) (2021) 2150305.
[7] A.S. Alekperov [et al.] Semiconductors 54 (2020) 1406-1409.
[8] N.A. Ismayilova [et al.] Canadian Journal of Physics 100(9) (2022) 398-404.
[9] E.M. Huseynov [et al.] Solid State Communications 378 (2024) 115417.
[10] S.H. Jabarov [et al.] New Design Ideas 7(3) (2023) 607-611.
[11] R.A.J. Driessen [et al.] Journal of Computer-Aided Molecular Design 2 (1988) 225-233.

X-ray analysis and thermal properties of $K_{0.985}Na_{0.015}NO_3$ crystal

A. F. Kazimova*

Institute of Physics, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, 131 H.Javid Ave., Az-1143 Baku, Azerbaijan

*e-mail: *aygun-kazimova-1981@mail.ru*

Abstract

In the presented work, $K_{0.985}Na_{0.015}NO_3$ crystals were grown from the solution of KNO_3 and $NaNO_3$ in water and studied by X-ray and DSC (Differential Scanning Calorimetry) methods. It was determined that partial isomorphous replacement of K^+ ions with Na^+ ions in KNO_3 does not affect the degree and temperature of transformation in the obtained sample.

Keywords: crystal, X-ray method, polymorphic transformations, structure.

Introduction

In order to investigate the mechanism of polymorphic transformations, it is necessary to study the morphology of new crystal growth during these transformations, the crystallographic direction relationships between the mutual transformation modifications, as well as the kinetics of the process. From this point of view, it is convenient to use optically transparent crystals as a research object [1]. Nitrate compounds of alkali metals are substances of this kind, numerous research studies have been dedicated to the study of structural transformations in them, and the obtained results are reflected in [2]. Among the studied substances, polymorphic transformations in KNO_3 crystal are richer in a number of physical phenomena and have great scientific and practical importance. It was in this crystal that for the first time, rhythmic growth during polymorphic transformations [3], maintenance of crystallographic direction relationships between mutual transformation modifications, oscillation of growth rate during α↔β transformations, etc. were observed [4]. In our opinion, it is of great scientific and practical importance to study the effect of the partial replacement of K^+ ions with other alkaline atoms in the KNO_3 crystal on those phenomena and the nature of the polymorphic transformation. That is why we have conducted a number of studies on crystals obtained as a result of partial isomorphous replacement of K^+ ions in KNO_3 with Rb^+ and Cs^+ ions, as well as Rb^+ ions in $RbNO_3$ with Cs^+ ions [5-7]. This presented work was a continuation of those works, and was influenced by the study of the effect of the partial replacement of K^+ ions with Na^+ ions on the nature of the polymorphic transformation in the crystal obtained from KNO_3.

It is known that KNO_3 has an aragonite structure with Pnma symmetry at room temperature (II-phase) [8]. When the crystal is heated at a temperature of ~130°C, R3c transforms into a structure close to symmetrical calcite (III-phase). When the sample is cooled, the III→II conversion occurs at a very high rate. Thus, as can be seen, the transformation II↔III is enantiotropic. However, in many cases, two monotropic transformations are observed when III-modification is cooled [9]. At T≈124°C, phase III can transform into a new structure with R3m symmetry (phase I). Only at T≈110°C does the I→II transformation occur. According to [10], $NaNO_3$ at temperature T=298K has a rhombohedral lattice with lattice parameters: a=5.069 Å, c=16.82 Å, space group R3c. At temperature T=563K, this crystal lattice transforms into another rhombohedral lattice with parameters: a=5.089 Å, c=8.668Å and space group R3m.

The temperature dependence of dielectric permeability in $(KNO_3)_{1-x}(NaNO_3)_x$ (x=0.025;0.035;0.1) solid solutions was studied and it was determined that the magnetoelectric III-phase of KNO_3 can be observed when the sample is heated [11]. In addition, dielectric measurements were performed on $K_{1-x}Na_xNO_3$ and $Na_{1-x}K_xNO_3$-crystals [12, 13].

Experimental

$K_{0.985}NA_{0.015}NO_3$ single crystals were grown from solution by isothermal crystallization method. For this purpose, monocrystals were obtained by isothermal crystallization in a solution of "ЧДА" brand KNO_3 and "ЧЧ" brand $NaNO_3$ in a distilled water solution. The samples were taken as a flat plate (1×2×10 mm) and as a needle. X-ray studies have shown that the length of the needle is in the [001] crystallographic direction. It should also be noted that the received samples can be of different shapes and sizes.

Results and discussion

X-ray experiments were carried out on a Bruker ADVANCE D8 diffractometer. X-ray diffractometer (XRD) investigations were carried out in CuK_α (λ=1.54051Å) radiation at 40 kV, 40mA mode at room temperature in the angle range of $10°<2\theta<90°$. The parameters of the diffraction reflections observed in the diffractogram: a=6.4243Å, b=5.4122 Å, c=9.1561Å, are indexed in the rhombic lattice with the lattice group Pmcn (Figure 1). During indexing and processing of diffraction reflections, it was used in TOPAS and EVA programs.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) experiments were performed on a STA 3000 Synchronous Thermal Analyzer in the temperature range of 20-320°C at a heating rate of 5°C/min. Experiments were performed on nitrogen samples using aluminum (Al) cuvettes. In the next stage of the experiments, DSC measurements were made. During the experiments, only one endoeffect was observed in the diffractogram of the $K_{0.985}Na_{0.015}NO_3$ crystal. The center of these endoeffects is observed at a temperature of 128.5°C (Figure 2). 18.57C/g was obtained for the enthalpy of this endoeffect.The endothermic effect observed in the DTA curve under consideration can be explained by the change of the crystal structure.

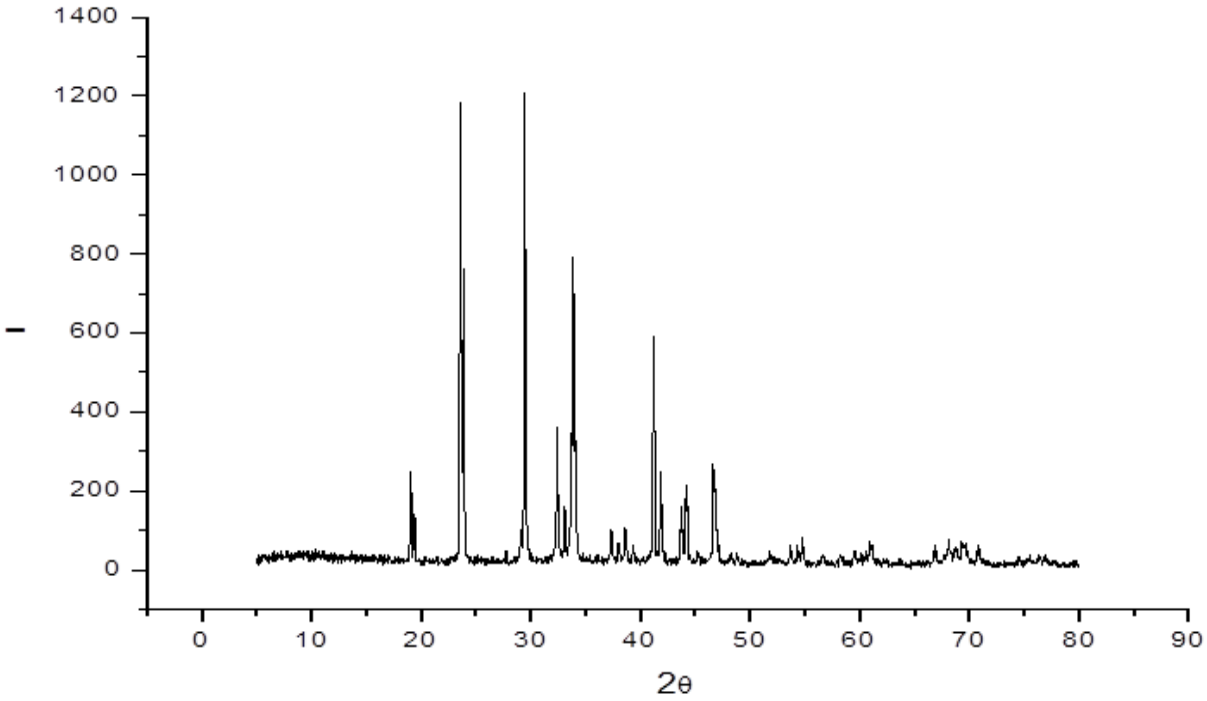


Figure 1. XRD pattern taken at room temperature from $K_{0.985}Na_{0.015}NO_3$ crystal

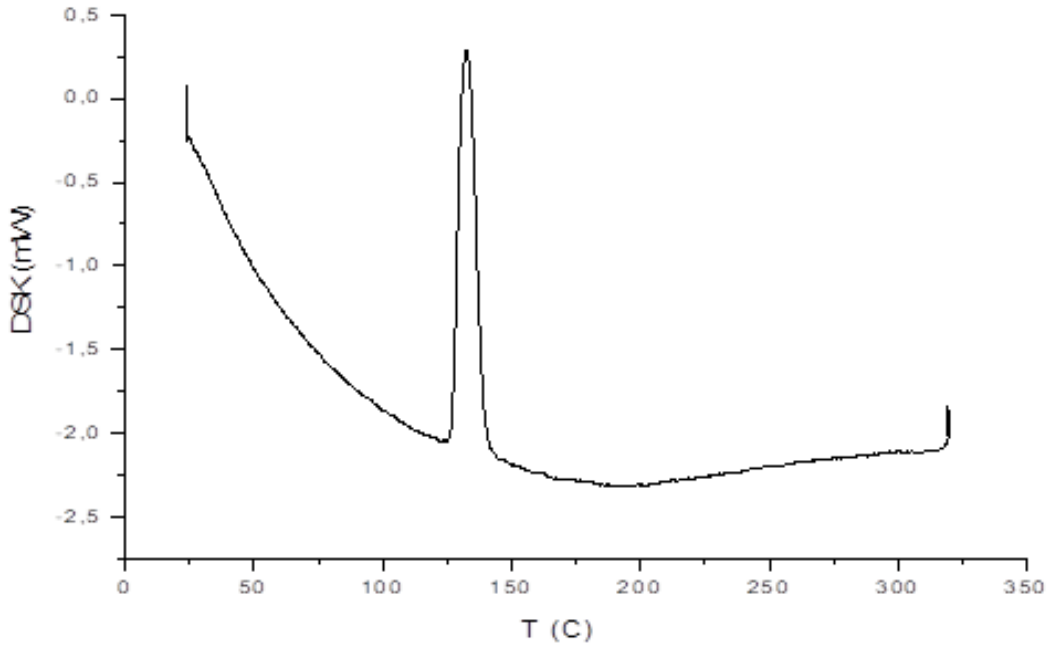


Figure 2. Derivatogram obtained during heating from $K_{0.985}Na_{0.015}NO_3$ crystal

Conclusion

Thus, the analysis of the experimental results shows that the partial replacement of K^+ ions by Na^+ ions in the KNO_3 crystal does not have a noticeable effect on the number of structural transformations in the obtained crystal, as well as on the transformation temperature.

References:

[1] A.M. Kitaigorodsky [и др.] Doklady AN SSSR 48(5) (1963) 1065-1068 (in Russian).
[2] V.I. Nasirov. Polymorphism in Optically Transparent Crystals. (1997) Baku 166 (in Russian).
[3] Yu. G. Asadov [и др.] Doklady AN SSSR 191 (6) (1970) 128 (in Russian).
[4] Yu. G. Asadov [и др.] Kristallografia 17 (5) (1972) 991-994 (in Russian).
[5] A.F. Khasieva. Ph. D. Thesis (2012) Baku (in Russian).
[6] A.F. Khasieva [и др.] Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. 52 (6) (2018) 565-571 (in Russian).
[7] V.I. Nasirov [и др.] Doklady AN Azerbaijana 2 (2011) 33-38 (in Russian).
[8] P.E. Tahvonen 44 (1947) 20.
[9] P.N. Brigman Proc Ann.Acad. 51 (1918) 579.
[10] N.Trappeniers. Le principe des etats correspondants et les diagrammes d'etat du tetrachlorure et du tetrabromure de carbone. Bruxelles (1952) 92.
[11] H. Jendoubi [и др.] Journal Therm. Analy. Cal. 111 (1) (2013) 877-883.
[12] A.Yu. Miliniskii [и др.] Fizika i Elektronika 14(4) (2012) 141-147 (in Russian).
[13] Y. Asao [и др.] J. Phys. Soc. Japan 17 (3) (1962) 442-446.

Электропроводящий оксид ITO для применения в оптоэлектронике

А. С. Кузьмицкая*, В. М. Кравченко, В. В. Малютина-Бронская, А. И. Конойко

ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
пр. Независимости, 68-1, 220072 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *mickevichhanna@gmail.com*

Аннотация

В настоящей работе представлены результаты исследования электрических и оптических характеристик тонких пленок ITO, используемых в структуре оптоэлектронных устройств, таких как высокопроводящие контакты для солнечных элементов и узкополосные светофильтры с перестраиваемой полосой пропускания, управляемые нагревательным элементом на базе ITO.

Ключевые слова: ITO, электропроводимость, коэффициент пропускания, термооптический эффект.

Введение

Тонкая пленка ITO представляет собой сильно вырожденный проводник n-типа с низким удельным сопротивлением (от 2 до $4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см), широкой запрещенной зоной (от 3,5 до 4,3 эВ) и высокой оптической прозрачностью (до 90%) в видимом спектральном диапазоне [1]. Благодаря этим уникальным свойствам ITO обладает широкой областью применения. Например, пленки ITO используются в качестве прозрачных электродов в плоских дисплеях и солнечных элементах, поверхностных нагревателей для автомобильных окон, объективов камер и зеркал, а также прозрачного теплоотражающего материала для зданий, ламп и солнечных коллекторов [2]. Все это делает исследование свойств ITO для обнаружения новых возможностей применения особенно актуальным.

Тонкие пленки ITO в зависимости от нужной прозрачности и материала подложки получают различными способами: пиролиз, золь-гель метод, термическое испарение, электронно-лучевое и магнетронное напыления, лазерное осаждение [3]. Для получения чистых высококачественных тонких пленок оксидов металлов, которые обладают высокой температурой испарения, с хорошей адгезией, наиболее подходящим является метод электронно-лучевого напыления [4-5].

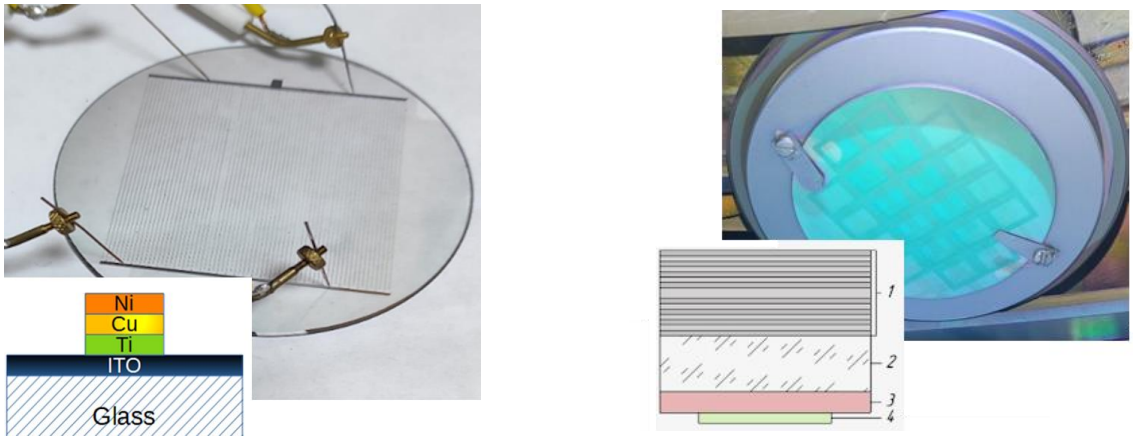
В данной работе представлены результаты исследования оптических и термооптических характеристик тонких пленок прозрачного высокопроводящего покрытия на основе оксидов индия и олова (ITO).

Методика получения

Пленки ITO на подложках из стекла К8 (диаметром 76 мм) синтезировались с помощью метода электронно-лучевого напыления. Контроль процесса осаждения тонких пленок осуществлялся с помощью оптического метода контроля, который позволяет формировать высококачественные тонкие пленки различных материалов толщиной от 40 нм с точностью порядка 1 нм. В качестве дополнительного контроля скорости осаждения пленок использовались кварцевые микровесы.

Для получения высокопроводящих контактов для солнечных элементов на структуре ITO/стекло методом электронно-лучевого напыления формируется многослойная металлизация титан/медь/никель (Ti/Cu/Ni) [6]. Слой титана формируется для обеспечения хорошей адгезии при нанесении слоя меди на оптически прозрачный электропроводящий контакт, а слой никеля

формируется для предотвращения оксидирования меди под действием окружающий среды. Затем с помощью позитивной фотолитографии формируется встречно-штыревая структура металлизации Ti/Cu/Ni. Поперечная структура и внешний вид экспериментального образца высокопроводящего контакта для солнечных элементов представлены на рисунке 1а. Структура узкополосного светофильтра на базе резонатора Фабри-Перо с перестраиваемой полосой пропускания, работающего на термооптическом эффекте показана, на рисунке 1б. Устройство состоит из интерферометра Фабри-Перо (1), подложки из стекла К8 (2), прозрачного нагревательного элемента, представляющего собой тонкую пленку ITO (3), просветляющего слоя (4) [7]. Структура перестраиваемого резонатора Фабри-Перо формируется из чередующихся слоев пентаоксида ниобия и оксида кремния на стекле К8 с обратной стороны от пленки ITO методом электронно-лучевого напыления. Экспериментальный образец тонкой пленки ITO на стекле К8 диаметром 76 мм разделялся на образцы размером 25х75 мм с помощью установок монтажа пластин ЭМ-2048А и разделения сверхтонких пластин ЭМ-2085В.



а б

Рисунок 1. Внешний вид экспериментального образца и поперечная структура (на вставке) высокопроводящих контактов для солнечных элементов (а) и перестраиваемого резонатора Фабри-Перо (б)

Для перестройки полосы пропускания узкополосного светофильтра используется пленка ITO в качестве нагревательного элемента. При пропускании через пленку ITO электрического тока происходит ее нагрев и, следовательно, за счет термооптического эффекта сдвигается полоса пропускания резонатора. Вся конструкция узкополосного светофильтра и термоэлемента изготавливается в едином технологическом процессе.

Измерение сопротивления пленок ITO осуществлялось на источнике-измерителе Keithley 2450. Контроль поверхностного сопротивления плёнок ITO проводили четырёхзондовым методом на установках ЦИУС-1. Анализ спектров пропускания пленок ITO на стекле К8 проводился на спектрофотометре PHOTON RT с помощью специализированного программного обеспечения. Для проведения измерений термооптических характеристик был собран измерительный стенд, блок-схема которого показана на рисунке 2. Данный стенд позволяет измерять спектр пропускания пленки ITO на спектрофотометре PHOTON RT при одновременном обеспечении протекания через нее тока заданной силы и контроля температуры исследуемого образца на оптическом пирометре OPTRIS CT. К исследуемому образцу подключаются электроды для подачи электрического тока различной силы с помощью калибратора-измерителя напряжения и тока Keithley 2450. Для контроля тока, протекающего в исследуемой структуре, был использован мультиметр универсальный GW Instek GDM-8245.

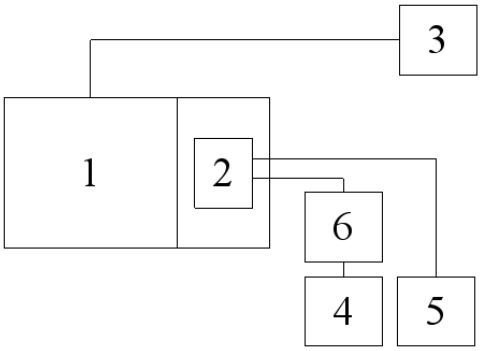
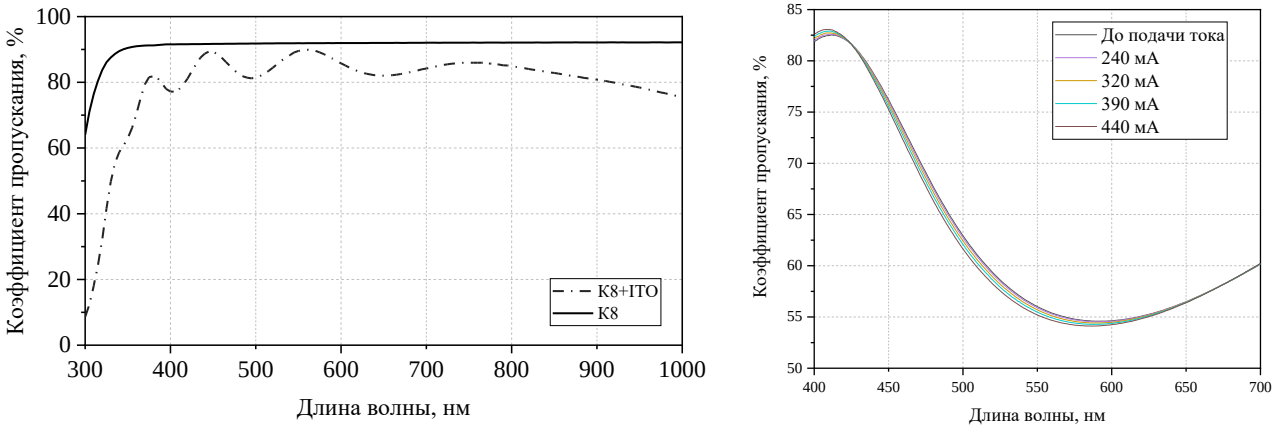


Рисунок 2. Блок-схема стенда для измерения термооптических характеристик:
1 – многофункциональный двухлучевой сканирующий спектрофотометр PHOTON RT,
2 – ячейка с экспериментальным образцом тонкой плёнки ITO на стеклянной подложке,
3 – персональной компьютер (ПК) с установленным программным обеспечением,
4 – источник тока, 5 – оптический пирометр OPTRIS CT, 6 – амперметр.

Результаты и обсуждение

На рисунке 3а представлены спектры пропускания стекла К8 толщиной 1 мм и исследуемой структуры ITO/стекло (толщина ITO 230 нм) в диапазоне длин волн от 300 нм до 1000 нм. Стекло К8 имеет коэффициент пропускания более 90% от 350 нм и до 1000 нм. Структура ITO/стекло обладает коэффициентом пропускания более 80 % от 370 нм и до 900 нм. Это указывает на то, что плёнка ITO обладает высокой оптической прозрачностью, что является важным для снижения потерь света и увеличения общего КПД солнечных элементов. Наличие интерференционных полос на спектре пропускания говорит нам о том, что нанесенная пленка ITO имеет плотную равномерно сформированную структуру.



а б

Рисунок 3. Спектр пропускания подложки из стекла К8 до и после нанесения тонкой пленки ITO

Для оценки электрооптического эффекта исследовалось поведение экстремума (минимум) функции пропускания пленки ITO (толщиной 82,4 нм) на длине волны $\lambda = 592$ нм при пропускании через нее электрического тока в диапазоне от 0 до 440 мА. (рисунок 3б) Полученные результаты эксперимента представлены в таблице 1. Экспериментально установлено, что с ростом тока от 0 до 440 мА, протекающего в тонкой пленке ITO, происходит смещение экстремума функции спектра пропускания в более коротковолновую область от 592 нм до 587 нм ($\Delta\lambda = 5$ нм), при этом коэффициент пропускания уменьшается на 0,92 %. Также, с помощью оптического пирометра OPTRIS CT было измерено влияние тока на температуру экспериментального образца. Показано, что с ростом тока от 0 мА до 440 мА, проходящего через тонкую пленку ITO, происходит нагрев образца от 28,3 ºС до 68,3 ºС.

Таблица 1. Экстремум (минимум) спектра пропускания под воздействием тока

№ п/п	Сила тока, мА	Коэффициент пропускания, %	Длина волны, нм	Температура, ºС
1	0	54,59	592	28,3
2	240	54,53	591	38,3
3	320	54,41	589	48,3
4	390	54,28	588	58,3
5	440	54,12	587	68,3

В экспериментальном образце высокопроводящего контакта сопротивление слоя ITO составило 25 Ом/□, что соответствует характеристикам высокопроводящих прозрачных материалов, необходимых для применения в солнечных элементах. На основе ITO была сформирована металлизация Ni/Cu/Ti с хорошей адгезией и сопротивлением 0,37 Ом/□, что значительно ниже, чем у традиционных систем металлизации. Контактное сопротивление было оценено как $0{,}43 \cdot 10^{-4}$ Ом·см², что на порядок ниже по сравнению с другими системами ITO/металл [8]. Это указывает на эффективное снижение омических потерь на контактах, что также способствует улучшению производительности солнечных элементов. В ходе исследования была проведена оценка влияния различных слоёв металлизации на механическую стойкость и долговечность контактных соединений. Результаты показали, что добавление слоя никеля существенно увеличивает устойчивость к коррозии и окислению медного слоя, что является ключевым фактором для долгосрочной стабильности солнечных элементов.

Заключение

Продемонстрировано, что пленки ITO толщиной 82,4 нм, синтезированные электронно-лучевым напылением, обладают высоким коэффициентом пропускания, более 80 % в диапазоне длин волн от 370 нм и до 900 нм. Показано, что с ростом тока от 0 мА до 440 мА, проходящего через тонкую пленку ITO, происходит ее нагрев от 28,3 ºС до 68,3 ºС с одновременным смещением минимума функции спектра пропускания в более коротковолновую область от 592 нм до 579 нм ($\Delta\lambda$= 13 нм), что делает такие пленки прекрасными кандидатами для встраивания в общую конструкцию узкополосного фильтра для перестройки полосы пропускания.

Пленка ITO обладает высоким коэффициентом пропускания, что минимизирует потери света и способствует увеличению эффективности солнечных элементов. Сформированные оптически-прозрачные высокопроводящие контакты с контактным сопротивлением порядка $0{,}43 \cdot 10^{-4}$ Ом·см² на основе структуры Ni/Cu/Ti/ITO показали перспективность для их использования в оптоэлектронных устройствах, включая солнечные элементы, за счёт снижения электрических потерь.

Список использованных источников:

[1] M. J. Weber. Handbook of Optical Materials. Boca Raton : CRC Press LLC (2003) 499.
[2] H. Kim [и др.] Journal of Applied Physics 86 (1999) 6451-6461.
[3] M. Rottmann [и др.] JMS 31 (1996) 6495-6500.
[4] В. Кондрашин [и др.] Молодой ученый 13 (2015) 128-132.
[5] А. Иванов [и др.] НаноИндустрия 6 (2012) 28-34.
[6] V. Kravchenko [и др.] MOEM 10 (2024) 85-90.
[7] А. Кузьмицкая [и др.] Молодежь в науке – 2024. 2 (2024) 191-193
[8] M.Gheidari [и др.] ISES 1 (2007) 1123-1125.

Дефекты с глубокими уровнями в кристаллах кремния, легированных галлием

В. П. Маркевич[1*], С. Б. Ластовский[2], Д. Н. Жданович[2], И. Ф. Медведева[3]

[1]*Университет г. Манчестер, ул. Оксфордская, M13 9PL г. Манчестер, Великобритания*
[2] *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[3]*Белорусский государственный медицинский университет, пр. Дзержинского, 83, 220116 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *v.markevich@manchester.ac.uk*

Аннотация

Емкостная спектроскопия глубоких уровней использовалась для исследования электрически активных дефектов в кристаллах кремния, выращенных как путем вытягиванием из расплава по методу Чохральского (Cz-Si), так и посредством зонной плавки (FZ-Si), и легированных галлием (Ga) в процессах роста. Дефекты с глубокими уровнями, вызывающие остаточную фотопроводимость при комнатной температуре, были обнаружены как в кристаллах Cz-Si:Ga, так и в кристаллах FZ-Si:Ga. Проведены измерения температурных зависимостей скоростей эмиссии дырок, равновесного заполнения, и кинетики захвата дырок для обнаруженных ловушек. Определены электронные характеристики центров и построены их координатно-конфигурационные диаграммы. Обсуждаются атомные модели дефектов, ответственных за обнаруженные глубокие уровни в кристаллах Si:Ga.

Ключевые слова: кремний, галлий, диоды Шоттки, спектроскопия глубоких уровней.

Введение

Устранение негативного влияния комплексов, включающих примесные атомы бора и кислорода на эффективность работы фотопреобразователей на основе монокристаллического кремния, выращенного по методу Чохральского (Cz-Si) и легированного бором, стало причиной замещения пластин Cz-Si:B на пластины Cz-Si:Ga в производстве солнечных фотопреобразователей и панелей [1,2]. Было показано, что деградация фотопреобразователей на основе Cz-Si:Ga в процессе их эксплуатации существенно меньше, чем деградация фотоэлементов на основе Cz-Si:B [1-4]. Сообщалось также, что эффективное время жизни неосновных носителей заряда в кремнии, легированном галлием (как Cz-Si, так и выращенного методом зонной плавки (FZ-Si)) меньше, чем в кремнии с таким же удельным сопротивлением, легированном бором [1]. Причины этих различий до настоящего времени не установлены [5]. В литературе нет твердых результатов по электрически активным дефектам с глубокими уровнями, ответственным за рекомбинацию неравновесных носителей заряда, в кристаллах Si:Ga [6,7]. В настоящей работе, емкостная спектроскопия глубоких уровней использовалась для обнаружения и характеризации электрически активных дефектов в кристаллах Si:Ga, выращенных как по методу Чохральского, так и путем зонной плавки.

Экспериментальная часть

Образцы для этой работы были получены из наборов пластин Cz-Si:Ga и FZ-Si:Ga с различным удельным сопротивлением. Концентрация дырок, p, определялась из вольт-фарадных измерений при комнатной температуре на диодах Шоттки, и была в интервале от 2.0×10^{15} до 1.4×10^{16} см$^{-3}$ в кристаллах Cz-Si:Ga, и в интервале от 1.5×10^{15} до 1.5×10^{16} см$^{-3}$ в кристаллах FZ-Si:Ga. Диоды Шоттки диаметром 1 мм были изготовлены плазменным напылением слоев Ti и Al на поверхность образцов через металлическую маску. Были

проведены измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик диодов для определения концентрации основных носителей заряда и длины исследуемых слоев в образцах. Методы емкостной спектроскопии глубоких уровней [8], такие как deep level transient spectroscopy (DLTS), minority carrier transient spectroscopy (MCTS), и Laplace-DLTS с высоким разрешением использовались для получения информации о дефектах с глубокими уровнями.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры DLTS, записанные в температурном интервале 300 -420 К, для образцов из выращенных кристаллов Cz-Si и FZ-Si, которые были легированы галлием при росте. Параметры аппаратуры, которые использовались для записи спектров, приведены на рисунке. В спектре образца Cz-Si:Ga наблюдается пик с максимумом при температуре 390 К, а в спектре образца FZ-Si:Ga имеет место пик с максимумом при температуре 327 К. Оба пика вызваны эмиссией дырок с глубоких уровней дефектов. Следует отметить, что амплитуды обоих сигналов сильно зависели от длительности импульсов заполнения, используемых для записи спектров. В спектрах, записанных при использовании импульсов заполнения с длительностью меньше 10 мс, амплитуды импульсов только немного превышали уровень шума. Эти результаты указывают на относительно медленные скорости захвата дырок обоими центрами при температурах наблюдения эмиссии, и, следовательно, на высокую вероятность существования энергетических барьеров для захвата дырок. Было найдено, что обнаруженные центры вызывают в образцах обоих типов длительные (несколько минут) релаксации неравновесной фотопроводимости при комнатной температуре после инжекции электронов импульсами света с энергией фотонов больше 1 эВ.

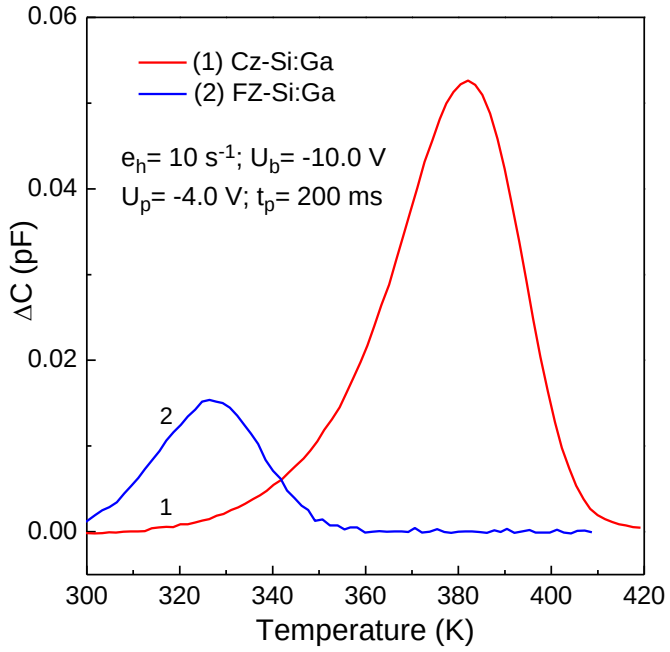


Рисунок 1. Спектры DLTS для образцов из выращенных кристаллов Cz-Si:Ga и FZ-Si:Ga. Условия записи спектров приведены на рисунке.

Температурные зависимости скоростей эмиссии и захвата дырок для обнаруженных центров были измерены в кристаллах обоих типов с различными концентрациями дырок с использованием методики Laplace-DLTS [8]. На рис. 2 представлены зависимости Аррениуса для скоростей эмиссии и захвата дырок обнаруженными центрами в некоторых из исследованных кристаллов. Из анализа полученных зависимостей скоростей эмиссии и захвата дырок было найдено, что электронные характеристики центра в кристаллах Cz-Si:Ga близки к характеристикам центра, включающего атом бора и два атома кислорода (B_sO_2),

который был идентифицирован ранее в кристаллах Cz-Si:B [9,10]. Было установлено, что подобно центру B_sO_2, дефект в кристаллах Cz-Si:Ga является центром с отрицательной корреляционной энергией (U < 0) с уровнем заполнения E(-/+) у E_v + 0.31 эВ. В работе [9] утверждалось, что центр B_sO_2 ответственен за деградацию эффективности фотопреобразования в солнечных элементах на основе кристаллов Cz-Si:B,O.

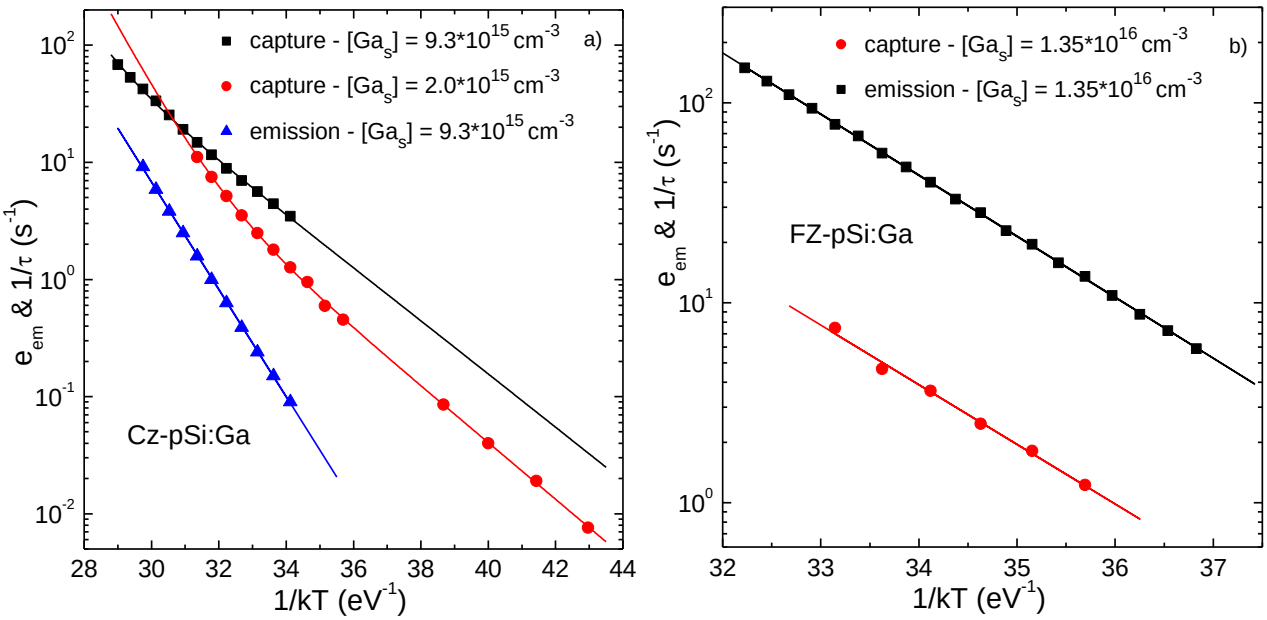


Рисунок 2. Зависимости Аррениуса для скоростей эмиссии и захвата дырок обнаруженными центрами с глубокими уровнями в выращенных кристаллов Cz-Si:Ga (а) и FZ-Si:Ga (б). Концентрации дырок в исследованных кристаллах приведены на рисунке

Подобие электронных характеристик дефекта, обнаруженного в кремнии выращенном по методу Чохральского и легированном галлием, с характеристиками центра B_sO_2 в кремнии легированном бором, вызывает вопрос не является ли этот дефект комплексом B_sO_2, связанным с непреднамеренным загрязнением бором кристаллов Cz-Si:Ga. Был проведен ряд экспериментов и найдено, что такое загрязнение не имеет место в исследованных кристаллах Cz-Si:Ga,O. Предполагается, что наблюдаемый дефект связан с комплексом, включающим узловой атом галлия и два атома кислорода (Ga_sO_2), который с высокой вероятностью образуется в области температур 400-550 °C при охлаждении выращиваемых слитков или пластин, подвергающихся термообработкам. Общей особенностью комплексов B_sO_2 и Ga_sO_2 является зависимая от положения уровня Ферми обратимая реакция $(\{B,Ga\}O_2)^+ \leftrightarrow (\{B,Ga\}O_2)^- + 2h^+$, которая связана с трансформацией кислородного димера из конфигурации с трехвалентными атомами кислорода в конфигурацию с двухвалентными атомами при захвате или эмиссии подвижных носителей заряда. Эта реакция объясняет наличие отрицательной энергии у обоих дефектов и длительные релаксации фотопроводимости, вызываемые перестройкой их атомных конфигураций. Было установлено, что обработки с длительной инжекцией неосновных носителей заряда не приводят к трансформации центра Ga_sO_2 в метастабильную конфигурацию с повышенной рекомбинационной активностью, подобно тому, как это имеет место для центра B_sO_2 [9].

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 2б показывает, что скорости эмиссии дырок для центра в кристаллах FZ-Si:Ga выше скоростей их захвата при одинаковых температурах. Такое соотношения является необычным для центров с глубокими уровнями в полупроводниках [8]. Далее, из анализа зависимостей, представленных на рис. 2б, было найдено, что энергия активации эмиссии дырок (ΔE_{em} = 0.645 эВ) меньше барьера для их захвата (ΔE_c = 0.69 эВ). Такое необычное соотношение этих величин может быть объяснено

только наличием двух стабильных конфигураций дефекта в зарядовом состоянии, которое имеет место после эмиссии дырок, т.е. этот дефект является бистабильным.

Заключение

Обнаружены центры с глубокими уровнями в кристаллах кремния выращенных по методу Чохральского и путем зонной плавки, и легированных галлием в процессе роста. Из анализа температурных зависимостей скоростей эмиссии дырок, равновесного заполнения, и кинетики захвата дырок определены электронные характеристики центров и построены их координатно-конфигурационные диаграммы. Анализ характеристик центра в кристаллах Cz-Si:Ga позволил высказать предположение, что это дефект связан с комплексом включающим узловой атом галлия и два атома кислорода. Ga_sO_2 комплекс является центром захвата электронов, ответственным за долговременные релаксации фотопроводимости при комнатной температуре в кристаллах Cz-Si:Ga, но не является эффективным центром рекомбинации неравновесных носителей заряда, и, следовательно, не приводит к деградации эффективности преобразования энергии в фотоэлементах изготовленных на основе этого материала. Природа бистабильного центра с высоким барьеров для захвата дырок в кристаллах FZ-Si:Ga не определена и является объектом дальнейших исследований. Установлено, что дефектов с такими свойствами не наблюдается в кристаллах FZ-Si:B.

Список использованных источников:

[1] N.E. Grant [и др.] Solar RRL 5 (2021) 2000754.
[2] C. Chan [и др.] Sol. En. Mat. & Solar Cells 227 (2021) 111134.
[3] S.W. Glunz [и др.] Prog. Photovolt.: Res. Appl. 7 (1999) 463-469.
[4] V. Meemongkolkiat [и др.] Prog. Photovolt.: Res. Appl. 14 (2006) 125-134.
[5] W. Kwapil [и др.] Solar RRL 5 (2021) 2100147.
[6] A.R. Meyer [и др.] ACS Appl. En. Mat. 5 (2022) 13161-13165.
[7] T. Niewelt [и др.] Sol. En. Mat. & Solar Cells 266 (2024) 112645.
[8] A.R. Peaker [и др.] J. Appl. Phys. 123 (2018) 161559.
[9] M. Vaquero-Contreras [и др.] J. Appl. Phys. 125 (2018) 185704.
[10] V.P. Markevich [и др.] Phys. Stat. Solidi A 216 (2019) 1900315.

Структура и морфология композиционных материалов систем полимер-W

А. А. Роткович[1*], Д. И. Тишкевич[1], Т. Н. Вершинина [2,3], Т. И. Зубарь[1], А. А. Бондарук[1], А. Н. Котельникова[1], С. А. Герман[1], А. В. Труханов[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки 19, 220072 г. Минск, Беларусь
[2]Научно-исследовательская организация «Объединенный институт ядерных исследований», ул. Жолио-Кюри 6, 141980 г. Дубна, Российская Федерация
[3]Государственный университет «Дубна», Российская Федерация, г. Дудна, ул. Университетская 19, 141982

* e-mail: *rottkovich@gmail.com*

Аннотация

Композиционные материалы на основе линейного полиэтилена высокого давления (ЛПЭВД), герметика и вольфрама разработаны с использованием методов термопрессования и термоотверждения. Микроструктура полученных композитов характеризуется четко очерченными зернами вольфрама, окруженными полимерной матрицей. Наиболее равномерное распределение вольфрама наблюдалось в образце с герметиком. Анализ химического состава выявил присутствие вольфрама, углерода и кислорода. Рентгеноструктурный анализ подтвердил наличие кубической решетки вольфрама. Результаты этого исследования создают новые возможности для дальнейшего изучения эффективности материалов в защите от гамма-излучения. Полученные композитные материалы на основе полимерных матриц с добавлением вольфрама представляют интерес для создания радиационных защитных экранов.

Ключевые слова: полиэтилен, герметик, вольфрам, радиационная защита, композиционные материалы.

Введение

Ионизирующее излучение представляет серьезную угрозу для здоровья человека и окружающей среды, особенно с учетом роста технологий, связанных с ядерной энергетикой, медициной и космосом. Важные электронные компоненты сталкиваются с риском повреждений от высокоэнергетического гамма-излучения, способного нарушать их работу и структуру [1]. Защита электронных систем от ионизирующего излучения становится приоритетной задачей. Специальные экранирующие материалы позволяют минимизировать негативные последствия. Традиционные защитные материалы, такие как свинец и бетон, имеют ограничения: свинец может быть токсичным и громоздким, а бетон требует значительных толщин для эффективной защиты [2]. Это побуждает ученых разрабатывать новые материалы с улучшенными характеристиками.

Одним из перспективных направлений является использование композиционных материалов, в которых применяются наполнители с высоким атомным номером, например, вольфрам (W). Его высокая плотность (19,25 г/см³) значительно превосходит свинец и другие альтернативы, а также он не токсичен [3]. Исследования сравнили способности вольфрама и других наполнителей к экранированию гамма-излучения, показав, что наночастицы WO_3 имеют эффективность, сопоставимую с PbO [4]. Это подтверждает возможность создания бессвинцовых радиационных защитных материалов.

Экспериментальная часть

Методика синтеза композиционных материалов на основе полиэтилена и вольфрама. Для производства композиционных материалов использовались два компонента: порошок вольфрама марки ПВЧ с чистотой 99,99% и порошок ЛПЭВД марки UR644 (LOTTE Chemical, Южная Корея). Массовое содержание W составило 0 % и 70 %. Исходные порошки вольфрама и полиэтилена, взятые в стехиометрических пропорциях, тщательно перемешивались в агатовой ступке с добавлением этанола. Затем полученная смесь для улучшения гомогенизации подверглась мокрому помолу в среде этилового спирта с использованием планетарной шаровой мельницы BM6PRO (POWTEQ, Китай) в течение 30 минут при скорости вращения 250 об/мин. Для помола использовались карбидные шары диаметром 1 мм общим весом 1 кг. После этого смесь помещали в сушильный шкаф при температуре 90 °C для удаления спирта. Изготовление экспериментальных образцов осуществлялось методом термопрессования. Пресс-форма спроектирована в программе SOLIDWORKS и изготовлена по 3D-модели. Формование проводилось при температуре 200-220 °C и давлении 1-3 МПа. Размеры полученных образцов составили 2x2 см при толщине 1 мм.

Методика синтеза композиционных материалов на основе герметика и вольфрама. Для приготовления образца использовались герметик HYSOL EO7021 (Henkel, Германия) и вольфрамовый порошок марки ПВЧ с чистотой 99,99%. Массовое содержание W составило 0 % и 80 %. Компоненты герметика и вольфрамового порошка взвешивались в стехиометрических пропорциях. Затем смесь на магнитной мешалке перемешивалась в течение 15 минут до достижения однородной консистенции. Далее образец помещался на водяную баню на 10 минут для удаления воздушных пузырьков из системы. Готовая смесь заливалась в силиконовую форму размером 2x2 см, которая помещалась в сушильный шкаф для термической полимеризации. Полимеризация проходила при температуре 150 °C в течение 30 минут. После охлаждения образец извлекался из формы, его толщина составляла 1 мм.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования морфологии поперечного сечения и анализа химического состава представлены на рисунке 1.

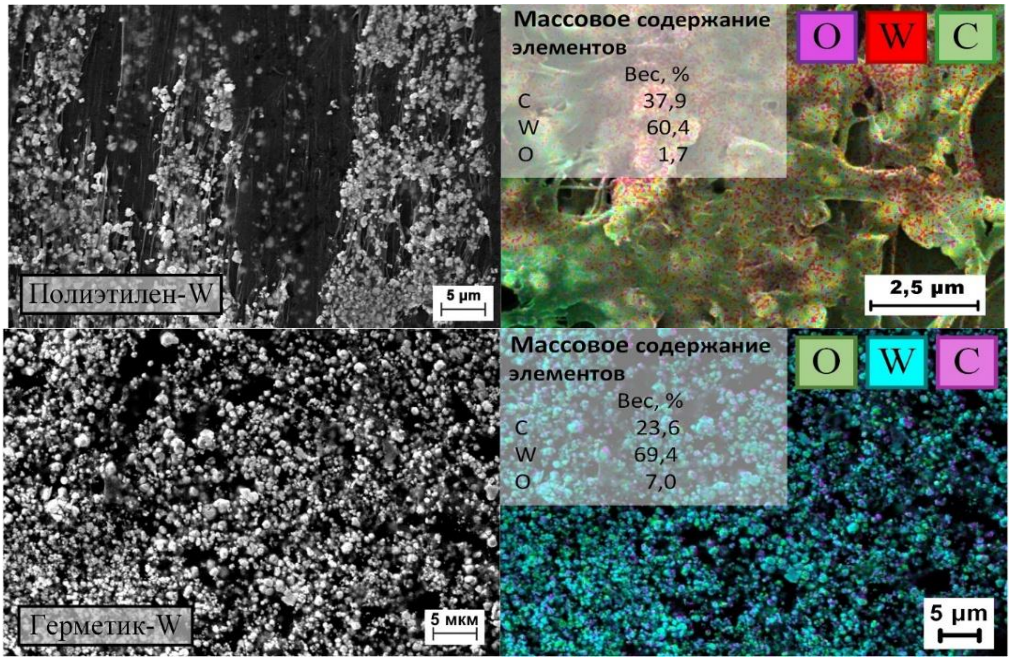


Рисунок 1. СЭМ-снимки композиционных материалов систем ЛПЭВД-W и герметик-W

На снимках, отражающих две системы, четко видны зерна вольфрама, окруженные полимерной матрицей. Из-за высокой эластичности и гибкости полиэтиленовой матрицы на фотографиях можно наблюдать отдельные полупрозрачные и рваные волокна полимера, за которыми также видны зерна W. Обращает на себя внимание наличие агломерированных групп в обеих системах. Однако образец герметик-W демонстрирует более равномерное распределение наполнителя и меньший объем пустот.

По картам химического состава видно, что композиционные материалы содержат в своем составе вольфрам и полимеры, представленные углеродом и кислородом. Изображения подтверждают более однородное распределение наполнителя в матрице герметика. При этом следует отметить уникально низкое содержание кислорода в образце ЛПЭВД-W (1,7%), в то время как образец герметик-W содержит в 4,1 раза больше кислорода.

Результаты рентгеноструктурного анализа композиционных материалов на основе полиэтилена и W представлены на рисунке 2. Дифрактограмма показывает, что композиционная система состоит из одной фазы с кубической решеткой (ОЦК-W). Замечено значительное увеличение интенсивности дифракционных пиков с увеличением содержания вольфрама в композитах, что указывает на большее количество атомов, способных рассеивать рентгеновские лучи, и свидетельствует о повышении плотности образцов. Чистый полиэтилен, в основном, имеет аморфную структуру, что подтверждается соответствующими пиками, указывающими на наличие низкокристаллических и высокоаморфных областей. Включение вольфрама в полиэтиленовую матрицу вызывает изменения в упорядоченности кристаллической решетки, что, в свою очередь, сказывается на интенсивности и положении дифракционных пиков. На дифрактограмме чистого полиэтилена можно наблюдать характерные пики в области низких углов.

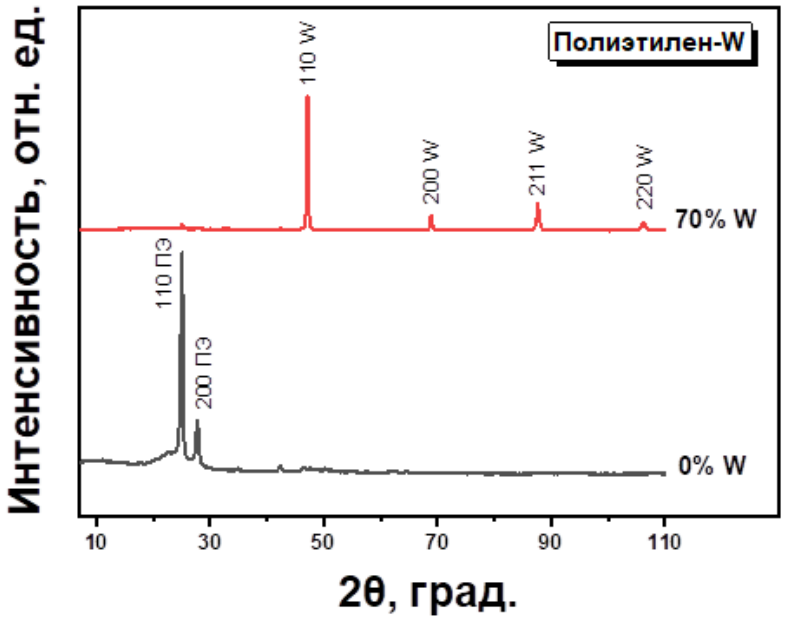


Рисунок 2. Результаты рентгеноструктурного анализа системы композиционных материалов ЛПЭВД-W

Результаты рентгеноструктурного анализа композиционных материалов системы герметик-W отображены на рисунке 3. Для экспериментального образца с содержанием вольфрама 80 % также была обнаружена объемно-центрированная кубическая фаза W. На дифрактограмме образца чистого герметика можно увидеть широкий пик в виде плато, что типично для полимерных материалов. Анализируя дифрактограммы, следует отметить, что пики герметика имеют значительно меньшую интенсивность и более широкую форму, что указывает на наличие значительного количества аморфных компонентов в его структуре.

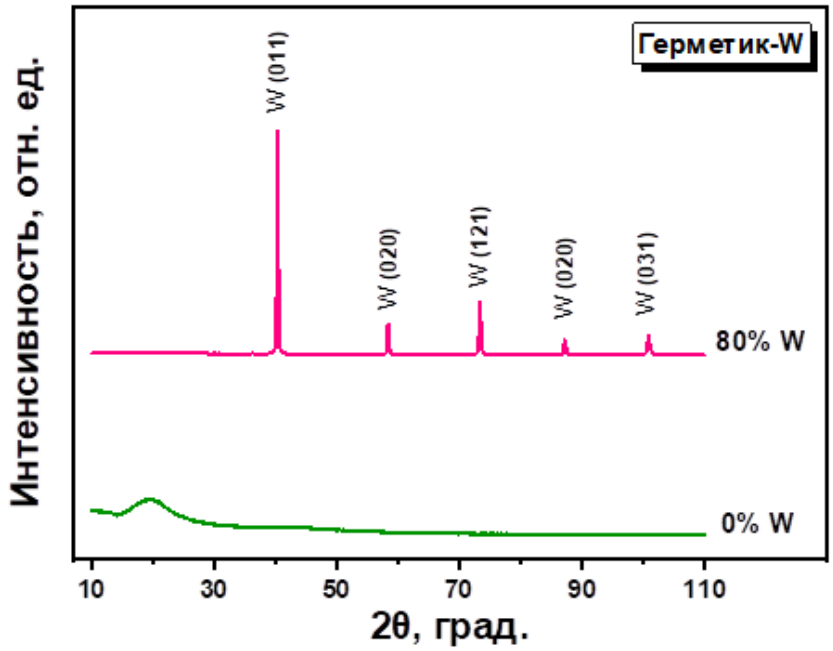


Рисунок 3. Результаты рентгеноструктурного анализа системы композиционных материалов герметик-W

Заключение

Проведено сравнительное исследование морфологии, карт химического состава, рентгеноструктурного анализа двух типов композиционных материалов: ЛПЭВД-W и герметик-W. Анализ морфологии поперечного сечения показал, что образец системы ЛРЭВД-W обладает наиболее неоднородной микроструктурой, что потенциально может негативно повлиять на его экранирующие свойства. Морфология системы герметик-W указывает на более равномерное распределение наполнителя. Согласно анализу карт химического состава, уровень кислорода в системе ЛПЭВД-W составляет всего 2,1%, в то время как система герметик-W продемонстрировала более высокое содержание порошка W (69,4%), что значительно усиливает ее экранирующие характеристики. Рентгеноструктурный анализ обеих систем подтвердил наличие ОЦК фазы вольфрама. Результаты исследования свидетельствуют о том, что система герметик-W, обладая более высоким содержанием вольфрама, имеет более значительные перспективы в области радиационного экранирования по сравнению с системой ЛПЭВД-W.

Список использованных источников:

[1] N. Şahin [и др.] Prog. Nucl. Energy. 135 (2021) 103703.
[2] N. J. AbuAlRoos [и др.] Radiat. Phys. Chem. 165 (2019) 108439.
[3] P. Banerjee [и др.] JOM. 49 (2019) 1702–1720.
[4] M. K. Pitchan [и др.] Mater. Des. 127 (2017) 193-203.

Эрбий в пористом кремнии для оптоэлектронных приложений

В. А. Яковцева*, С. А. Волчёк, К. И. Меледин

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

* e-mail: *yakovtseva@yahoo.com*

Аннотация

Представлено исследование возможности обеспечения эффективной интенсивности фотолюминесценции пористого кремния, легированного эрбием как из водного, так и спиртового растворов $Er(NO_3)_3$, путем изменения условий термического отжига, и проведено их сравнение для дальнейшего применения при изготовлении светодиодов и волноводов.

Ключевые слова: пористый кремний, эрбий, фотолюминесценция.

Введение

Кремний – не лучший материал для оптоэлектронных приложений. Но в оптоэлектронике есть приложения, где кремнию нет альтернативы. И это, прежде всего, оптические межсоединения в больших интегральных схемах, быстродействие и энергопотребление которых приближается к предельным значениям. Напомним, что в настоящее время кремний является основным материалом микроэлектроники. По сравнению с другими полупроводниковыми материалами он обладает рядом преимуществ, в первую очередь, технологичностью и дешевизной. В массовой микроэлектронике кремний продолжает занимать лидирующие позиции. Не удивительно, ведь кремниевая микроэлектроника совершенствовалась более сорока лет, в нее вложены гигантские средства.

С другой стороны, кремний является вполне приемлемым материалом для фотонных применений: прозрачен в телекоммуникационном окне; в одном чипе можно объединить оптические и электрические компоненты; технология изготовления кремниевых оптических приборов совместима с хорошо разработанными КМОП технологиями. Опираясь на многомиллиардную индустрию КМОП ИС, кремниевая фотоника имеет многообещающие перспективы для реализации крупномасштабных электронных и фотонных интегральных схем с тысячами оптических компонентов и миллионами транзисторов в будущем для интегрированных систем следующего поколения вычислений и коммуникаций [1 – 3].

При этом существует ряд серьезных проблем, связанных с реализацией таких перспектив. Основная проблема заключается в том, что кремний не относится к эффективным светоизлучателям. Как известно, принцип излучения света (электромагнитного излучения в видимом и близком к нему ультрафиолетовом и инфракрасном спектре) полупроводниковым материалом основан на излучательной рекомбинации носителей заряда при переходах из зоны проводимости в валентную зону, поскольку переходы электронов между состояниями происходят либо с испусканием, либо с поглощением квантов света. Однако, в непрямозонных полупроводниках, представителем которых является кремний, минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся на разных координатах волнового вектора. Рекомбинация возможна только при участии третьих партнеров, например, фононов или примесей. Энергия, выделяемая в результате перехода, главным образом рассеивается в виде тепловых колебаний решетки. Это приводит к тому, что в непрямозонном кремнии вероятность излучательной рекомбинации становится на порядок величины меньше, чем в прямозонных полупроводниках. Время излучательной рекомбинации велико, и этот процесс проистекает на фоне Оже-рекомбинации, поглощения свободными носителями. Поэтому без

специальных приемов перспективы создания эффективно работающего кремниевого светоизлучающего прибора крайне проблематичны. Недаром достижение оптической эффективности кремния называют святым Граалем полупроводниковой науки.

Тем не менее, эффективная излучательная рекомбинация в кремнии может быть обеспечена. Одним из путей создания светоизлучающих структур на основе кремния является введение в него редкоземельных элементов. При этом особый интерес представляет эрбий, поскольку в спектре люминесценции центра, содержащего трехзарядный ион эрбия Er^{3+}, наблюдаются узкие температурно-независимые линии на длине волны 546 нм (переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и на длине волны 1,54 мкм (переход $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) [4–5]. В настоящее время реализуются твердотельные лазеры и лазеры на оптических волокнах, излучающие в видимой области спектра на длине волны 546 нм, и лазеры диапазона 1,54 мкм. Кроме того, длина волны 1,54 мкм соответствует минимуму оптических потерь и дисперсии в волокнах из кварцевого стекла и является рабочим диапазоном в современных волоконно-оптических системах связи.

Несмотря на перспективность структур *Si:Er* для создания на их основе различных оптоэлектронных приборов, введение эрбия в кремний представляет серьезную проблему, поскольку эрбий имет низкую растворимость в кремнии. Значение равновесной растворимости эрбия в кремнии не превышает 10^{16} см$^{-3}$ [6], что для получения структур с высоким уровнем легирования делает практически невозможным использование равновесных методик, таких, как термическая диффузия. Поэтому в настоящее время для создания структур *Si:Er* широко используются неравновесные либо квазиравновесные методики: ионная имплантация, различные методы эпитаксиального наращивания и др. Чтобы улучшить легирование кремния эрбием, было предложено на кремниевой монокристаллической подложке формировать слой пористого кремния (*pSi*) с дальнейшим легированием этого слоя эрбием. Развитая сеть пор способствует проникновению ионов эрбия на всю толщину слоя *pSi*.

Экспериментальная часть

В качестве исходных подложек использовали пластины кремния *p*-типа 0,3 КДБ (111) и n^+-типа 0,01 КЭС (100). На поверхности кремниевых пластин формировали слои пористого кремния (*pSi*) толщиной 4 - 6 μm с пористостью 55% путем анодной обработки в 48% *HF* при плотности тока 10 мА/см^2. Анодирование проводили в нетермостатированной двухэлектродной фторопластовой ячейке с горизонтальным расположением рабочего электрода. В качестве источника тока использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT302N, управляемый компьютером. Введение эрбия в p-Si осуществляли путем катодной обработки как в водном, так и в этанольном 0,1М растворах пятиводной соли нитрата эрбия $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ при плотности тока 500 μA/см^2. Активацию *Er* в матрице *pSi* осуществляли путем высокотемпературного отжига в диффузионной печи. Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводили с помощью комплексной установки исследования спектральных характеристик.

Результаты и обсуждение

Ранее нами было обнаружено, что при катодной обработке *pSi* в 0,1 М растворе $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в *pSi* образуется гелеобразный осадок, содержащий эрбий. Показано, что формирование осадка происходит без участия электронов, т.е. процесс имеет не электрохимическую, а химическую природу [7]. Сначала происходит электрохимический процесс катодного восстановления водорода. Этот процесс приводит к нарушению ионного баланса в катодном пространстве, создавая его подщелачивание. Щелочная среда благоприятствует возникновению и развитию химической реакции образования гидроксида эрбия. Образуясь в виде геля, гидроксид эрбия физически адсорбируется на поверхности *pSi* катода в виде осадка.

В настоящей работе проведено исследование возможности обеспечения эффективной интенсивности ФЛ *pSi*, легированном *Er* как из водного, так и спиртового растворов $Er(NO_3)_3$,

путем изменения условий термического отжига, и проведено их сравнение для дальнейшего применения при изготовлении светодиодов и волноводов. На основе проведенных экспериментальных исследований были построены гистограммы интенсивности ФЛ *pSi:Er* в зависимости от атмосферы и длительности отжига, записанные при температуре 77 К (рис. 1а) и при температуре 300 К (рис. 1б).

Таблица 1. Вариация режимов термообработки образцов *pSi:Er*

1	2	3	4	5
320 °C 60 мин. Ar + 1000 °C 30 мин. Ar	320 °C 60 мин. O_2 + 1000 °C 30 мин. Ar	320 °C 60 мин. O_2 + 1000 °C 10 мин. Ar	1000 °C 30 мин. O_2	750 °C 10 мин. O_2 + 1000 °C 10 мин. Ar

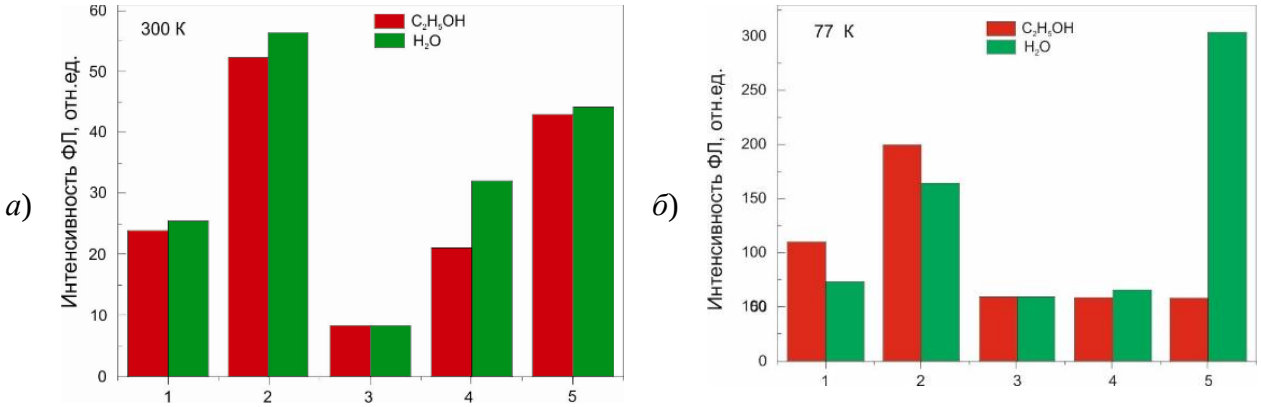


Рисунок 1. Изменение интенсивности ФЛ *pSi:Er* при вариации режимов термообработки: (а) записаны при Т =77 К; (б) записаны при Т = 300 К

Как видно из рис.1(а), максимальная интенсивность ФЛ наблюдается на образцах, легированных *Er* из водного раствора и отожженных на воздухе при температуре 750 ºС, а затем при 1000 ºС в атмосфере аргона. Образцы *pSi*, легированные *Er* из спиртового раствора, показывают после аналогичного отжига в 3 раза меньшую интенсивность ФЛ. Более детальное изучение зависимости интенсивности ФЛ *pSi:Er* от температуры и газовой атмосферы отжига позволило определить оптимальные режимы оптической активации *Er* в *pSi*, сформированном на кремнии *p*-типа проводимости: 1 стадия – 15±5 мин. при Т=750 ºС в кислороде; 2 стадия – 5-10 мин. при 1100 ºС в атмосфере аргона. Интенсивность ФЛ при таких режимах термообработки максимальна. Мы полагаем, что отжиг на воздухе обеспечивает окисление поверхности пор. Это способствует оптической активации ионов Er^{3+}. Дополнительный высокотемпературный отжиг способствует десорбции водорода и углеродных комплексов, которые попадают при катодной обработке в *pSi*, и тем самым обеспечивает эффективную люминесценцию эрбия.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности ФЛ *pSi:Er* на длине волны 1,54 мкм от температуры измерения фотолюминесценции. Как видно из рисунка 2, интенсивность ФЛ *pSi:Er* слабо изменяется при изменении температуры измерений от 77 К до 300 К. Этот результат очень интересен, так как показывает на слабое температурное гашение ФЛ *pSi:Er* при увеличении температуры измерения. Для монокристаллического кремния, например, характерно резкое, на несколько порядков, падение интенсивности люминесценции на длине волны 1,54 мкм. Слабое температурное гашение ФЛ *pSi:Er* свидетельствует о том, что материал матрицы *pSi* имеет бóльшую ширину запрещенной зоны, чем монокристаллический кремний. Этим материалом могут быть как кремниевые нанокристаллы с модифицированной вследствие квантово-размерного эффекта зонной структурой, так и аморфный слой кремния на поверхности нанокристаллитов, а также SiO_2-матрица ближнего порядка.

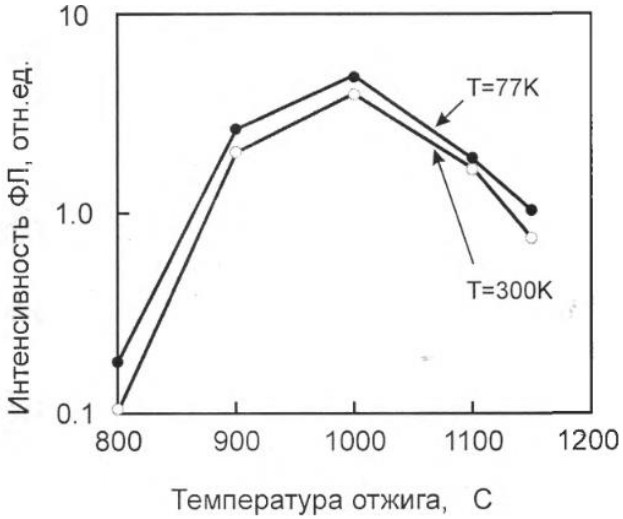


Рисунок 2. Зависимость интенсивности ФЛ *pSi:Er* на длине волны 1,54 мкм от температуры измерения фотолюминесценции

Заключение

Растворимость и глубина проникновения *Er* в *pSi* определяется толщиной исходного слоя *pSi* и легко может быть увеличен вплоть до десятков – сотен микрон. Кроме того, особенности структуры *pSi* обеспечивают более глубокое проникновение возбуждающего света в оптически активный слой. Известно, что для эффективной оптической активации *Er* необходимо присутствие кислорода в материале матрицы. В *pSi* по сравнению с объемным *Si* содержание кислорода намного выше как в свежеприготовленных, так и в отожженных на воздухе слоях *pSi*. Отжиг на воздухе обеспечивает окисление поверхности пор, способствующее повышению концентрации оптически активных трехвалентных ионов эрбия. При этом, температура окисления должна быть достаточно высокой (не менее 800 °C), чтобы обеспечить минимальную концентрацию безызлучательных центров на границе раздела Si–SiO_2.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при частичной поддержке Государственных программ научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание № 4.1.5, и «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и наноэлектроника», задание № 3.6.

Список использованных источников:

[1] L. Pavesi, J. Phys.: Condens. Matter 15(26) (2003) R1169.
[2] L. Pavesi [и др.] Silicon Photonics. Springer (2004) 1-50 [Online].
[3] N. Li [и др.] Scientific Reports, 10(1) (2020) 1114.
[4] W. J. Miniscalco, J. Lightwave Technol. 9 (1991) 234.
[5] A. Tünnermann [и др.] Phys. Bl 52(11) (1996) 1123.
[6] A.Polman [и др.] Properties of rare-earth doped crystalline silicon in Properties of silicon. R. Hull (Ed.) INSPEC. IEE (1999) 583.
[7] V. Yakovtseva [и др.] Heliyon 10 (2024) e34675.

Кристаллическая структура и магнитные свойства тонких пленок постоянных магнитов, содержащих редкоземельные металлы

А. В. Аплевич*, В. С. Гончаров, А. М. Живулько, П. Ю. Лопатко, Т. Ч. Мазаник

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, 220072, П. Бровки 19, Беларусь

* e-mail: *alex.aplevich@yandex.com*

Аннотация

В лаборатории физики магнитных материалов Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» синтезированы тонкие пленки на основе соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$. Установлено, что синтезированные пленки обладают кристаллической структурой, характерной поликристаллическим порошкам соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$. Пондеромоторным методом измерена удельная намагниченность пленок различной толщины в поле 0,86 Т и интервале температур 80-1000 К. Выявлено, что уменьшение толщины пленок приводит к уменьшению удельной намагниченности по причине уменьшения сил обменных магнитных взаимодействий, вследствие разрушения кристаллического упорядочения, и к их деградации.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, тонкие плёнки, постоянные магниты, кристаллическая структура, магнитные свойства.

Введение

Современные технологии магнитоэлектроники сталкиваются с необходимостью интеграции функциональных материалов, способных одновременно обеспечивать управление магнитными и электрическими полями. Такие материалы критически важны для разработки устройств следующего поколения: гибких дисплеев, энергоэффективных датчиков, компактных преобразователей энергии. Особое внимание уделяется тонкоплёночным системам на основе редкоземельных элементов, которые сочетают высокую магнитную анизотропию с полупроводниковым поведением. Однако существующие методы синтеза часто приводят к структурной неоднородности, ограничивающей воспроизводимость и эксплуатационные характеристики.

В этом контексте, тонкие плёнки на основе интерметаллических соединений Nd-Fe-B и Sm-Co представляют собой перспективные объекты для исследований. Эти материалы, известные своими выдающимися магнитотвёрдыми свойствами в объёмном состоянии, в тонкоплёночном виде демонстрируют ряд уникальных особенностей, связанных с размерными эффектами, изменениями кристаллической структуры и формированием новых электронных состояний.

Результаты

Методом вспышки (flash techinque), путём термического испарения зерен поликристаллических порошков соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$ диаметром Ø~0,1-0,3 мм и последующего осаждения их паров на подложки из оптического и кварцевого стекла, синтезированы тонкие слои толщиной от $d \leq 50$нм до $d \sim 1$ мкм по составу близкие к $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$ [1]. Использованы порошки для шихты синтеза: а) MQP-B^+(сплав Nd-Fe-B) для получения постоянных магнитов; б) крупицы постоянных магнита Nd-Fe-B и $SmCo_5$, изготовленных предприятием «ФЕРРИТ». Элементарные ячейки $SmCo_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$ представлены на рисунках 1-2.

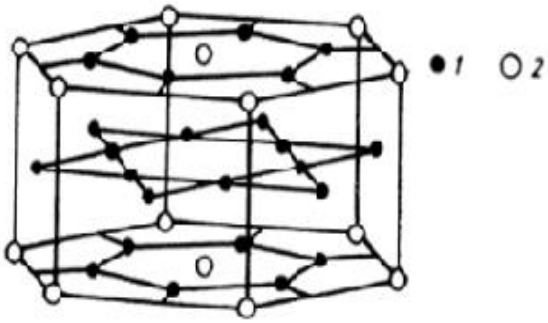


Рисунок 1. Элементарная кристаллическая ячейка интерметаллического соединения $SmCo_5$
1 – атомы кобальта; 2 – атомы РЗМ [2]

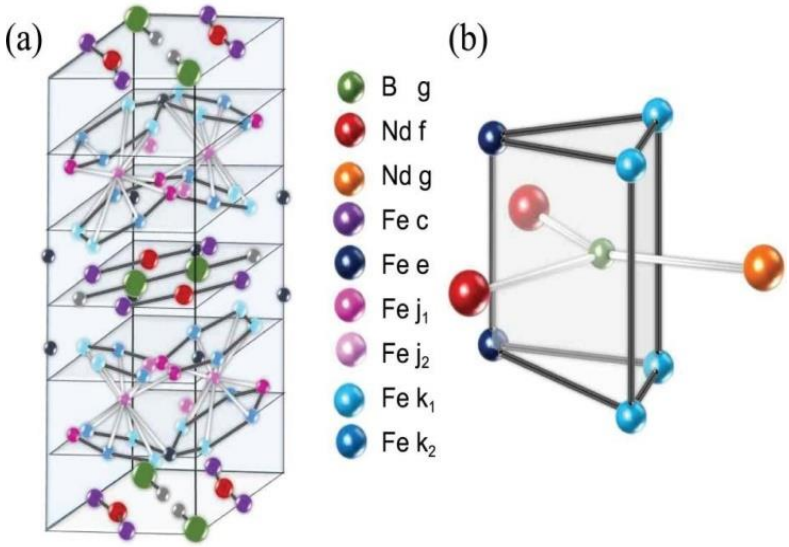


Рисунок 2. (a) Тетрагональная элементарная ячейка $Nd_2Fe_{14}B$ (пространственная группа P42/mnm) и (b) тригональная призма, содержащая атом бора в структуре $Nd_2Fe_{14}B$ [3]

Исследование кристаллической структуры плёнок систем Sm-Co и Nd-Fe-B проводилось с использованием рентгеноструктурного анализа для определения фазы и степени кристалличности синтезированных плёнок. Для исследования использовался рентгеновский дифрактометр типа ДРОН с Cu Kα излучением (λ = 0,15418 нм). Рентгенографическое сканирование проводилось в диапазоне углов 2θ от 20 ° до 90 ° с шагом 0,02 °.

На рентгенограммах исходных плёнок Sm-Co (до термической обработки) наблюдаются широкие размытые максимумы, типичные для аморфных и полукристаллических материалов (рисунок 3, а). Это указывает на наличие ближнего порядка в кристаллической структуре и значительную долю аморфной составляющей, что характерно для плёнок, полученных методом термического испарения без последующего отжига.

В процессе анализа выяснилось, что основным кристаллическим компонентом плёнок до отжига является гексагональная фаза $SmCo_5$ с частичным содержанием аморфного кобальта. При этом, отсутствие чётких пиков на рентгенограммах до обработки подтверждает наличие в материале значительной доли аморфной фазы.

После проведения отжига при температуре 580 °C, наблюдается увеличение степени кристаллизации (рисунок 3, б). На рентгенограммах плёнок Sm-Co после отжига выявлены чёткие рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам $SmCo_5$ и кубическому кобальту. Это указывает на успешную рекристаллизацию плёнок, что подтверждается узкими и интенсивными пиками, характерными для материалов с высокой степенью кристалличности. Отжиг устраняет дефекты кристаллической решётки и способствует стабилизации фазы $SmCo_5$, а также частичной кристаллизации аморфного кобальта в кубическую фазу.

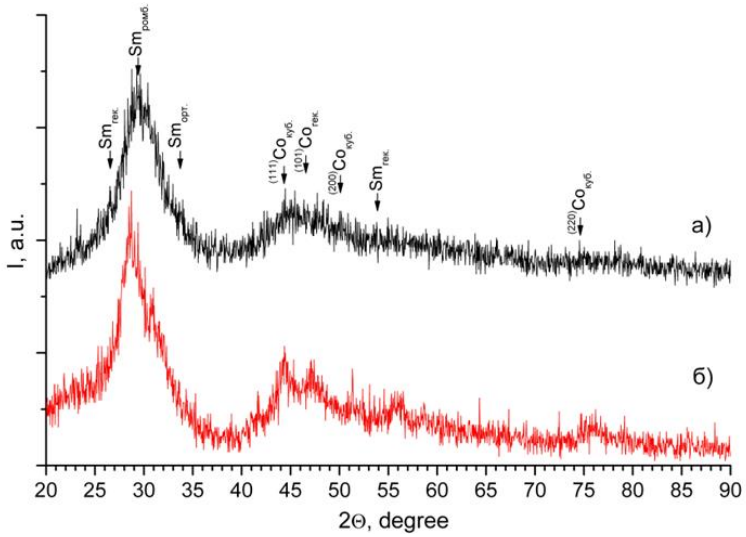


Рисунок 3. Рентгенограммы неотожённой (а) и отожённой при ~ 580 °С (б) плёнок Sm-Co при температуре подложки 300 °С

На рисунке 4 представлены результаты исследования кристаллической структуры пленок Nd-Fe-B, отожженных при ~ 580 °С. Рентгенограмма пленки Nd-Fe-B содержит рефлексы железа Fe.

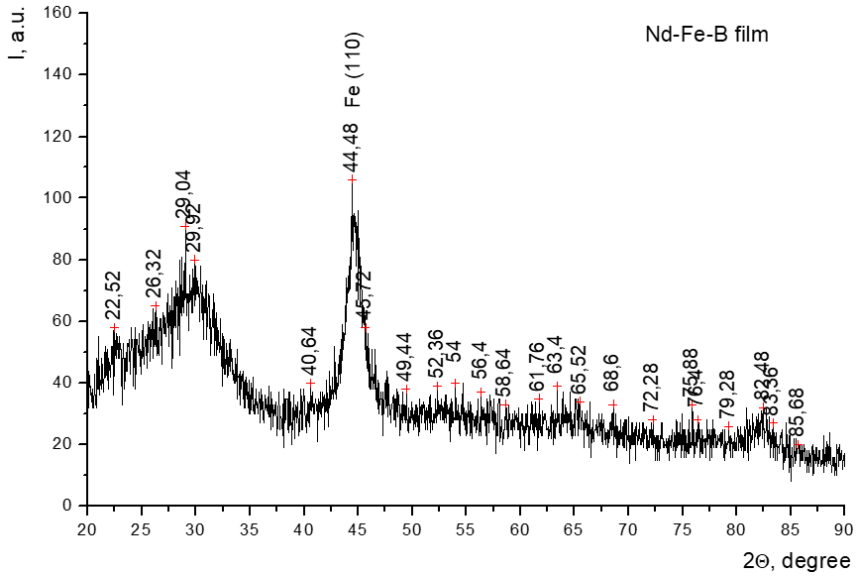


Рисунок 4. Рентгенограмма пленки Nd-Fe-B отожженной при ~ 580 °С

Причиной присутствия пиков на рентгенограммах пленок Nd-Fe-B свободных ионов железа, вероятно, является частичное разложение порошков исходной шихты при испарении. На рентгенограмме пленки, проявляются рефлексы типа “гало”. Это указывают на то, что в пленках имеет место кристаллическое состояние свойственное ближнему кристаллическому упорядочению. Несмотря на присутствие на рентгенограммах пленок рефлексов свободных ионов Co и Fe, кристаллическая структура пленок, полученных flash методом, является наиболее соответствующей кристаллической структуре порошков $SmCo_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$.

Измерения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости пленок Sm-Co и Nd-Fe-B выполнены пондеромоторным методом в интервале температур 80 – 1000 К в магнитном поле 0,86 Тл. На рисунках 5 представлены зависимости магнитной восприимчивости от температуры σ(T) для пленок Nd-Fe-B (a) и Sm-Co (b).

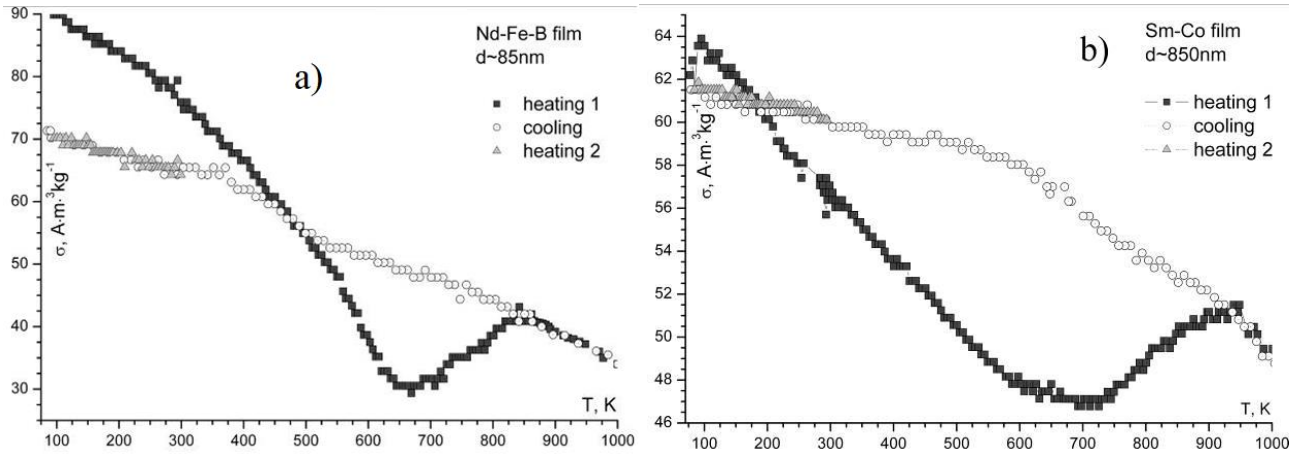


Рисунок 5. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры σ(T) для пленок Nd-Fe-B (a) и Sm-Co (b).

Толщина плёнки Co-Sm ~ 850 нм, а Nd-Fe-B ~100 нм. Зависимости σ(T) плёнок имеют минимум удельной намагниченности вблизи температур Кюри, характерные порошкам $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$. При температуре выше температуры минимума на обеих зависимостях наблюдается увеличение удельной намагниченности. Это может быть следствием распада соединений $SmCo_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$ с выделением несвязанных элементов Co и Fe. В результате при охлаждении ход зависимостей σ(T) уже не соответствуют зависимостям нагрева.

Анализ температурных зависимостей $\sigma=f(T)$ позволяет прийти к выводу, что уменьшение толщины пленок приводит к уменьшению удельной намагниченности по причине уменьшения сил обменных магнитных взаимодействий вследствие разрушения кристаллического упорядочения и к их деградации, приводящей увеличению количества не связанных ионов железа и кобальта.

Заключение

Синтезированы тонкие пленки на основе соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$. В результате экспериментов установлено, что синтезированные методом термического испарения пленки толщиной от $d \leq 50$нм до $d \sim 1$ мкм обладают кристаллической структурой свойственной поликристаллическим порошкам соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$, за исключением присутствия на рентгенограммах пленок на углах $2\theta = 44\text{-}45^0$ рефлексов малой интенсивности свободных ионов Fe и Co по причине частичного разложения порошков исходной шихты при испарении. Удельная намагниченность пленок толщиной ~1 мкм при 80 и 300 К близка по величине к намагниченности соответствующих порошков, используемых для синтеза пленок. Установлено, что величина намагниченности снижается при уменьшении толщины пленок.

Благодарность (финансирование): Работа выполнена в ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» при финансовой поддержке БРФФИ проект №Т24М-038

Список использованных источников:

[1] А.И. Галяс [и др.] Патент 2901 BY. Устройство порциальной подачи порошка в установке вакуумного напыления плёнок по методу вспышки.
[2] И.Б. Кекало [и др.] Физическое металловедение прецизионных сплавов; сплавы с особыми магнитными свойствами. Металлургия (1989) 495.
[3] A.P. Jadhav [и др.] Bull. Korean Chem. Soc. 35 (2014) 886.

Влияние степени катионного упорядочения Fe/Mo на температурную зависимость удельного электросопротивления в Sr_2FeMoO_6

Е. А. Артюх*, Н. А. Каланда

Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», ул.Петруся Бровки, 19, 220072 г.Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *artiukh@physics.by*

Аннотация

В данной работе рассматривается влияние степени катионного упорядочения Fe/Mo $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ на поведение удельного сопротивления материала и параметры потенциальных барьеров между зернами полискристаллического двойного перовскита. Показано, что с ростом катионного упорядочения Fe/Mo величина удельного электросопротивления $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ падает, также уменьшаются высота и ширина потенциального барьера на границах проводящих зерен, но, в то же время, растет площадь контакта между зернами.

Ключевые слова: электросопротивление, катионное упорядочение, двойные перовскиты, флуктуационно-индуцированное туннелирование.

Введение

Ферромолибдат стронция $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (SFMO) со структурой двойного перовскита является полуметаллическим ферримагнетиком обладает с практически 100%-й степенью спиновой поляризации электронов, а также высоким значением температуры Кюри (порядка 415 K), что делает этот материал очень перспективным для применения в спинтронике [1]. Однако широкое применение SFMO в спинтронике в данный момент ограничено низкой воспроизводимостью электротранспортных, магнитных и магниторезистивных свойств, что обусловлено формированием в материале антиструктурных дефектов, когда катион Fe занимает место катиона в подрешетке Mo, и наоборот.

Антиструктурные дефекты образуются во время высокотемпературного синтеза материала, следовательно, с помощью варьирования температуры, а также времени отжига можно получать SFMO с различной степенью катионного упорядочения Fe/Mo, и, следовательно, с различными электротранспортными характеристиками.

Целью данной работы является исследование влияния степени катионного упорядочения Fe/Mo SFMO на электротранспортные характеристики материала, высоту, ширину и площадь потенциального барьера между зернами.

Экспериментальная часть

Для получения твердых растворов SFMO в качестве исходных реагентов использовались порошки $SrCO_3$, Fe_2O_3, MoO_3 марок «ОСЧ». Реагенты в стехиометрическом соотношении смешивались с добавлением этилового спирта до получения гомогенного порошка. Полученный порошок прессовался под давлением около 250 МПа при комнатной температуре в таблетки диаметром 8 мм и толщиной 3-4 мм, после чего проводился отжиг в три этапа. 1-й этап: отжиг в течение 20 часов в воздушной среде при температуре T = 900 °C; 2-й этап: отжиг при температуре T = 1100 °C в течение 20 часов в газовой в потоке 1720 мл/ч Ar; и 3-й этап: отжиг при T=1100 °C в потоке 1720 мл/ч 10% H_2/Ar в течение различных промежутков времени: 10 ч, 14 ч, 19 ч и 27 ч для получения SFMO с различной степенью катионного упорядочения Fe/Mo.

Для определения степени катионного упорядочения Fe/Mo проводился качественный рентгено-фазовый анализ (РФА) полученных образцов на дифрактометре «ДРОН-3» в излучении CuKα при комнатной температуре. Анализ полученных данных проводился в программном обеспечении PowderCell методом Ритвельда. Фазовый состав идентифицировался по таблицам PCPDFWIN (версии 2.0).

Электротранспортные и магниторезистивные свойства образцов изучались с помощью магнетометра «Cryogen-Free High-magnetic field Measurement System Vibrating Sample Magnetometer» модели CFM-14T-H3-IVTI-25 фирмы «Cryogenic Ltd.»

Результаты и обсуждение

Результаты РФА представлены на рисунке 1. Полученные в результате отжигов образцы получили названия в зависимости от степени катионного упорядочения Fe/Mo (P), определяемого по формуле $P = (2 \cdot SOF\text{-}1) \cdot 100\%$, где SOF – фактор заселенности позиций, параметр, отображающий степень заполнения катионами Fe соответствующей ему подрешетки SFMO. Таким образом, образцу SFMO-60 соответствует $P = 60\%$ и т.д.

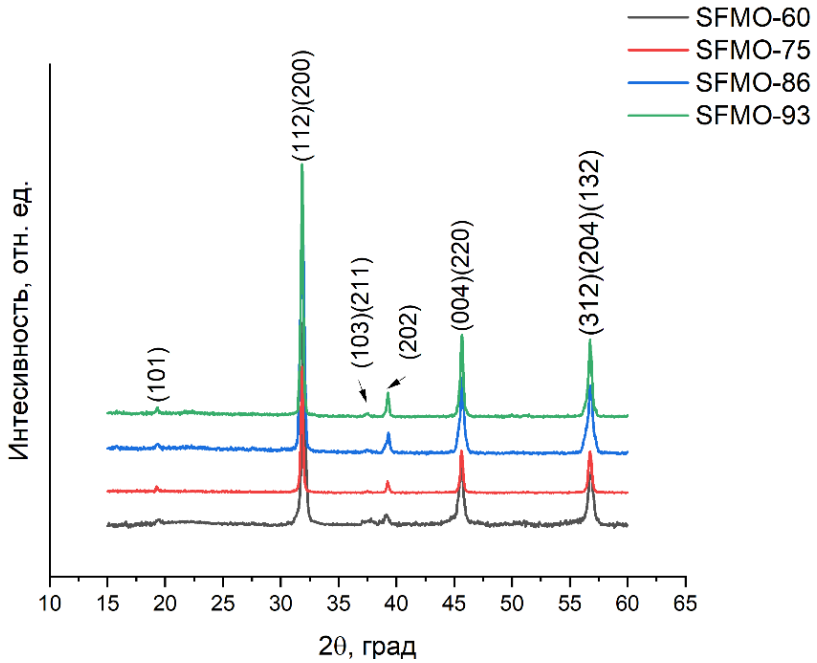


Рисунок 1. Результаты рентгено-фазового анализа образцов $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в зависимости от степени катионного упорядочения Fe/Mo (P) (название образца соответствует степени P)

Из рисунка 1 видно, что все полученные образцы являются однофазными, на дифрактограммах образцов присутствует рефлекс (101), соответствующий упорядочению катионов Fe/Mo в плоскости (101) кристалла SFMO. Образец SFMO-60 соответствует 10 ч третьего этапа отжига, SFMO-75 – 14 ч, SFMO-86 – 19 ч и SFMO-93 –27 ч отжига.

Аппроксимация температурных зависимостей удельного сопротивления полученных образцов SFMO в зависимости от степени катионного упорядочения Fe/Mo проводилась следущим выражением [2]:

$$\rho(T) = \rho_{FIT}\left(\frac{T_1}{T_0+T}\right) + \rho_0 + A_n T^n, \quad (1)$$

Первое слагаемое выражения (1), описывающее низкотемпературную область зависимости удельного сопротивления SFMO соответствует модели флуктуационно-индуцированного туннелирования (ФИТ), которая описывается следующими параметрами:

ρ_{FIT} – величина удельного сопротивления при $T \to \infty$; T_1 и T_0 – параметры модели, позволяющие определить высоту потенциального барьера V_0, его ширину w, и площадь контакта зерен A. Эти параметры определяются следущими выражениями:

$$eV_0 = k_B T_1, \tag{2}$$

где e – заряд электрона, k_B – постоянная Больцмана;

$$w = \frac{\hbar}{\pi T_0}\sqrt{\frac{2T_1}{m_e k_B}}, \tag{3}$$

где ħ – редуцированная постоянная Планка, m_e – масса электрона;

$$A = \frac{k_B T_1 e^2 w}{8\varepsilon_0 V_0^2}, \tag{4}$$

где ε_0 – электрическая постоянная.

Второе и третье слагаемые выражения (1) описывают высокотемпературную область зависимости удельного сопротивления SFMO: ρ_0 – независящее от температуры остаточное удельное сопротивление материала, обусловленное наличием в нем примесей; A_n – предэкспоненциальный множитель, определяющий степень влияния высокотемпературного механизма электросопротивления материала; n – параметр, определяющий вклад высокотемпературных механизмов рассеяния электронов.

Полученные экспериментальные температурные зависимости удельного сопротивления SFMO с различной степенью катионного упорядочения Fe/Mo (P), а также результаты аппроксимации этих зависимостей выражением (1) представлены на рисунке 2.

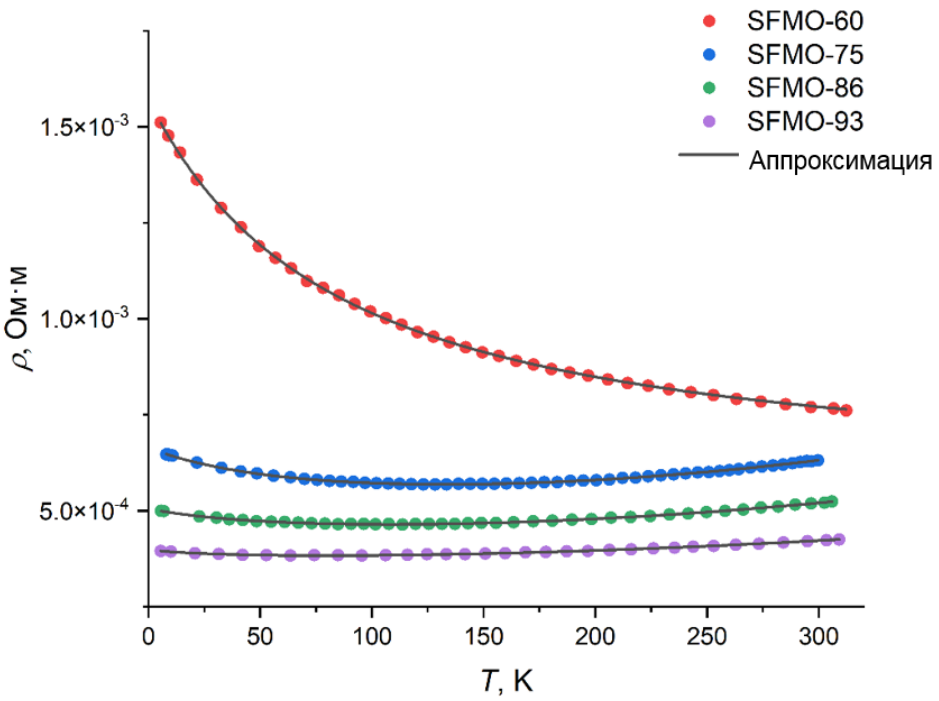


Рисунок 2. Аппроксимация температурных зависимостей удельного сопротивления SFMO с различной степенью катионного упорядочения Fe/Mo (P) выражением (1)

Результаты аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 2) выражением (1), а также рассчитанные параметры потенциальных барьеров полученных образцов SFMO выражениями (2)-(4) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты аппроксимации экспериментальных данных выражением (1), а также параметры потенциальных барьеров полученных образцов SFMO

Параметр	SFMO-60	SFMO-75	SFMO-86	SFMO-93
ρ_{FIT}, Ом·м	$5{,}50\cdot10^{-4}$	$1{,}25\cdot10^{-4}$	$7{,}34\cdot10^{-5}$	$3{,}87\cdot10^{-5}$
T_1, K	148	120	95	70
T_0, K	139	130	120	106
ρ_0, Ом·м	-	$3{,}49\cdot10^{-4}$	$3.42\cdot10^{-4}$	$3{,}23\cdot10^{-4}$
A_n, Ом·м·К$^{-2}$	-	$1{,}06\cdot10^{-9}$	$7{,}46\cdot10^{-10}$	$5{,}66\cdot10^{-10}$
n	-	2,07	2,10	2,12
V_0, мэВ	12,8	10,3	8,19	6,03
w, нм	1,17	1,13	1,09	1,06
A, нм^2	206,06	258,03	312,04	398,88

Из полученных данных следует, что с ростом степени катионного упорядочения Fe/Mo (P) удельное сопротивление SFMO падает, также уменьшаются высота V_0 и ширина w потенциального барьера на границах зерен, однако площадь контакта зерен A растет. Увеличение параметра A соответствует процессу рекристаллизации дефектных границ зерен в процессе длительного отжига – в этом случае изначально дефектные границы зерен при высоких температурах со временем упорядочиваются в соответствии с объемом зерна, а сами границы зерен утоняются.

Полученное значение $n \approx 2$ в выражении (1) соответствует электрон-фононному рассеянию, свойственному металлическим системам, к которым и относится SFMO.

Заключение

Рассмотренные в данной работе температурные зависимости удельного сопротивления $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ позволили определить влияние степени катионного упорядочения Fe/Mo (P) на параметры потенциальных барьеров. Показано, что с увеличением времени высокотемпературного отжига P растет, что влечет за собой уменьшение высоты V_0 и ширины w потенциальных барьеров, однако, в то же время, растет площадь контакта зерен A, что в совокупности приводит к уменьшению удельного сопротивления $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$.

Список использованных источников:

[1] K.-I. Kobayashi [и др.] Nature 395 (1998) 677-680.
[2] G. Suchaneck [и др.] Ceramics 7 (2024) 491-503.

Процессы контактного взаимодействия компонентов (FeC)-(CuSn) в металлических связках алмазного-отрезного инструмента

А. М. Кузей [1], В. Е. Бабич [1,2]*

[1]*ГНУ «ФТИ НАН Беларуси», ул. Купревича, 10, 220141 г. Минск, Республика Беларусь*
[2]*Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, ул. Машиностроителей 25, 220118 г. Минск, Республика Беларусь*

* e-mail: *babich83@mail.ru*

Аннотация

Методами электронной сканирующей, оптической микроскопии изучен процесс контактного взаимодействия между компонентами материала (FeC)-(CuSn). Установлено, что с процессами в частицах железо-углеродного сплава протекают процессы диффузии атомов меди, олова в α-Fe и цементита. Данные процессы приводят к образованию комплексно легированного твердого раствора меди, олова в α-Fe и снижению термического устойчивого цементита.

Ключевые слова: матрица, железо-углеродный сплав, графит, коэффициент трения.

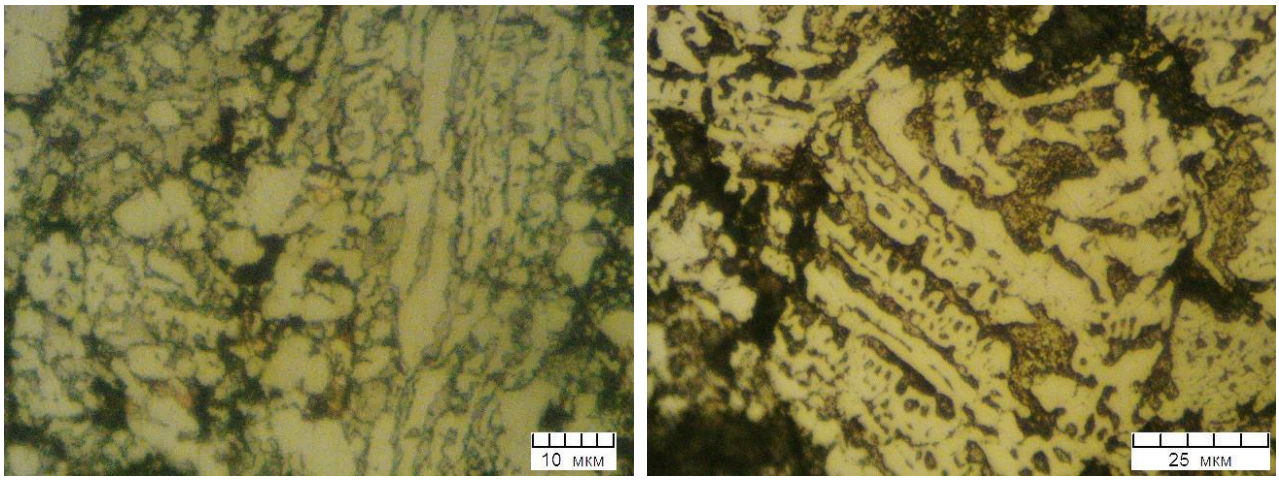
Процессы контактного взаимодействия в двойных системах твердый металл – твердый металл изучены весьма подробно [1]. Взаимодействие между двумя металлами в таких системах протекает как взаимная диффузия атомов одного металла в другой приводящая в зависимости от физико-химических металлов условий контактного взаимодействия, к образованию двух твердых растворов, либо двух твердых растворов и частиц интерметаллов по границе раздела. Состав, структура интерметаллидов определяется физико-химическими характеристиками металлов диффузионной пары. Данные исследования являются актуальными в сфере создания металлических матриц алмазного отрезного инструмента.

В сплавах, в процессах контактного взаимодействия по границе раздела участвуют и структурные элементы сплавов: интерметаллиды, прослойки эвтектики, области твердых растворов и т.д. Термическая устойчивость структуры композиционных материалов будет определяться и характером взаимодействия структурных элементов сплава диффузионной пары с легирующими элементами в сплаве при термической обработке композиционных материалов.

Методами электронной сканирующей, оптической микроскопии изучен процесс контактного взаимодействия между компонентами материала (FeC)-(CuSn). Содержание углерода в железо-углеродном сплаве составляло 5,1 масс%, олова в медно-оловянном сплаве – 10 мас.%. Исходные компоненты были подвержены размолом отливок. Композиционные материалы (Fe-C) – (Cu-Sn) были получены холодным компектированием порошков с последующим горячем прессованием брикетов. Содержание частиц сплава (Cu-Sn) в композиционном материале составило 20 масс.%. Брикеты спекали при 1000 К в течение 72 часов в атмосфере аргона.

Структура сплава Fe – 5,1 масс.% С в отливке представляет собой зерна первичного цементита (Fe_3C), прослойки эвтектики (ледебурита) и кристаллов графита игольной формы между ними (рисунок 1,а). Частицы сплава Fe-5,1 мас. %С состоят из цементита и ледебурита и их сочетаний (рисунок 1,б).

Твердость брикета из композиционного материала (Fe-C) (Cu-Sn) в исходном состоянии составляет 96 HRB_{100}, а после спекания в течение 24, 48 72 часов 94 HRB_{100}, 92 HRB_{100}, 88 HRB_{100} соответственно.

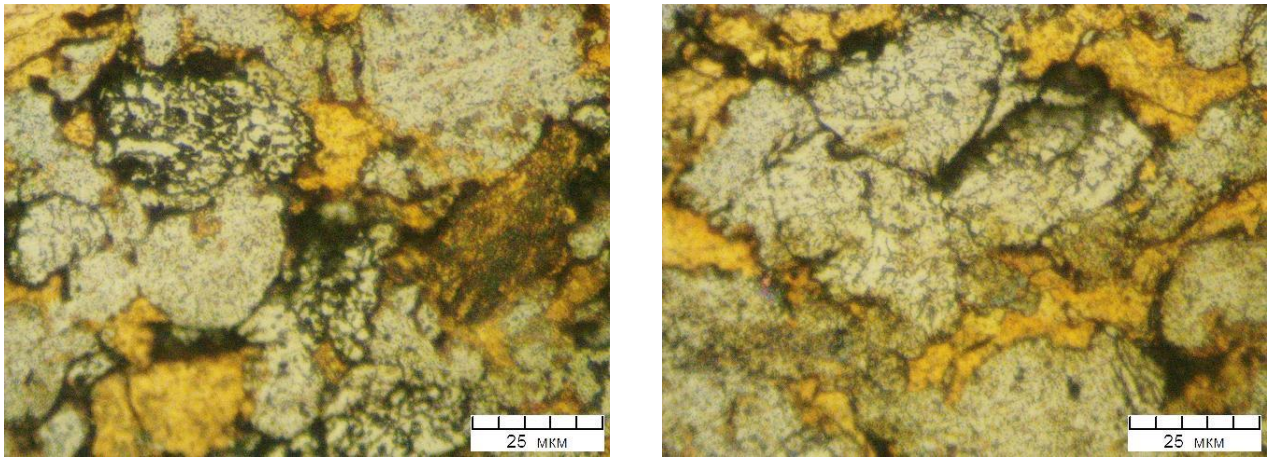


а б

Рисунок 1. Микроструктура сплава Fe-5,1 мас.С (а) и частицы сплава (б)

Коэффициент трения композиционного материала снижается с 0,6 до 0,5, 0,4 и 0,3 после 24, 48 и 72 часов отжига.

Отжиг брикетов сопровождается изменением структуры и состава частиц сплава Fe-5,1 мас%С . После 24 часов в частицах цементита появляются прослойки углерода, а в частицах с мотивами структуры ледебурита происходит распад исходной пластичной структуры (рисунок 2).



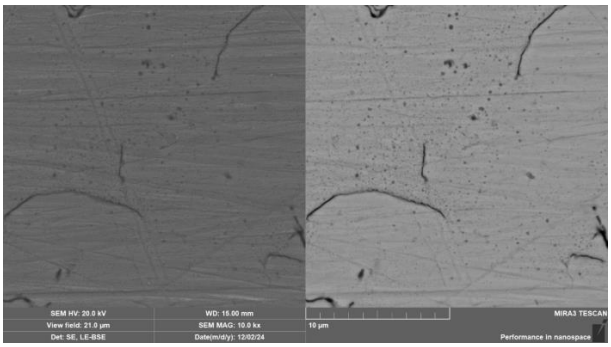
а б

Рисунок 2. Микроструктура частиц сплава Fe-5,1мас%С после отжига композиционного материала (Fe-C)- (Cu-Sn)
а – структура частиц цементита
б – структура частиц эвтектика (ледебурита).

Увеличение длительности отжига до 48, 72 часов приводит к образованию в прослойках железо-углеродистого сплава пластичных и округлых частиц графита (рисунок 3).

Отжиг композиционных материалов (Fe-C) – (Cu-Sn) приводит не только к изменению структуры частиц железо-углеродного сплава, но и изменению их состава. По данным рентгеноспектрального анализа после 48 часов отжига содержание меди и олова в частицах железо-углеродного сплава достигает 1,6 мас% и 0,4 мас. % соответственно.

а)



б)

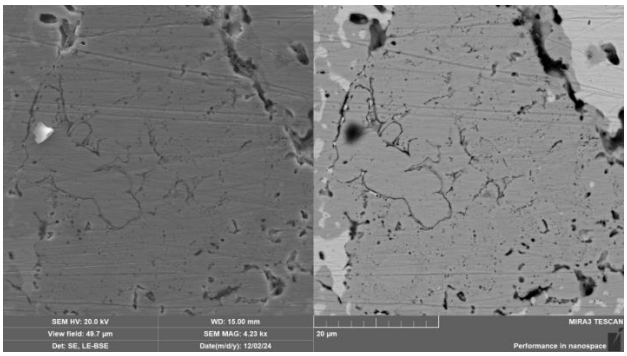


Рисунок 3. Микроструктура частиц сплава железо-углерод в композиционном материале (Fe-C) – (Cu-Sn):
а – отжиг композиционного материала в течение 48 часов;
б – отжиг композиционного материала в течение 72 часов

Характер изменения микроструктуры композиционного материала при отжиге показал, что распад исходной структуры ледебурита [Fe3C+(α-Fe+Fe_3C)] происходит в течение 24 часового отжига (рис. 2). Увеличение длительности отжига сопровождается изменением формы размеров прослоек α-Fe+Fe_3C, приводящей к увеличению размеров прослоек α-Fe и выявлению ультрадисперсных частиц графита (рис. 3). Присутствие в структуре частиц железо-углеродного сплава дисперсных пластинчатой формы частиц углерода и ультрадисперсных (размерами 0,1-0,2 мкм) показывает, что рост частиц графита пластичной формы протекает по механизму и растворения-осаждения.

Присутствие в структуре железо-углеродного сплава ультрадисперсных частиц графита и отсутствия металлов структуры эвтектоида (α-Fe+Fe_3C) – дает основания считать, что образование (и рост) ультрадисперсных частиц графита происходит при расстоянии в α-Fe частиц эвтектоида (Fe_3C), диффузии углерода в α-Fe и осаждению (кристаллизации) на поверхности дисперсных (ультрадисперсных) частиц углерода. Рост частиц графита пластичной формы, при увеличении длительности отжига происходит в следствии растворения ультрадисперсных частиц графита в α-Fe и диффузии сплавов углерода и их осаждению на частицах графита пластичной формы. Одновременно, с процессами в частицах железо-углеродного сплава протекают процессы диффузии атомов меди, олова в α-Fe и цементита. Данные процессы приводят к образованию комплексно легированного твердого раствора меди, олова в α-Fe и снижению термического устойчивого цементита. После 48 и 72 часов отжига в структуре частиц железа представляют прослойки графита и отмечается снижение коэффициента трения.

Список использованных источников:

[1] A. Sidorenko, Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy. 5 (2015) 53–63.
[2] Н.В. Новиков (ред.) Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы. Т.2. В кн.: Синтетические сверхтвердые материалы. Наукова Думка (1986) 264.

Исследование влияния добавок оксида магния на свойства керамических материалов на основе титаната бария – титаната стронция

Л. А. Близнюк[1*], Н. В. Любецкий[2], В. В. Михайлов[1], В. И. Каско[1], Т. П. Петроченко[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, д. 19, 220072 г. Минск, Республика Беларусь
[2] Белорусский государственный университет, кафедра радиофизики и цифровых медиа технологий, ул. Курчатова, д.1, 220064 г. Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *luyda@physics.by*

Аннотация

В работе исследовано влияние добавок оксида магния на свойства керамических материлов на основе твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST). Приведены экспериментальные результаты измерений элекрофизических свойств керамик BST и BST - MgO. Представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в СВЧ диапазоне.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, амплитудно – частотная характеристика, тангенс угла диэлектрических потерь.

Введение

Как известно, диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков изменяется в зависимости от постоянного электрического поля, что даёт им высокий потенциал в качестве кандидатов для перестраиваемых устройств. BST-керамика имеет слишком большие диэлектрические потери для использования в устройствах с СВЧ-настройкой. Для достижения оптимального баланса между параметрами перестраиваемых устройств, такими как диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, возможность перестройки и скорость отклика, в состав добавляются несегнетоэлектрические соединения (MgO, Al_2O_3, Mg_2TiO_4, $MgAl_2O_4$ и др.).

В работах [1-3] приведены экспериментальные результаты исследования свойств сегнетоэлектрической керамики на основе титаната бария−стронция с добавками материалов с низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для использования в СВЧ-устройствах ускорительной техники.

В работе [4] для подстройки частоты в ускорительных устройствах заряженных частиц, в которых применяются кильватерные поля большой мощности и напряженности (электрическое поле в импульсе до 100 МВ/м), исследовалась регулируемая диэлектрическая волноводная структура (ДВС) на основе сегнетоэлектричекой керамики $(Ba,Sr)TiO_3$ с добавками MgO и Mg_2TiO_4. Эти добавки позволили уменьшить диэлектрические потери керамики и увеличить ее перестраиваемость. При этом использовались только объемные керамические материалы, так как пленочные не выдерживают больших уровней напряженности электрического поля.

В работе [5] был разработан композиционный материал BST(M), работающий в частотном диапазоне L-диапазона (0,4-1,6 ГГц) для использования в качестве сегнетоэлектрических активных фазосдвигающих и управляющих элементах для ускорительных устройств. При разработке методов получения новых материалов с $\varepsilon \approx 150$-300 также исследовалась их возможность работы в воздухе при полях смещения 15 кВ/см и значениях тангенса угла потерь менее значения $(5\text{-}6)\times10^{-4}$ при 300-1300 МГц. Было обнаружено, что при увеличении содержания диэлектрических добавок в сегнетоэлектрические композиты на основе твердого

раствора с соотношением $BaTiO_3/SrTiO_3$ = 55/45, можно уменьшить диэлектрическую проницаемость от 600 до 150 и ниже соответственно.

Экспериментальная часть

По обычной керамической технологии были изготовлены композиционные материалы на основе керамики BST-MgO. Компоненты смеси $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ в соответствии с концентрациями мас.%, указанными в таблице 1, смешивали с оксидом магния MgO в количестве 10, 20, 30, 50 мас.%. Образцы керамических материалов прессовались в виде дисков диаметром 16 мм. Далее их спекали в электрической печи в воздушной атмосфере при температуре 1380°C в течение 1-2 ч и шлифовали до толщины 2,8±0,01 мм. Для измерения электрических параметров на образцы нанесли серебрянные электроды.

Таблица 1. Состав сегнетоэлектрических образцов

Наименование образца	**BST-1**	**BST-2**	**BST-3**
$BaTiO_3$, %	10	30	50
$SrTiO_3$, %	90	70	50

Измерение электрофизических свойств (ёмкость, тангенс диэлектрических потерь) на частоте 1 МГц были выполнены с использованием установки – измерителя иммитанса Е7-12.

Для измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса потерь использовали анализатор импеданса материалов Agilent E4991A с емкостным преобразователем 16453A, на электроды которого подавалось напряжение ±42 вольт (стандартное для прибора). Анализатор позволяет исследовать свойства материалов в диапазоне 0,1-1 ГГц.

Электрофизические свойства в частотном диапазоне от 100 кГц до 8,5 ГГц были измерены на полированных (неметаллизированных) образцах с использованием векторного анализатора Agilent E5071C двумя способами: на полосковой линии и методом волноводно-диэлектрического резонатора.

Для осуществления метода волноводно-диэлектрического резонатора, например, в диапазоне 1,8-3,2ГГц использовался металлический волновод сечением 90х45 мм^2, в который устанавливался образец, и два коаксиально-волноводных перехода (КВП). КВП соединялись с волноводом и подключались к векторному анализатору Е5071С. В режиме измерения параметра S_{21}(от входа к выходу) определялись резонансная частота и добротность амплитудно-частотной зависимости, по которым вычисляются электрофизические свойства контролируемого материала. Для диапазона 3,2-4,8 ГГц использовался металлический волновод и два КВП сечением 58х25 мм^2; для диапазона 4,8-6,85ГГц – металлический волновод и два КВП сечением 40х20 мм^2; для диапазона 6,8-8,5 ГГц – металлический волновод и два КВП сечением 28,5х12,6 мм^2.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений представлены в таблице 2.

При измерении образцов на Agilent E4991A в диапазоне частот 0,5–1 ГГц наблюдалось наличие размытых фазовых переходов, поэтому измерения проводились до 0,4 ГГц. Фазовый переход приводит к искажению данных (таблица 2), что делает невозможным их использования для последующих расчётов, но достаточным для оценки тенденций и зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса потерь от концентрации масс $BaTiO_3$ и MgO.

Таблица 2. Состав и измеренные электрофизические свойства композиционных материалов на основе керамики BST-MgO

Составы	Полосковая линия		Волновод		E7-12		Agilent E4991A + 16453A (±42V)			
	$f_п$, ГГц	**$\varepsilon_п$**	**$f_в$, ГГц**	**$\varepsilon_в$**	**ε**	**tgδ**	**ε_{100}**	**ε_{400}**	**$tg\delta_{100}$**	**$tg\delta_{400}$**
BST-1 + MgO (0%)	1,898	274	1,818	299	286	0,0037	1175	1366	2,08	19,87
BST-1 + MgO (10%)	2,383	163	2,340	169	180	0,0019	718	777	1,90	3,17
BST-1 + MgO (20%)	2,767	124	2,784	123	128	0,0010	546	565	1,25	1,46
BST-1 + MgO (30%)	3,663	71	3,313	87	88	0,0002	327	334	0,82	0,45
BST-1 + MgO (50%)	5,039	39	4,534	49	46	0,0001	155	157	0,35	0,06
BST-2 + MgO (0%)	1,570	394	1,513	424	415	0,0045	1806	2337	5,60	20,03
BST-2 + MgO (10%)	1,849	284	1,741	320	284	0,0014	1244	1555	3,25	4,18
BST-2 + MgO (20%)	2,185	202	1,992	243	219	0,0006	917	994	2,32	3,31
BST-2 + MgO (30%)	2,640	146	2,402	176	148	0,0005	575	611	1,33	0,39
BST-2 + MgO (50%)	4,150	62	3,791	74	63	0,0003	203	213	0,50	0,02
BST-3 + MgO (0%)	1,173	684	<1,40	-	762	0,0019	3476	6142	8,54	134,81
BST-3 + MgO (10%)	1,390	505	<1,40	-	496	0,0008	2272	2976	5,20	16,59
BST-3 + MgO (20%)	1,560	406	1,502	438	371	0,0005	1808	2183	4,82	13,26
BST-3 + MgO (30%)	1,980	260	1,832	304	248	0,0001	1044	1162	2,28	0,59
BST-3 + MgO (50%)	3,280	98	3,029	115	128	0,0001	318	332	0,69	0,25

Как видно, увеличение концентрации MgO в композициях BST-1, BST-2 и BST-3 приводит к снижению показателя диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{BST\ +0\%\ MgO}$ / $\varepsilon_{BST\ +50\%\ MgO}$ ≈ 6-7) и тангенса потерь (до 0,0001 при 50% MgO). В то же время, рост содержания $BaTiO_3$ способствует увеличению значений этих параметров.

Зависимость характеристик (ε и tgδ) от частоты (от 100 до 400 МГц) усиливается, и более высокая концентрация $BaTiO_3$ приводит к более выраженной реакции на частоту. Внедрение MgO в состав BST значительно ослабляет частотную зависимость проницаемости и потерь. Добавляя 50% MgO к BST-1, BST-2 и BST-3, можно практически нивелировать влияние частоты на проницаемость.

Измеренные амплитудно-частотные зависимости S_{21} полосковой линии с установленными на ней сегнетоэлектрическими образцами BST-1,BST-2, BST-3, содержащих различное количество MgO, представлены на рисунке 1. По этим зависимостям рассчитаны электрофизические свойства композиционных материалов (таблица 2).

На рисунке 1 видно, что увлечение концентрации MgO ведёт к смещению резонансной частоты в область более высоких частот, а увеличение содержания $BaTiO_3$ наоборот приводит к смещению в область более низких частот.

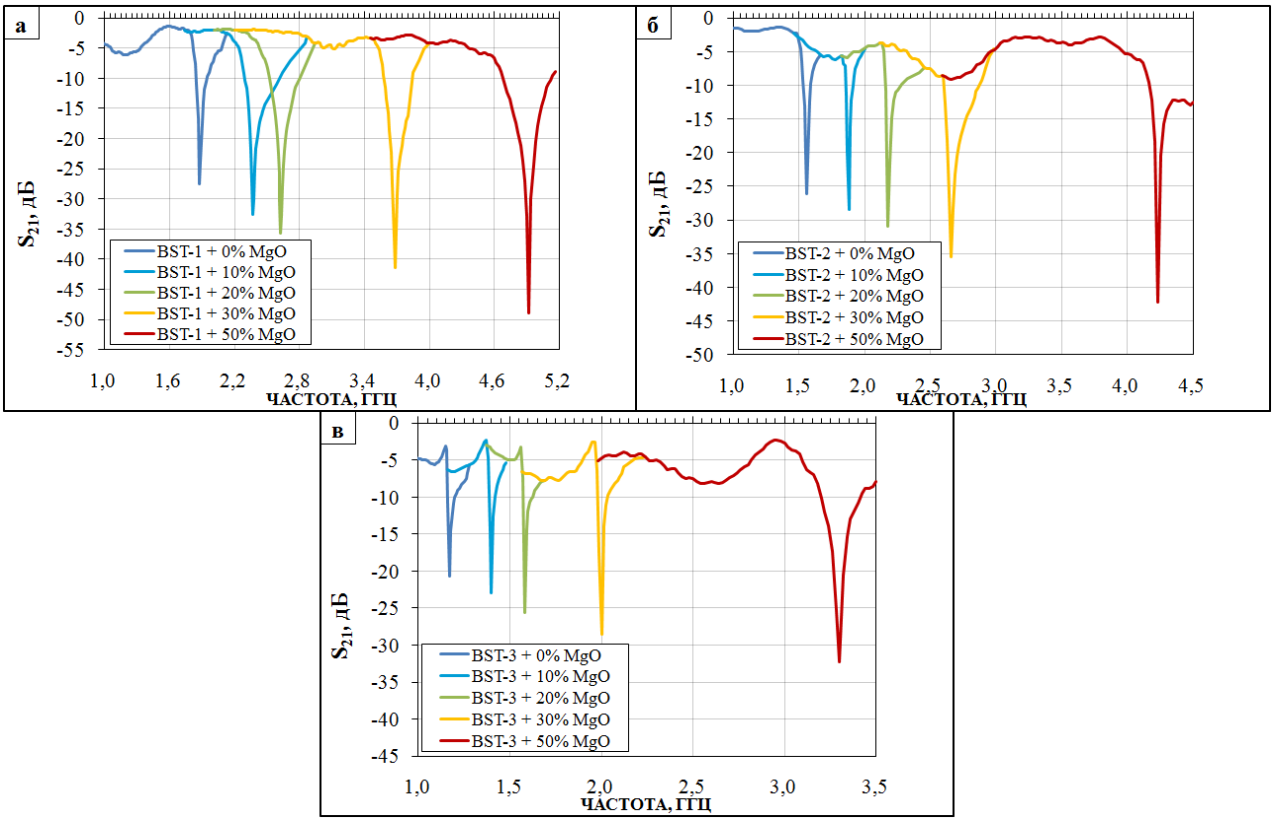


Рисунок 1. Амплитудно-частотные зависимости S_{21} полосковой линии с установленными на ней сегнетоэлектрическими образцами: а) BST-1; б) BST-2; в) BST-3, содержащих различное количество MgO

Заключение

Исследования показывают, что введение MgO в композиции $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ оказывает заметное влияние на значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. С увеличением доли MgO до 50 % диэлектрическая проницаемость материала снижается более чем в шесть раз, в то время как тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается более чем в десять раз. Кроме того, добавление MgO к BST существенно ослабляет частотную зависимость этих характеристик, и при добавлении 50% MgO к BST-1, BST-2 и BST-3 диэлектрическая проницаемость становится практически независимой от частоты.

Установлено, что увеличение концентрации MgO приводит к смещению резонансной частоты в область более высоких частот, тогда как повышение доли $BaTiO_3$, напротив, сдвигает резонанс в область более низких частот.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии», п/п «Наноструктура» (задание 2.13.3).

Список использованных источников:

[1] А.И. Дедык [и др.] ЖТФ 76 (2006) 59−64.
[2] A.I. Dedyk [и др.] Journal of Electroceramics. 17 (2006) 433−437.
[3] Е.А. Ненашева [и др.] Керамический сегнетоэлектрический композитный материал с малыми диэлектрическими потерями. Патент РФ №2422404.
[4] C. Jing [и др.] Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 164802.

Темплатный синтез наноструктур с использованием пористого анодного оксида алюминия

А. А. Бондарук[1*], А. А. Роткович[1], С. А. Герман[1,2], Д. И. Тишкевич[1], А. В. Труханов[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь
[2]Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013 г. Минск, Беларусь

*E-mail: *bondaruk625@gmail.com*

Аннотация

Композитный материал, состоящий из массива нанопроволок и пленки BaFe12O19, был синтезирован методом темплатного осаждения в пористых мембранах анодного оксида алюминия (ПАОА). Полученные нанопроволоки имели диаметр ~80 нм и длину 3±1 мкм. Исследование микроструктуры и химического состава композита проводилось с использованием сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.

Ключевые слова: темплатный синтез, золь-гель, гексаферрит бария, оксид алюминия.

Введение

Гексаферрит бария как ферромагнитный материал нашёл своё применение не только в катушках индуктивности, сердечниках и антеннах, но и в радиоэлектронике, элементах памяти, поглотителях электромагнитных волн и в нанотехнологиях. Его магнитные свойства обусловлены взаимодействием между металлическими частицами, занимающими определенные позиции, и ионами кислорода в его гексагональной кристаллической структуре и является одним из самых перспективных магнитных материалов. Вопросам синтеза и изучения свойств гексаферрита бария посвящено большое количество работ. Гексаферрит бария применяют в качестве постоянного магнита [1-2], в том числе для нужд электроники [3], а также в микроэлектронике, в том числе при создании толстых и тонких плёнок [4]. Данная структура может быть в виде пленок на поверхности материала, а также, если покрытие пористое, методом темплатного синтеза может создавать нанопроволоки. Магнитные пленки и нанопроволоки гексаферрита бария, полученные золь-гель методом потенциально могут быть использованы для создания высокоплотной магнитной памяти одноэлектронных устройств, биосенсоров и наноэлектродов благодаря высокой температуре Кюри и большого значения намагниченности насыщения.

Экспериментальная часть

Экспериментальные образцы формировались из алюминиевой фольги (99,99 %) толщиной 100 мкм и имели геометрические размеры 75 × 50 мм^2 . Подготовку поверхности подложек осуществляли методом химической отмывки в CrO_3 : H_2SO_4 (1 : 100) в течение 5 мин, затем травления в 10% растворе NaOH при T = 40 °C с продолжительностью 3 мин, далее проводилась химическая полировка в растворе H_3PO_4 : HNO_3 при T = 80 °C в течение 1,5 мин. Пленки ПАОА получали методом двухстадийного анодирования в электролите на основе 4 % $H_2C_2O_4$ при напряжении 60 В, после чего стравливали алюминий в растворе HCl:$CuCl_2$:H_2O и травили барьерный слой 15 мин в 5% H_3PO_4 (рис. 1).

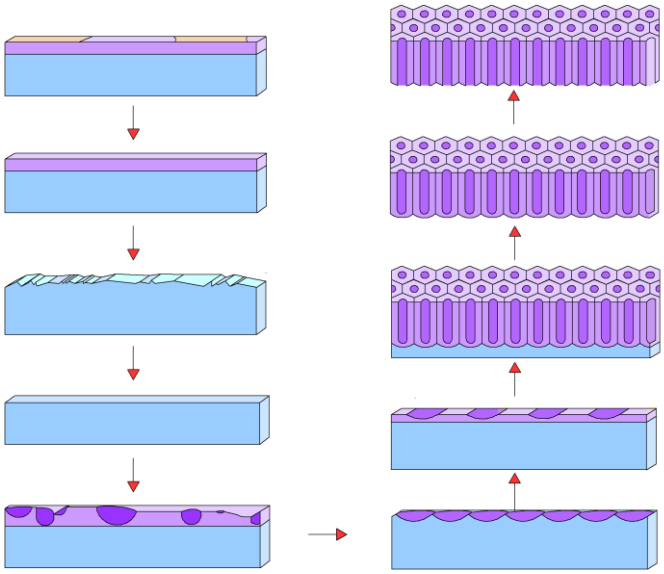


Рисунок 1. Схема процесса изготовления ПАОА с использованием двухстадийного анодирования для упорядоченного формирования оксида

При изготовлении гексаферрита бария методом золь-гель в качестве катионных источников использовались нитраты металлов, а в качестве мономеров для формирования полимерной матрицы - лимонная кислота и этиленгликоль. $Ba(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H2O$ и лимонную кислоту растворяли в дистиллированной воде в соответствии с мольным соотношением 1:12:26. Затем получали чистый раствор и перемешивали его на водяной бане 3 часа при 100° С, чтобы вызвать этерификацию (рис. 2). Перед тем, как провели эксперимент по диспергированию гексаферрита бария в поры, порошки магнитного материала предварительно получали при различных pH (1,01, 6,27, 8,02, 11,01) и отжигали в муфельной печи 4 часа при 800ºС в кислородной среде.

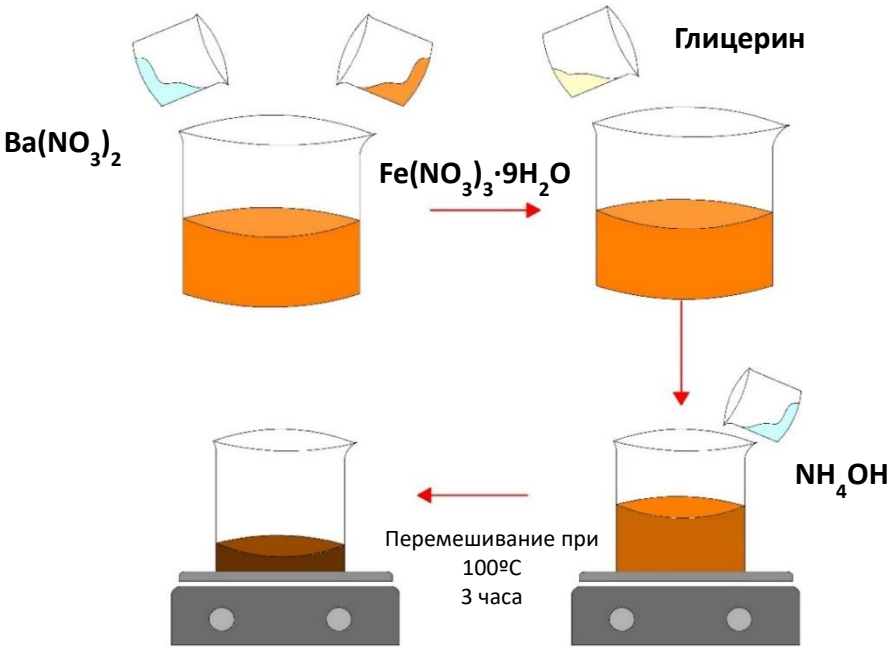


Рисунок 2. Технология золь-гель синтеза

В качестве темплатного способа внедрения гексаферрита бария в поры использовалось два метода: центрифугирование и воздействие ультразвуком. При центрифугировании образец помещался в центр центрифуги, затем сверху наносилось с помощью дозатора несколько

капель приготовленного раствора и запускался при 1500 об/мин. Образцы, которые были погружены в ультразвуковую ванну, помещались в чашку Петри, где находилось количество 15 мл золь-гель раствора. Образцы находились под действием ультразвука на протяжении 10 мин. После того, как матрицы были получены, поверхность подвергалась механической обработке для удаления кристаллов гексаферрита бария с поверхности, далее отправлялись на отжиг в муфельную печь на 4 часа при 800ºС.

Микроструктура и морфологические свойства массивов нанопроволок $BaFe_{12}O_{19}$ были охарактеризованы несколькими методами: исследование морфологии матриц с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием Carl Ziess EVO10 и количественный анализ состава с использованием приставки Oxford Instrumets для энергодисперсионной спектроскопии.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены изображения порошка гексаферрита бария полученного при различных pH (1,01, 6,27, 8,02, 11,01). Как можно заметить, на приведенных снимках, с увеличением pH, происходит рост гексаферрита с крупнозернистой микростурктурой. При pH=1,01 (рис. 3а) зерна от 5 до 7 нм объединяются в конгломераты хаотичной микроструктуры, однако при pH=11,01 (рис. 3г) размер зерен увеличивается примерно в 5-7 раз. Отсюда следует, что с ростом pH от 1,01 до 11,01 образуются более крупные зерна порошка гексаферрита бария.

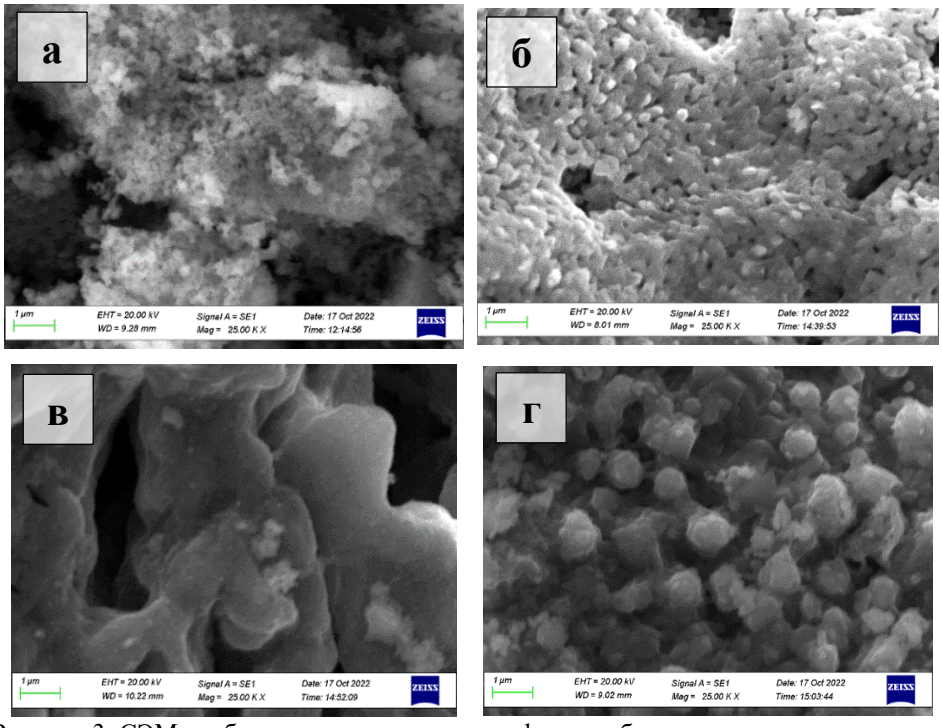


Рисунок 3. СЭМ изображения порошков гексаферрита бария, полученного при различных pH (1,01 (а), 6,27 (б), 8,02 (в), 11,01 (г))

На рис. 4 представлены СЭМ изображения матриц нанопористого анодного оксида алюминия с пористой стороны и стороны барьерного слоя, которые выступали в качестве темплата для формирования гексаферрита бария методами центрифугирования (рис. 4 а, в) и ультразвука (рис. 4 б, г). Как можно заметить, микроструктура поверхности соответствует шаблону ПАОА с массивом плотно параллельных нанопор, расположенных в гексагональных ячейках, со средним диаметром пор около 90-100 нм. На вставках рис. 4 а и б видно, что на повехности центрифугированного образца присутствует лишь некоторая часть гексаферрита бария, в отличие от результатов энергодисперсионного анализа изображения рис. 4б, где

отмечено, что пленка $BaFe_{12}O_{19}$ покрывает всю поверхность мембраны из-за чего поры практически незаметны. Результаты СЭМ со стороны барьерного слоя (рис. 4 в,г) центрифугированного образца показали, что большее количество нанопроволок из гексаферрита бария встроено в каналы пор шаблонов. Длина и диаметр нанопроволок соответствуют размеру пор шаблонов. На изображении барьерного слоя образца (рис. 4г), обработанного ультразвуком присутствует лишь некоторая часть кристаллов магнитного материала.

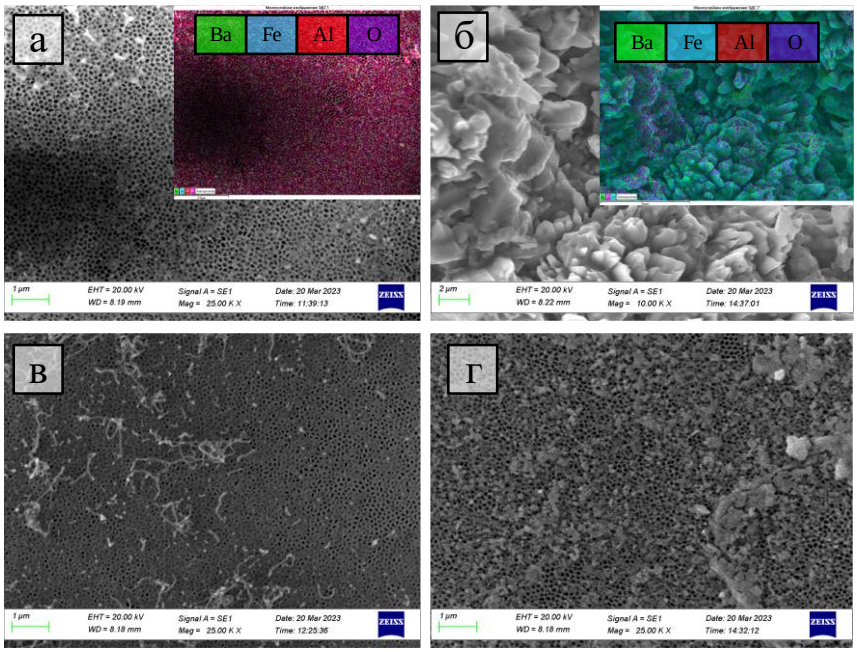


Рисунок 4. СЭМ изображения мембран со стороны пористого(а, б) и барьерного (в, г) слоя анодного оксида алюминия, заполненных $BaFe_{12}O_{19}$ после центрифугирования (а,в) и погружения в ультразвуковую ванну (б, г).

Заключение

Метод золь–гель-синтеза и темплатного получения наноматериалов были использованы для нового способа получения наночастиц $BaFe_{12}O_{19}$ в матрицах на основе пористого анодного оксида алюминия. Результаты исследования микроструктуры композитного материала ПАОА-$BaFe_{12}O_{19}$ показали, что поры однородны и высокоупорядочены, размер которых составляет 80-90 нм, что позволяет получать магнитные нанопроволоки и пленки на основе гексаферрита бария, которые потенциально могут быть использованы для создания высокоплотной магнитной памяти одноэлектронных устройств, биосенсоров и наноэлектродов.

Список использованных источников:

[1] E. Lucchini [и др.] J. Mater. Sci. 121-124 (2019) 19.
[2] S.R. Janasi [и др.] J. Magn. Magn. Mater. 238 (2021) 172.
[3] D.C. Kulkarni [и др.] Electron. Mater. Lett. 7 (2011) 51-57.
[4] W. Liu [и др.] Mater. Chem. Phys. 69 (2015) 148-153.

Коррозионная стойкость кремнистых сталей, модифицированных компрессионными плазменными потоками

Н. Г. Валько[1]*, С. В. Злоцкий[2], В. В. Углов[2], В. М. Анищик[2], Н. А. Павлова[1], А. М. Кузьмицкий[3], В. М. Асташинский[3], Н. И. Мороз[1]

[1]УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», ул. Э.Ожежко, 22, 230023 г. Гродно, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Беларусь
[3]Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072 г. Минск, Беларусь

*e-mail: *N.Valko@grsu.by*

Аннотация

Исследовано влияние компрессионных плазменных потоков, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 6, 8 и 14 Дж/см^2, на коррозионную стойкость кремнистых электротехнических сталей с содержанием кремния 3,32 %. Обнаружено, что обработка компрессионными плазменными потоками приводит к увеличению коррозионной стойкости. Установлено, что с уменьшением плотности поглощенной энергии ток коррозии при коррозионных испытаниях уменьшается. Показано, что обработка стали компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 6 Дж/см^2 приводит к формированию двух фаз: α-Fe(Si) и Fe_3N, что указывает на образование пассивирующей пленки при проведении коррозионных испытаний в 3 %-м растворе NaCl при комнатной температуре.

Ключевые слова: электротехническая сталь, структура, коррозионная стойкость, компрессионные плазменные потоки

Введение

В настоящее время кремнистые стали относится к материалам массового потребления, что делает исследования в области улучшения их свойств интересными не только для промышленных сфер, но для сфер научных разработок.

В зависимости от концентрации кремния кремнистые стали подразделяются на высококремнистые и низкокремнистые стали. Высококремнистые стали являются наиболее востребованными в ряду широкого спектра электротехнических сталей свойства, которых определяются содержанием кремния, а также кристаллической структурой. Кремний, образуя с железом твердый раствор увеличивает его удельное сопротивление и уменьшает магнитную анизотропию. Однако с повышением кремния механические свойства сталей ухудшаются – увеличиваются хрупкость, значительно понижается коррозионная стойкость и износостойкость. Свойства высокремнистой стали можно улучшить путем холодной прокатки и последующего отжига. При этом, механическая деформация приводит к образованию больших внутренних напряжений, которые снимаются только высокотемпературным отжигом. Поэтому актуальным является разработка методов, позволяющих модифицировать структуру высококремнистых и низкоремнистых сталей с целью придания им требуемых эксплуатационные свойства.

В последнее время для модифицирования поверхности материалов применяются технологии с использованием концентрированных потоков энергии: лазерные технологии, обработка ускоренными электронами, ионами, а также обработка компрессионными плазменными потоками (КПП).

Эффект воздействия КПП на металлы определяется механизмами передачи энергии и характером энерговыделения по глубине мишени, а также последующим распределением температурных полей и вызываемых ими напряжений [1–4].

Несмотря на обширный экспериментальный материал по воздействию КПП на структуру и свойства различных металлов, до сих пор отсутствует ясное представление о механизме направленной модификации и взаимосвязи структурных параметров с их характеристиками [1–4]. Поэтому важным является установление функциональных связей между режимами обработки КПП и физико-химическими процессами, определяющими формирование структуры и свойств кремнистых сталей.

Целью настоящей работы являлось выявление зависимостей и установление закономерностей изменения структуры и коррозионной стойкости электротехнических сталей при обработке компрессионными плазменными потоками.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовалась кремнистая сталь на основе железа (Fe) и кремния (Si), с содержанием кремния 3,32 %.

Обработка образцов осуществлялась при давлении 400 Па в атмосфере азота тремя последовательными импульсами, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 6, 8 и 14 Дж/см^2.

Для оценки влияния КПП на структуру сталей были проведены исследования методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ULTIMAIV в геометрии параллельного пучка с использованием CuKα излучения (0,15418 нм), а также при скользящем падении рентгеновского пучка под углом 7°.

Коррозионная стойкость сталей исследовалась методом ускоренных испытаний, посредством получения полярографических кривых в 3 %-м растворе NaCl при комнатной температуре.

Регистрацию кривых анодного растворения осуществляли с помощью полярографа ПУ-1 (Гомель, Беларусь), сопряженного с интерфейсным блоком Графит-2 (Москва, Россия) при скорости развертки 10 мВ/с. Величину потенциала сталиопределяли посредством измерения разности потенциалов между рабочим электродом (РЭ) и электродом сравнения (ЭС). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребрянный (Х.С.Э) ЭВЛ-4. Х.С.Э. был помещен в электролитический ключ 1Е5.184.307, заполненный насыщенным раствором хлористого калия, который подводился к обратной стороне рабочего электрода. ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного потенциала и электрода сравнения Х.С.Э. равно 0,199 В при 25 С. Полярографические кривые регистрировались через 20 мин и 40 мин коррозионных испытаний.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены диаграммы Эванса, построенные в полулогарифмических координатах, через 20 и 40 мин коррозионных испытаний сталей, обработанных тремя последовательными импульсами КПП, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 6, 8 и 14 Дж/см^2.

Сравнительный анализ полярографических кривых позволяет заключить, что обработка стали КПП приводит к увеличению ее коррозионной стойкости. Так, в частности, ток коррозии для исходного образцасоставляет 151 мкА, для образца, обработанного тремя импульсами КПП, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 14 Дж/см^2, ток коррозии снижается до 111 мкА. При этом, с увеличением расстояния от среза внутреннего электрода, т.е. с уменьшением плотности поглощенной энергии, ток коррозии при коррозионных испытаниях уменьшается. В частности, ток коррозии стали, обработанной тремя импульсами КПП, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 8 Дж/см^2, составляет 100 мкА, а при

6 Дж/см^2 – 86 мкА. Поскольку величина тока коррозии пропорциональна скорости коррозии, то полученные результаты указывают на улучшение коррозионных свойств сталей, обработанных КПП [5].

Сравнительный анализ полярографических кривых, полученных через 20 и 40 мин корродирования, позволяет заключить, что ток коррозии незначительно снижается с увеличением времени корродирования. Однако, в случае обработки стали КПП с плотностью поглощенной энергии 6 Дж/см^2 ток коррозии через 40 мин, составляет 66 мкА, что на 30 % меньше, чем после испытаний в течение 20 мин.

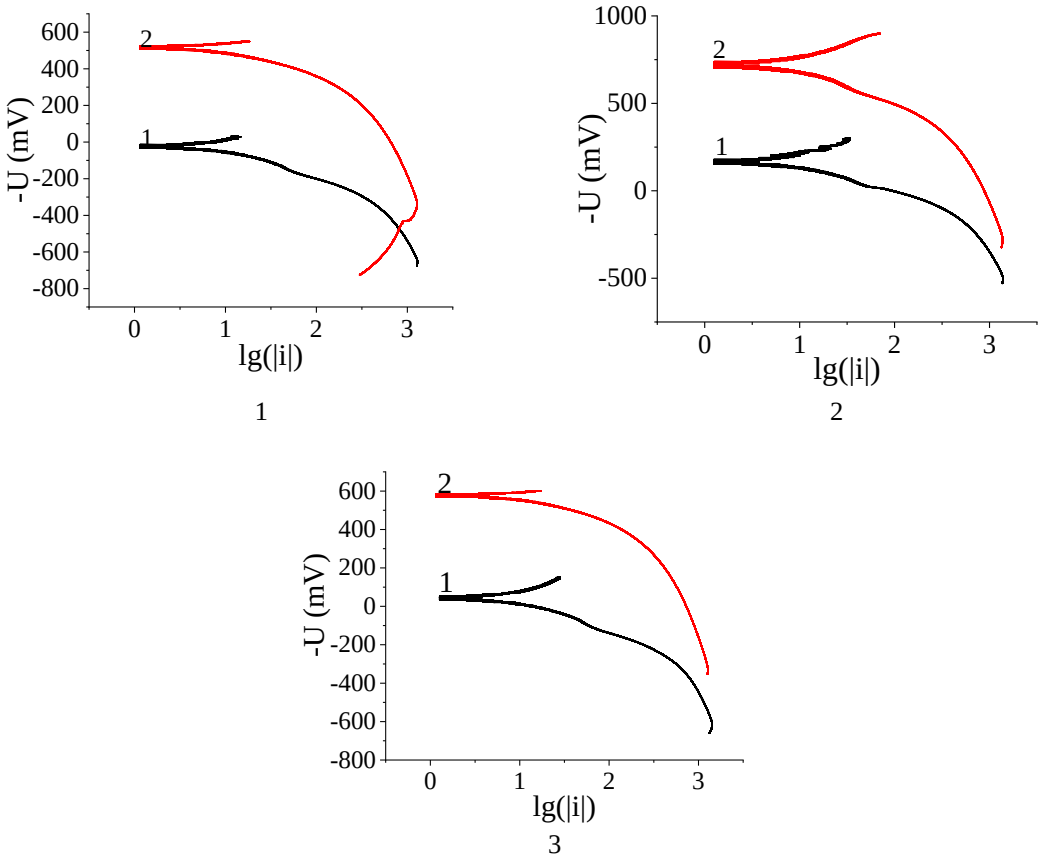


Рисунок 1. Коррозионные диаграммы сталей после обработки КПП с различной плотностью поглощенной энергии через 20 (1) и 40 (2) минут испытаний: а – 14 Дж/см^2; б – 8 Дж/см^2; в – 6 Дж/см

Повышение коррозионной стойкости сталей с увеличением времени корродирования после обработки тремя импульсами КПП обусловлено, в первую очередь, формированием сплошного слоя вследствие частичного оплавления поверхности, а также образования нитридных фаз [5–8].

Методом рентгеновского фазового анализа (РФА) обнаружено, чтоструктурно-фазовое состояние стали с содержанием кремния 3,32 %, после обработки КПП с плотностью поглощенной энергии 14 Дж/см^{2}определяется наличием двух фаз: α-Fe(Si) и γ-Fe(Si). Параметр решетки фазы α-Fe(Si) равен a=(0,28642±0,00005) нм, параметр решетки фазы γ-Fe(Si) равен a=(0,36119±0,00003) нм. После обработки КПП с плотностью поглощенной энергии 8 Дж/см^2, структурно-фазовое состояния определяется только одной фазой –α-Fe(Si), параметр решетки которой равен a=(0,28628±0,00002) нм. Установлено, что при обработке КПП с плотностью поглощенной энергии 6 Дж/см^2 в обрабатываемом слое происходит формирование двух фаз: α-Fe(Si) и Fe_3N. Параметр решетки фазы α-Fe(Si) равен a=(0,28611±0,00002) нм.

Наличие нитридной фазы в слое стали, обработанном КПП с плотностью поглощенной энергии 6 Дж/см^2, указывает на образование пассивирующей пленки при проведении коррозионных испытаний в 3 %-м растворе NaCl при комнатной температуре, который предотвращает разрушение обработанной КПП стали вплоть до полного уничтожения пленки.

Следует отметить, что на степень поражения поверхности стали очагами коррозии после испытаний в течение 40 мин для контрольного образца составила 95 %, для образца, обработанного КПП с плотностью поглощенной энергии 14 Дж/см^2 – 60 %, в случае плотности поглощенной энергии 8 Дж/см^2 – 50 %, а при 6 Дж/см^2 – 40 %.

Заключение

При исследовании коррозионной стойкости кремнистых электротехнических сталей, с содержанием кремния 3,32 % было обнаружено, что обработка КПП, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 6, 8 и 14 Дж/см^2, приводит к увеличению коррозионной стойкости. Так, в частности, ток коррозии для исходного образца составляет 151 мкА, для образца, обработанного тремя импульсами КПП, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 14 Дж/см^2, ток коррозии снижается до 111 мкА. При этом, с уменьшением плотности поглощенной энергии, ток коррозии при коррозионных испытаниях уменьшается. В частности, ток коррозии стали, обработанной тремя импульсами КПП, обеспечивающих плотность поглощенной энергии 8 Дж/см^2, составляет 100 мкА, а при 6 Дж/см^2 – 86,4 мкА.

Обнаружено, что обработка стали КПП с плотностью поглощенной энергии 6 Дж/см^2 приводит к формированию двух фаз: α-Fe(Si) и Fe_3N. Наличие нитридной фазы в слое стали, обработанном КПП с плотностью поглощенной энергии 6 Дж/см^2, указывает на образование пассивирующей пленки при проведении коррозионных испытаний в 3 %-м растворе NaCl при комнатной температуре, которая предотвращает разрушение обработанной КПП стали [6–8].

Установлено, что в случае обработки стали КПП с плотностью поглощенной энергии 6 Дж/см^2 при коррозионных испытаниях в течение 40 мин ток коррозии на 30 % меньше, чем после при испытаниях в течение 20 мин.

Благодарность (финансирование).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т23-086).

Список использованных источников:

[1] Н.Н. Черенда [и др.] Известия ВУЗов. Физика 57(10(3)) (2014) 293–297.
[2] N.N. Cherenda [et al.] Surface and Coatings Technology 355 (2018) 148–154.
[3] В.И. Шиманский [и др.] Поверхность. РСиНИ 7 (2018) 84–91.
[4] В.В. Углов [и др.] ФиХОМ 6 (2012) 31-39.
[5] Н.И. Мороз Веснік ГДУ імя Я. Купалы 12(3) (2022) 108–115.
[6] М.В. Жидков [и др.] ФХОМ, 6 (2017) 18-21.
[7] М.В. Жидков [и др.] Изв.ВУЗов, Физика, 57 (10(3)) (2014) 220–225.
[8] Г.В. Потемкин [и др.] ФХОМ 4 (2015) 5-9.

Исследование элементного и фазового состава прекурсоров Cu-Sn

К. П. Бускис[1]*, А. В. Станчик[1], Д. В. Жигулин[2]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь
[2]ОАО «Интеграл», ул. Казинца 121А, 220108 г. Минск, Беларусь

*e-mail: *konstantinbuskis@gmail.com*

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования прекурсоров Cu-Sn на подложках стекло/Mo, полученных методом высокочастотного магнетронного напыления. С помощью рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа исследовано влияние последовательности слоёв прекурсоров Cu-Sn на их морфологию, фазовый и элементный состав. Данные результаты позволят в дальнейшем синтезировать плёнки $Cu_2Sn(S,Se)_3$ необходимого качества для создания на их основе солнечных элементов.

Ключевые слова: магнетронное напыление, прекурсоры, Cu-Sn, фазовый состав, элементный состав.

Введение

В настоящее время среди тонкоплёночных солнечных элементов наибольшей эффективностью по преобразованию солнечного излучения в электричество обладают технологии на основе плёнок CdTe и $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) с коэффициентом полезного действия 23,08% и 23,6%, соответственно [1]. Однако, у данных соединений есть ряд недостатков. В состав CIGS входят дорогие элементы Ga и In, поэтому цена готовых солнечных элементов высока по сравнению с другими. В случае теллурида кадмия (CdTe) – он является токсичным, что затрудняет работу с ним; также теллур встречается сравнительно редко в земной коре [2]. Поэтому в настоящее время существует необходимость в поиске новых тонкоплёночных материалов, состоящих из доступных и экологически чистых элементов, на замену классическим.

Халькогенидный материал на основе меди и олова $Cu_2Sn(S,Se)_3$ (сокр. хим. формула CTSSe) рассматривается как альтернатива классическим материалам за счет экологически чистых и широко распространенных компонентов. CTSSe обладает настраиваемой шириной запрещённой зоны (0,8–1,7 эВ) и проводимостью *p*-типа с высоким коэффициентом оптического поглощения (10^4–10^5 $см^{-1}$) [3]. Данное соединение имеет широкий стабильный диапазон фазового пространства химического потенциала, что указывает на меньшую вероятность образования примесных фаз и дефектных комплексов во время кристаллизации (например, структурного разупорядочения Cu/Zn как в $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$). Однако достигнутая на сегодняшний день эффективность СЭ на основе тонких пленок Cu_2SnS_3 (CTS), Cu_2SnSe_3 (CTSe) и $Cu_2Sn(S,Se)_3$ составляет 6,7%, 4,93% и 0,89%, соответственно, что пока ниже теоретически возможной (более 30%) [4–6].

Соединение CTSSe, как известно, может кристаллизоваться в различных структурах в зависимости от температуры обработки и соотношения элементов в катионной подрешетке: моноклинная, кубическая, тетрагональная, триклинная, вюрцитовая, гексагональная и т.д., что указывает на его полиморфизм [7]. Поэтому существует необходимость в установлении физических и химических параметров синтеза плёнок, которые обеспечивают кристаллизацию CTSSe в определенной структуре для соответствующей области применения, что на сегодняшний день является нерешённой задачей.

Экспериментальная часть

Получение прекурсоров Cu-Sn осуществлялось методом высокогочастотного (ВЧ) магнетронного напыления на подложках стекло/Mo с помощью установки ORTUS 700 (IZOVAC, Беларусь). Подложки предварительно были обработаны порошком венской извести и выдержаны в течение 1 мин в муравьиной кислоте, затем были промыты в деионизированной воде и высушены потоком воздуха. Процесс напыления проводился в атмосфере Ar при рабочем давлении 2×10^{-2} Па и температуре подложки 20 °C. Использовались мишени меди и олова чистотой не менее 99,995% и 99,915%, соответственно. Напыление осуществлялось в двух различных последовательностях: Sn-Cu (образец №1) и Cu-Sn-Cu (образец №2). Толщины задавались ~440 нм для Sn и ~420 нм для Cu. Для образца №2 толщину слоя Cu разделили на 2 части: в начале напылялось ~100 нм Cu, затем ~440 нм Sn и ~320 нм Cu.

Микрофотографии поверхности, поперечного скола и элементный состав прекурсоров Cu-Sn были получены на растровом электронном микроскопе «S-4800» (Hitachi, Япония) с приставкой для анализа элементного состава. Дифрактограммы исследуемых плёнок получены с помощью дифрактометра POWDIX 600 (АДВИН смарт фэктори, Беларусь) с излучением CuK_α ($\lambda = 1{,}5406$ Å) в диапазоне от 25° до 80°, определение фазового состава плёнок осуществлялось путём сопоставления экспериментальных данных со стандартными, опубликованными в базе данных International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Результаты и обсуждение

Из представленных энергодисперсионного спектра (рисунок 1) и данных элементного состава (таблица 1) прекурсоров Cu-Sn видно, что оба образца независимо от последовательности слоёв меди и олова имеют близкие составы, изменение которых находится в пределах погрешности метода измерения (±2%). При этом соотношение Cu/Sn указывает на обогощение медью состава прекурсоров в обоих случаях (соотношение Cu/Sn >> 2).

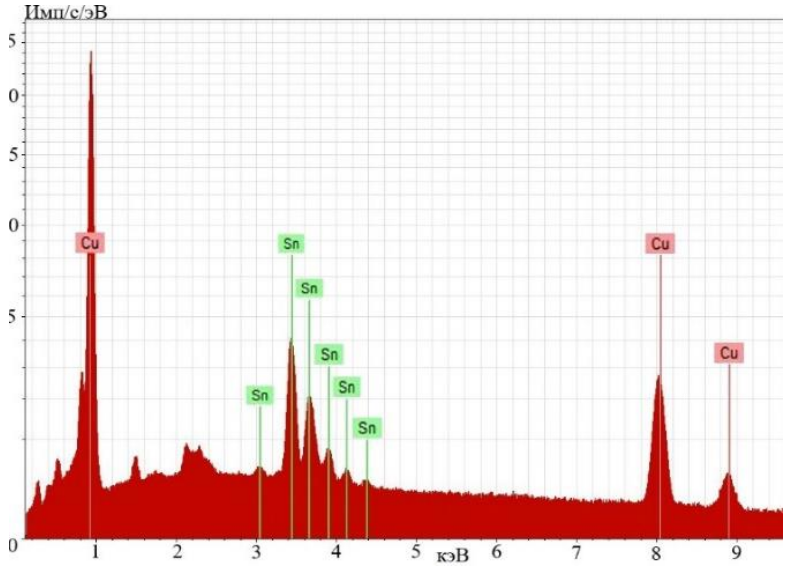


Рисунок 1. Типичный энергодисперсионный спектр прекурсоров Cu-Sn

Таблица 1. Элементный состав прекурсоров Cu-Sn

Образец	Cu, ат. %	Sn, ат. %	Cu/Sn
№1	80	20	4
№2	78	22	3,54ф

Стоит отметить, что соотношение Cu/Sn для полученных прекурсоров с целью дальнейшего формирования на их основе плёнок CTSSe путем сульфуризации/селенизации

велико. Поскольку в результате проведения высокотемпературной обработки в парах халькогена возможно образование большого количества примесных фаз в составе плёнок CTSSe [8]. Так, в работах других научных групп для последующего синтеза плёнок CTS, CTSe и CTSSe путём сульфуризации/селенизации применяются прекурсоры с соотношением Cu/Sn близким к 2 [9, 10]. Однако, в нашем случае, деффицит олова в прекурсорах Cu-Sn можно компенсировать путём добавления порошка олова на стадии их сульфуризации/селенизации.

На рисунке 2 приведены снимки поверхности плёнок прекурсоров Cu-Sn, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Оба образца состоят из частиц продолговатой формы. На микрофотографиях поверхности образца №2 видно, что он структурирован более плотно по сравнению с образцом №1. Это можно объяснить тем, что при получении образца №2 слой Cu, напыляемый на слой Sn, имеет меньшую толщину (~320 вместо ~420 нм).

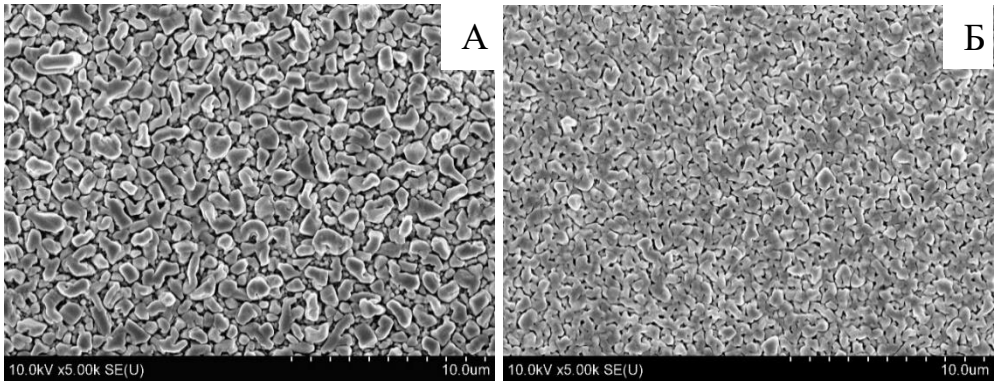


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности образца №1 (А) и образца №2 (Б) прекурсоров Cu-Sn

На рисунке 3 представлены микрофотографии сколов прекурсоров Cu-Sn. Общая толщина полученных прекурсоров составила 1,18 мкм в случае образца №1 и 946 нм в случае образца №2, что незначительно больше рассчётной задаваемой (~860 нм). Из микрофотографий видно, что напыленные прекурсоры равномерно покрывают подложку. В случае образца №2 частицы на поверхности лежат более плотно и равномерно. Это может быть связано с тем, что перед слоем Sn был осаждён тонкий слой Cu (106 нм).

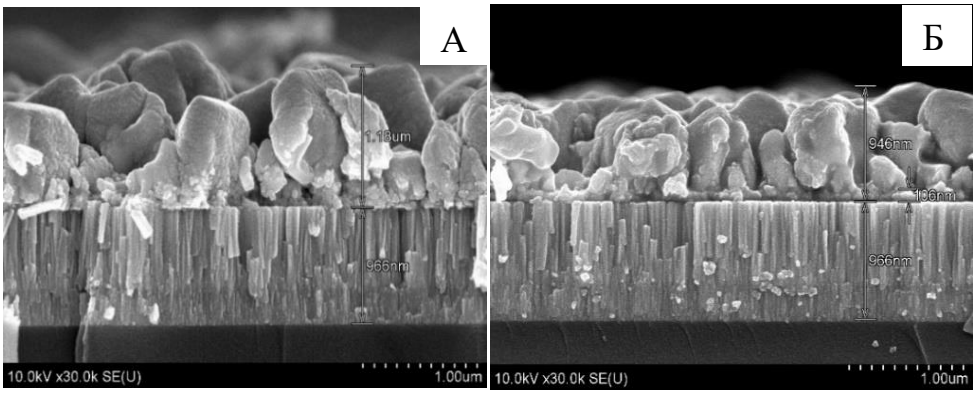


Рисунок 3. Микрофотографии сколов прекурсоров Cu-Sn образца №1 (А) и образца №2 (Б)

Дифрактограммы плёнок прекурсоров Cu-Sn, полученных магнетронным напылением на подложках стекло/Mo, показаны на рисунке 4. В результате сопоставления экспериментальных дифрактограмм со стандартными установлено, что в обоих случаях присутствуют рефлексы от фаз: моноклинного Cu_6Sn_5 (ICDD 00-0451488), кубического Cu (ICDD 01-0851326) и тетрагонального Sn (ICDD 03-0650297).

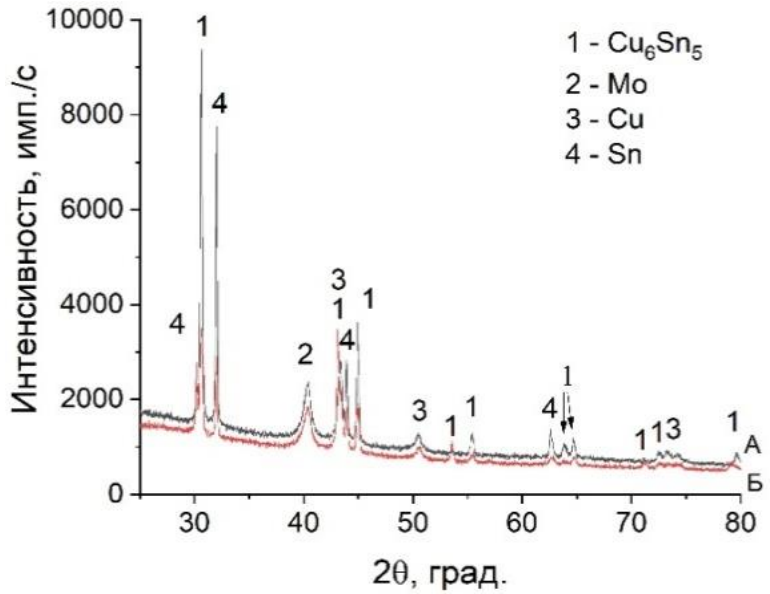


Рисунок 4. Дифрактограммы образца №1 (А) и образца №2 (Б) прекурсоров Cu-Sn

Также на дифрактограммах присутствует рефлекс от фазы Mo, на который напылялись прекурсоры. Изменение последовательности слоёв с Sn-Cu на Cu-Sn-Cu вызвало общее снижение интенсивности всех рефлексов. Однако, на дифрактограмме образца №2 появляются пики от фазы Cu_6Sn_5 на ~54° и ~71°. Полученные результаты хорошо согласуются с опубликованными в более ранних работах [11,12].

Заключение

Прекурсоры Cu-Sn были получены путём послойного высокочастотного магнетронного напыления на подложках стекло/Mo. Они имеют равномерную структуру, без ярко выраженных дефектов. Результат анализа элементного состава показывает, что изменение последовательности напыления (с Sn-Cu на Cu-Sn-Cu) не оказывает влияния на итоговый состав прекурсоров. Рентгенофазовый анализ показал, что прекурсоры Cu-Sn содержат бинарную фазу Cu_6Sn_5, а также фазы Cu и Sn.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 гг.

Список использованных источников:

[1] M. A. Green [и др.] Prog. Photovolt.: Res. Appl. 33 (2025) 3–15.
[2] https://www.fixr.com/costs/thin-film-solar-panel
[3] B. Tugba [и др.] J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 30 (2019) 12612–12618.
[4] M. Umehara [и др.] Appl. Phys. Express 9 (2016) 072301.
[5] L. Feng [и др.] J. Power Sources 292 (2015) 7–14.
[6] Z. Xinfeng [и др.] J. Alloys Compd. 728 (2017) 322–327.
[7] N. Akcay [и др.] J. Alloys Compd. 949 (2023) 169874.
[8] R. M. R. Vasudeva [и др.] J. Ind. Eng. Chem. 76 (2019) 39–74.
[9] N. Aihara [и др.] J Mater Sci: Mater Electron 30 (2019) 12612–12618.
[10] N. Aihara [и др.] Phys. Status Solidi C 10 (2013) 1086–1092.
[11] M. Y. Zaki [и др.] Mater. Sci. Semicond. 153 (2023) 107195.
[12] M. A. Olgar. Superlattices Microstruct. 138 (2020) 106366.

Электроосаждение ZnNiCo покрытий при воздействии УФ-излучения

Д. В. Лавыш[1], Н. Г. Валько[1]*, В. М. Анищик[2], В. М. Валько[1]

[1]*УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», ул. Э.Ожежко, 22, 230023 г. Гродно, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Беларусь*

*e-mail: *N.Valko@grsu.by*

Аннотация

Исследовано влияние ультрафиолетового излучения (207 нм) на кинетику электрокристаллизации, структуру и свойства ZnNiCo покрытий, осаждаемых из сульфатных электролитов. Обнаружено, что облучение электролита в процессе электроосаждения приводит к увеличению массового прироста и выхода сплава по току.Показано, что облучение ультрафиолетовом излучением электролита приводит к формированию ZnNiCo покрытий с повышенными микротвердостью и адгезией в сравнении с контрольными покрытиям.

Ключевые слова: электроосаждение, ZnNiCo покрытия, выход по току, микротвердость, адгезия

Введение

В настоящее время среди разнообразных радиационных технологий, используемых для модификации структуры и свойств металлов и сплавов, технологии, связанные с воздействием излучения в процессе кристаллизации, выделены в отдельное направление. Особый интерес среди них занимают разработки в области воздействия электромагнитного излучения на процесс электрокристаллизации.

Обобщение теоретических и экспериментальных данных, полученных при исследовании процессов электрокристаллизации при рентгеновском облучении [1–5], позволило заключить, что облучение ионизирующим излучением водных электролитов приводит к интенсификации процессов электроосаждения и в некоторых случаях улучшению качества покрытий. Так, например, в работе [1] показано, что рентгеновское облучение электролитов в процессе электроосаждения покрытий ZnNiCo приводит к увеличению массового прироста покрытия на 10 % и расширению интервала рабочих плотностей катодного тока на 30 % вследствие стимуляции конвективного и диффузионного переноса в электролитах продуктами радиолиза.

Накопленный к настоящему времени значительный экспериментальный материал по влиянию облучения на процессы кристаллизации раскрывает новые возможности использования электромагнитного излучения для направленной модификации структуры и свойств гальванических покрытий. Исходя из этого, представляется перспективным исследовать воздействие ультрафиолетового излучения (УФ-излучения) на электроосаждение покрытий металлов и сплавов. Поэтому целью данной работы было исследовать кинетику электрокристаллизации покрытий металлов семейства ZnNiCo при воздействии УФ-излучения, а также свойства синтезированных покрытий при УФ-облучении покрытий.

Экспериментальная часть

Покрытия ZnNiCo получали при воздействии УФ-излучением в термостатируемой кювете объемом 100 мл. Источником УФ-излучения служила эксимерная лампа на основе газовой смеси криптон-бром (KrBr), излучающая ультрафиолетовое излучение с длиной волны 207 нм (ИСЭ СО РАН, г. Томск).

Для оценки влияния рентгеновского излучения на кинетику электроосаждения покрытий изучались: массовый прирост, толщина покрытий и выход сплава по току. Измерение толщины покрытия осуществлялось магнитным цифровым толщиномером МТЦ-3 (ИПФ НАН Беларуси). Относительная погрешность измерений толщины покрытий не превышает 1 %.

Величина выхода по току ($ВТ_К$) определялась как отношение реального прироста массы покрытия к теоретическому, рассчитанному по закону Фарадея.

Свойства покрытий, полученных при УФ-облучении (Обл. УФ) сравнивались со свойствами покрытий, полученными без облучения, контрольных образцов (к.о.). Микротвердость покрытий измерялась на цифровом твердомере KASON 59-HV (Китай) [5]. Измерения прочности сцепления покрытий с основой были проведены согласно ГОСТ 31149 [6]. Относительная погрешность измерения составляла 5 %.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены диаграммы массового прироста и толщины сплавов ZnNiCo, электроосажденных в поле УФ-излучения в течение 1 ч и контрольных, необлучаемых в процессе осаждения покрытий.

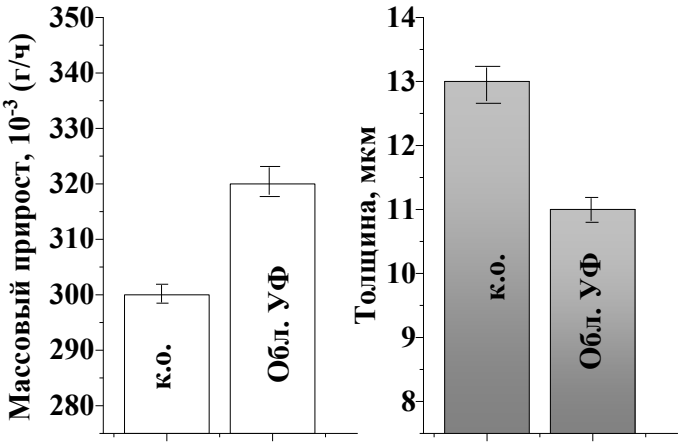


Рисунок 1. Прирост массы и толщина покрытий ZnNiCo, осажденных при плотности тока 1 А/дм^2 при воздействии УФ-излучением

Видно, что УФ - облучение электролита приводит к увеличению массового прироста покрытий в час на 7 %. Механизм увеличения массового прироста покрытий при воздействии УФ-излучением заключается, также как и при воздействии рентгеновского излучения, в интенсификации диффузионного и конвективного перемешивания электролитов вследствие воздействия УФ-излучения [7–8]. Однако, как видно на рисунке 1, толщина ZnNiCo, осажденных при УФ-облучении покрытий ниже на 20 % по сравнению с контрольными образцами, что указывает на их повышенную плотнотность и увеличенный $ВТ_К$. Так, в частности, для контрольных ZnNiCo покрытий, осажденных при плотности тока 1,5 А/дм^2, $ВТ_К$ составляет 45 %, а для облучаемых 55 %.

Кинетика электроосаждения определяет образование кристаллических зародышей металла на поверхности катода и дальнейшее структурообразование покрытий. В свою очередь, от морфологии поверхности, элементного состава и структурно-фазового состояния сплавов зависят эксплуатационные характеристики электролитических покрытий.

При исследовании механических свойств ZnNiCo покрытий, было обнаружено, что электроосаждение при воздействии УФ излучением в интервале плотностей токов от 1 до 3 А/дм^2 позволяет синтезировать покрытия с повышенными значениями микротвердости, адгезии покрытия к подложке, по сравнению с контрольными покрытиями. На рисунке 2

представлена миктвердость покрытий. Видно, что у покрытий, сформированых при воздействии УФ излучения в среднем твердость на 21 % больше чем у контрольных покрытий.

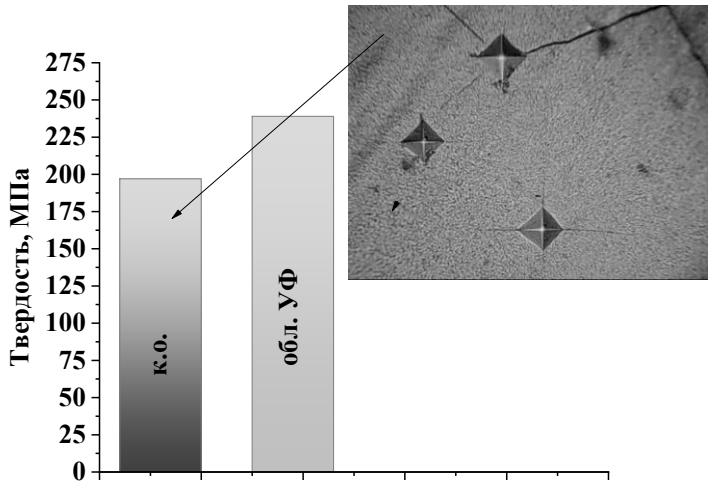


Рисунок 2. Микротвердость покрытий ZnNiCo, осажденных при плотности тока 2 А/дм^2 при воздействии УФ-излучением

Адгезия для облученных покрытий по 4-х бальной шкале соответствует 1 балу, что на 50 %, чем у контрольных. Улучшение адгезии связано с активацией поверхности катода и увеличением активных центров кристаллизации на катоде при воздействии рентгеновским излучением.

Заключение

Влияние УФ-излучения, действующего в процессе электроосаждения покрытий ZnNiCo на электролиты, было обнаружено, что УФ облучение приводит к увеличению массового прироста на 7 % и уменьшению толщины покрытий на 20 %.

Действие УФ-излучения в процессе электроосаждения покрытий ZnNiCo приводит к формированию покрытий с повышенной на 21 % микротвердостью. Показано, что адгезия у покрытий ZnNiCo, осажденных при рентгеновском облучении, увеличивается на 50 % и равна 1 бал, что связано с активацией поверхности катода.

Список использованных источников:

[1] Н. Г. Валько [и др.] ФХОМ 5 (2024) 21 – 27.
[2] N. Valko Известия ВУЗов. Физика, 57(10(3)) (2014) 87–90.
[3] N. Valko [et al.] FML 11(2) (2018) 1 - 4.
[4] N. G. Valko [et al.] PSS 55(11) (2013) 2196–2199.
[5] СТБ ИСО 6507-1-2007 (2007) 17.
[6] Гост 31149-2014 (2015) 16.
[7] В. Ф. Плюснин РХ: учеб. пособие. Новосибирск , Изд. НГУ (2010) 198.
[8] А. К. Пикаев. СРХ. ОП. ЭТМ. Наука (1985) 367.

Применение новых материалов электромагнитной защиты для снижения уровней электромагнитных помех, наведенных двигателем электромобиля

С. С.Грабчиков[1*], Е. А. Грабчикова[1], А. П. Драпезо[2], Т. И.Зубарь[1], О. Д. Канафьев[1], А. В.Лосев[2], А. В.Михайлов[3], Г.А. Русецкий[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки, 19, 220070 г. Минск, Республика Беларусь
[2]ООО «Научно-технический центр Вист групп сенсор», ул.Новаторская, 2Б, 220053 г. Минск, Республика Беларусь
[3]ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси» ул.Академическая, 12, 220072 г. Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *gss@physics.by*

Аннотация

В настоящей работе исследованы уровни низкочастотного электромагнитного излучения, генерируемых двигателем экспериментального электромобиля, рассмотрены новые материалы электромагнитной защиты – многослойные структуры градиентного и симметричного типа АМАГ172/$Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$ и $Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$, проведена оценка их эффективности экранирования. Установлено, что имеется несколько путей повышения эффективности электромагнитного экранирования. Оптимальный выбор варианта решения определяется возможностями технологии, а также требованиями к массогабаритным параметрам и физико-техническим характеристикам конечного экрана.

Ключевые слова: низкочастотное электромагнитное излучение, электромобиль, электромагнитная защита, многослойные структуры.

Введение

В настоящее время происходит интенсивный переход на электротранспортные системы передвижения (ЭТС), реализуются национальные программы развития ЭТС. Однако, данные транспортные средства вносят значительный вклад в повышение уровня интенсивности электромагнитных полей (ЭМП) в сферах жизнедеятельности и электромагнитной экологии человека [1-2]. С другой стороны, развитие ЭТС происходит в направлении расширенного применения бортовых электронных систем, минимизации их габаритов, увеличения количества и плотности компоновки. Все это значительно осложняет проблему обеспечения электромагнитной совместимости (ЭМС) [3]. В связи с этим ясна актуальность направления, связанного с разработкой новых материалов и технологий, снижающих уровни техногенных НЧ ЭМП для среды обитания человека и обеспечивающих ЭМС бортовых электронных систем.

При анализе задачи экранирования обычно разделяют на экранирование электрических, магнитных и переменных ЭМП. Наиболее сложным случаем защиты является экранирование магнитостатических и низкочастотных ЭМП [4]. Это связано с тем, что в данных областях спектра основную роль играет магнитная составляющая ЭМП, которая обладает гораздо более высокой проникающей способностью, чем электрическая составляющая [5]. В последнее время в области электромагнитной защиты развивается новое направление, связанное со сложными экранирующими системами – многослойными, составными, композиционными и др. [6-10]. В настоящей работе исследованы уровни НЧ ЭМП, генерируемых двигателем экспериментального электромобиля, рассмотрены новые материалы электромагнитной защиты

– многослойные структуры градиентного и симметричного типа АМАГ172/$Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$ и $Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$, проведена оценка их эффективности экранирования.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Объект испытаний – синхронный электродвигатель экспериментального электромобиля мощностью 60 кВт. Измерения проводились при нагрузке 42 кВт и 50 кВт в зоне силового кабеля (зона А), в центральной зоне боковой поверхности (зона В) и верхней точке боковой поверхности (зона С) электрордвигателя (рисунок 1).



а б

Рисунок 1. Общий вид двигателя электромобиля, установленного на испытательном стенде ГНУ «ОИМ НАН Беларуси» (а), и экранирующей конструкции (образец III) – алюминий с двусторонним покрытием на основе сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ по 120 мкм и слоем АМАГ172 толщиной 25 мкм (б)

В качестве основы для экспериментальных образцов электромагнитных экранов использовалась плоская алюминиевая конструкция корпуса электродвигателя с максимальным размером 340×220 мм^2, толщиной – 1,5 мм. Для испытаний на стенде ГНУ «ОИМ НАН Беларуси» (рис. 1а) были изготовлены 4 образца экранирующих конструкций: Al (I образец); Al с двусторонним покрытием из сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ по 120 мкм (II образец, $Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$), Al с двусторонним покрытием из сплава $Ni_{80}Fe_{20}$ по 120 мкм и слоем аморфного металлического сплава АМАГ172 толщиной 25 мкм (III образец, АМАГ172/$Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$) (рис. 1 б) и Al с двусторонним покрытием на основе многослойной структуры 120мкм$Ni_{80}Fe_{20}$/5мкмCu/120мкм$Ni_{80}Fe_{20}$ (IV образец $Ni_{80}Fe_{20}$/Cu/$Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$/Cu/$Ni_{80}Fe_{20}$).

Для измерения уровней электромагнитных помех использовали анализатор спектров НЧ ЭМП [11]. Измерения составляющих индукции магнитного поля (B_x; B_y и B_z) проводилось в диапазоне частот от 1 до 55 000 Гц в трех взаимно перпендикулярных ориентациях относительно источника ЭМП по каналам – «*x*»; «*y*» и «z» с частотой опроса 57 000 кГц.

Результирующая амплитуда составляющих B_x; B_y и B_z оценивались из выражения:

$$B_{xyz} = (B_x{}^2 + B_y{}^2 + B_z{}^2)^{1/2} \quad (1)$$

Значения эффективности экранирования (Э) рассчитывались по формуле:

$$Э = B_{xyz}{}^0/B_{xyz} \quad (2)$$

где $B_{xyz}{}^0$ – значение результирующей магнитной индукции при установке I образца; B_{xyz} – значение результирующей магнитной индукции при установке II; III и IV образцов.

Измерения составляющих индукции магнитного поля за конструкционной защитой из алюмиия (I образец) в цетральной области (зона В) показали что при нагруженной мощности э/двигателя 42 кВт значения B_{xyz}^0 = 351,9 мкТл, при 50 кВт – B_{xyz}^0 = 753,9 мкТл.

При смещении в верхнюю точку экранирующей конструкции (зона С) уровень помехонесущих ЭМП значительно увеличивается. При мощностях нагрузки 42 кВт и 50 кВт значения B_{xyz}^0 составляют 483,7 мкТл и 1040,0 мкТл, соответственно. Более высокие уровни помехонесущих полей в зоне С, чем в центральной зоне В, связаны с процессами затекания магнитного потока в краевые области экранирующей конструкции.

Уровень электромагнитной помехи вблизи силового кабеля (зона А) при нагрузке э/двигателя мощностью 42 кВт составил 40,2 мкТл, при нагрузке 50 кВт – 71,6 мкТл.

Данные значения индукции переменного ЭМП, генерируемые электродвигателем достаточно высоки и могут оказывать негативное влияние как на функционирование электрооборудования, так и электромагнитную безопасность пользователей. Несомненно при удалении от источника уровни помехонесущих ЭМП снижаются, поэтому для каждого месторасположения рецептора и материала электромагнитного экрана уровни ЭМП необходимо оценивать отдельно.

Обобщенные результаты по влиянию дополнительных магнитных слоев в многослойной структуре (образцы II, III и IV) на эффективность экспериментальных экранирующих конструкций, по сравнению со стандартной алюминиевой защитой (образец I) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения составляющих компонент индукции магнитного поля (B_x; B_y и B_z); результитрующей индукции магнитного поля (B_{xyz}) и эффективности экранирования (Э) в центре поверхности экранирующих конструкций различного типа (зона В)

Экспериментальный образец, состав конструкции/условия испытаний	B_x; мкТл	B_y; мкТл	B_z; мкТл	$(B_x^2+B_y^2+B_z^2)$; мкТл^2	B_{xyz}; мкТл	Э; разы
Образец I; Al; d=1,5мм; P=42 кВт	280	30	210	123 400	351,9	1,0
Образец I; Al; d=1,5мм; P=50 кВт	600	220	400	568 400	753,9	1,0
Образец II; Al; d=1,5мм; (120мкм $Ni_{80}Fe_{20}$)×2; P=42 кВт	60	5	90	11 725	108,2	3,26
Образец III; Al; d=1,5мм; (120мкм $Ni_{80}Fe_{20}$)×2 + 25 мкм АМАГ172; P=42 кВт	58	29	28	4 989	70,6	4,95
Образец IV; Al; d=1,5мм+(120мкм $Ni_{80}Fe_{20}$ /5мкм Cu/120мкм $Ni_{80}Fe_{20}$)×2; P=42 кВт	28	3	30	1 693	41,1	8,56

При использовании алюминиевой конструкции с дополнительным экраном, содержащим 2 слоя покрытия $Ni_{80}Fe_{20}$ по 120 мкм (образец II), уровень сигнала при нагрузке 42 кВт в верхней точке (зона С) составляет B_{xyz} =249,0 мкТл, что в 1,93 раз ниже, чем для конструкции из алюминия (образец I). В центральной зоне В при тех же условиях значения B_{xyz} =108,2 мкТл, что в 3,26 раз ниже, чем для образца I. Более низкие значения эффективности экранирования в верхней точке, чем в центральной зоне В, связаны с процессами затекания магнитного потока в краевые области конструкции.

При использовании алюминиевой конструкции с дополнительным экраном, содержащим 2 слоя покрытия $Ni_{80}Fe_{20}$ по 120 мкм и 1 слой АМАГ172 толщиной 25 мкм (образец III), уровень сигнала при нагрузке 42 кВт в верхней точке (зона С) составляет B_{xyz} =222,0 мкТл, что в 2,18 раз ниже, чем для конструкции из алюминия (образец I). В центральной зоне В при тех же условиях значения B_{xyz} =70,6 мкТл, что в 4,9 раз ниже, чем для образца I. Наиболее высокая эффективность электромагнитной защиты достигнута при использовании

алюминиевой конструкции с дополнительным экраном на основе многослойной структуры (120мкм $Ni_{80}Fe_{20}$/5мкм Cu/120мкм $Ni_{80}Fe_{20}$)×2 (образец IV). В зоне С уровень сигнала B_{xyz} при нагрузке 42 кВт составляет 219,5 мкТл, в зоне В значения B_{xyz} =41,1 мкТл, что в 2,2 и 8,6 раз ниже, чем для конструкции из алюминия (образец I), соответственно. Данный результат связан с большей суммарной толщиной магнитных слоев образца IV (480 мкм – $Ni_{80}Fe_{20}$), по сравнению с суммарной толщиной магнитных слоев образца III (240 мкм – $Ni_{80}Fe_{20}$ и 25 мкм – АМАГ172).

Заключение

Проведены измерения уровней индукции переменных магнитных полей, генерируемых электрооборудованием экспериментального электромобиля, при использовании различных экранирующих конструкций. Показано, что применение многослойных экранов симметричного $Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$, $Ni_{80}Fe_{20}$/Cu/$Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$/Cu/$Ni_{80}Fe_{20}$ и градиентного АМАГ172/$Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$ типов позволяет повысить эффективность экранирующих конструкций на основе алюминия в 3,26; 8,56 и 4,95 раз (зона В), соответственно. При этом формирование на многослойной структуре $Ni_{80}Fe_{20}$/Al/$Ni_{80}Fe_{20}$ дополнительного слоя толщиной 25 мкм амофного сплава АМАГ172 увеличивает эффективность экранирования на 52%, а нанесение 2 дополнительных слоев $Ni_{80}Fe_{20}$ суммарной толщиной 240 мкм увеличивает эффективность на 263%. Таким образом имеется несколько путей повышения эффективности электромагнитного экранирования. Оптимальный выбор варианта решения определяется возможностями технологии, а также требованиями к массогабаритным параметрам и физико-техническим характеристикам конечного экрана.

Список использованных источников:

[1] Здоровье человека и электромагнитное поле. Защита населения от ЭМП. http://www.ecopole.ru. (дата обращения 13.03.2016).
[2] Ю.Г. Григорьев [и др.] Гигиена и санитария 93 (2014) 11-16.
[3] П.А Николаев [и др.] Электромагнитная совместимость автотранспортных средств. Грифон (2015) 424.
[4] Ю.В. Глонягин [и др.] Судостроение (1967) 180.
[5] Л.Н. Кечиев [и др.] Экранирование технических средств и экранирующие системы. Группа ИТД (2010) 470.
[6] С.С. Грабчиков [и др.] Многослойный экран для защиты от электромагнитного импульса. Патент на изобретение РБ №22561 от 03.04.2019 г.
[7] В.И. Шторгин [и др.] Защитный экран от воздействия электромагнитного излучения и способ его изготовления. Патент РФ 2234176, завл. 2002-08-07. Публ. 10.08.2004.
[8] В.Н. Игумнов [и др.] Составной комбинированный магнитный экран. Патент РФ 2 306 635 заявл. 10.02.2006. Публ. 20.09.2007.
[9] П.А. Кузнецов [и др.] Композиционный материал для защиты от электромагнитного излучения. Патент РФ 2 324 989. Заявл. 19.06.2006. Публ. 27.12.2007.
[10] J.F.Gabower. Electromagnetic interference shields for electronic devices: Pat. USA. № 7 358 447 15.04.2008.
[11] С.С. Грабчиков [и др.] Известия НАН Беларуси 69 (2024) 114-128.

Свойства тонких пленок молибдена, полученных магнетронным распылением на постоянном токе

В. Ф. Гременок*, А. В. Станчик, К. П. Бускис

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, д.19, 220072 г. Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *gremenok@physics.by*

Аннотация

Пленки молибдена (Mo) были нанесены методом магнетронного распыления на стеклянные подложки при различных температурах. Структурные и морфологические свойства исследовались с помощью рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Все пленки имеют интенсивный пик в диапазоне $2\theta = 40{,}1^{o} - 40{,}4^{o}$, соответствующий плоскости (110) кубической структуры Mo. Оптические характеристики исследовалось в видимом диапазоне длин волн, а удельное сопротивление измерялось 4-зондовым методом. Слои Mo характеризуются отражением более 40 % в диапазоне длин волн 500 - 1100 нм. Удельное сопротивление изменялось в интервале $(1{,}33 – 5{,}73)\times10^{-4}$ Ом×см в зависимости от температуры подложки.

Ключевые слова: пленки молибдена, магнетронное распыление, микроструктура, отражение, удельное сопротивление.

Введение

Тонкие пленки молибдена в настоящее время находят широкое применение в качестве тыльного контакта тонкопленочных солнечных элементов на основе халькогенидных материалов [1, 2]. Основными требованиями, предъявляемыми к тыльному контакту, являются низкое удельное сопротивление, хорошая адгезия к подложке и высокое отражение в видимом диапазоне длин волн. Кроме того, металлический контакт должен обладать высокой температурной стабильностью и выдерживать температуру до 600 ºС, при которой происходит формирование пленок халькогенидных материалов, как например $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$, $Cu_2ZnSn(Se,S)_4$ [1, 2]. В литературе имеются данные об использовании в качестве тыльного контакта тонких металлических пленок W, Mo, Cr, Ta, Nb, Ti [3]. Однако по совокупности физических характеристик именно Mo является лучшим контактным материалом. Фотопреобразователи на основе пленок $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ с таким тыльным контактом обладают самой высокой эффективностью (23,4 %) [4]. Метод магнетронного распыления широко применяется в микроэлетронике для напыления различных тонкопленочных покрытий на подложки большой площади. Свойства пленок молибдена, нанесенных методом магнетронного распыления, сильно зависят от мощности, приложенной к мишени, рабочего давления в камере и их толщины. Для нанесения тонких слоев используется как распыление на постоянном токе, так и высокочастотное распыление [5, 6]. Следует отметить, что в литературе ограничены данные о физических характеристиках тонких пленок молибдена, наносимых магнетронным распылением на постоянном токе в зависимости от температуры и типа подложки. Целью настоящей работы является исследование электрофизических свойств тонких пленок молибдена на стеклянных подложках, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе в зависимости от условий получения.

Экспериментальная часть

Молибденовые пленки были осаждены методом магнетронного распыления на постоянном токе металлической Mo-мишени (99.95%) диаметром 60 мм. В качестве подложек использовалось натриево-кальциевое стекло толщиной 4 мм, размер подложек составлял 40×30 мм^2. Расстояние между мишенью и подложками составляло 7 см. Предварительный вакуум составлял 10^{-5} мм рт. ст., после подачи аргона во время осаждения 8×10^{-3} мм рт. ст. Температура подложек изменялась в интервале 27 – 250 °C. Параметры осаждения: напряжение (180-200 В), ток 0,6 А. Толщина пленок, полученных в различных режимах магнетронного распыления, была около 1.0 мкм.

Фазовый состав и кристаллическая структура пленок исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS) на CuK_α излучении и Ni/графитового монохроматора. Микрофотографии поверхности и поперечного скола пленок были получены на растровом электронном микроскопе «S-4800» (Hitachi) с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование топологии поверхности пленок было проведено с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT 206. Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок были получены с помощью спектрофотометра Photon RT (EssentOptics). Измерения проводились в спектральном диапазоне от 400 до 1100 нм при угле падения излучения 20°. Удельное сопротивление пленок измерялось 4-зондовым методом.

Результаты и обсуждение

Для анализа кристаллической структуры пленок был использован метод рентгеновской дифрактометрии. Исследование фазового состава осажденных пленок выявило, что они являются поликристаллическими (рисунок 1). Интенсивный пик в районе 2θ = 40,2º соответствует рефлексу (110) объемно-центрированной кубической структуры объемного молибдена (JCPDC Card № 42-1120).

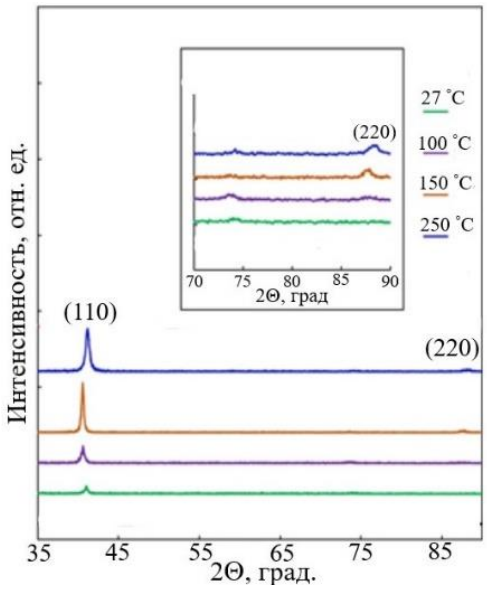


Рисунок 1. Рентгенограммы пленок Mo, полученных при различных температурах подложки

Кроме того, пленки показывают более слабый дифракционный пик около 87° вдоль направления (220) по сравнению с направлением (110), что обычно наблюдается в пленках Mo, наносимых распылением [5, 6]. Определение параметра элементарной ячейки (a) пленок осуществлялось с помощью программы MAUD. Размер области когерентного рассеяния (D) и микронапряжение (ε) в пленках рассчитывались по общеизвестной методике [5] и результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физические характеристики пленок молибдена, полученных при различных температурах стеклянных подложек

T, ˚C / Параметры		27	100	150	250
2 Ω, град. (110)	Mo/стекло	40,09	40,11	40,12	40,42
a, Å	Mo/стекло	3,178	3,177	3,176	3,153
ε, %	Mo/стекло	0,979	0,955	0,924	0,185
D, нм	Mo/стекло	38,713	16,937	33,876	20,241
R_q, нм	Mo/стекло	1,67	2,49	2,54	3,45
ρ, Ом·см	Mo/стекло	$5{,}73\times10^{-4}$	$2{,}03\times10^{-4}$	$3{,}79\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$

Было обнаружено, что все пленки Mo, демонстрировали состояние растягивающего напряжения (таблица 1). Известно, что пленки при растяжении обладают высокой адгезией к подложке [5]. Для наших пленок это свойство было напрямую доказано результатами теста на адгезию, который был проведен с помощью ленты.

Трехмерные и двухмерное АСМ-изображения поверхности молибденовых пленок показали, что на них имеются бугорки высотой 16 - 21 нм с различным диаметром основания. Важно, что на поверхности пленок вкрапления, как и другие мелкодисперсные включения, отсутствуют. Исследование показали, что пленки имеют относительно низкие значения среднеквадратичной шероховатости (R_q) поверхности (таблица 1).

Из СЭМ-изображений поверхности пленок видно, что пленки сформированы крупными зернами, являются однородными, не имеют сквозных проколов и микротрещин (рисунок 2).

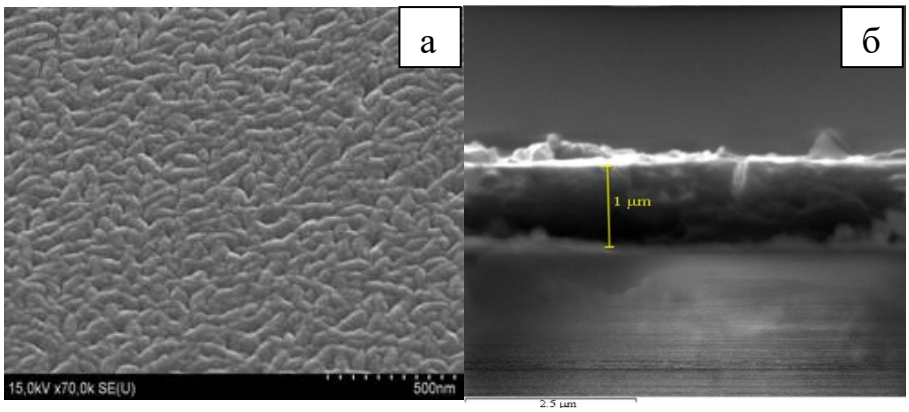


Рисунок 2. Типичные СЭМ-изображения поверхности (а) и скола (б) пленок Mo

Важными характеристиками, которые указывают на качество тыльного контакта солнечного элемента, являются его отражение в видимом диапазоне длин волн и удельное сопротивление. При большом отражении от тыльного контакта, увеличивается вероятность многократного поглощения фотонов в фотоактивном слое, что будет способствовать росту эффективности солнечного элемента [1]. Для практического применения толщина слоя тыльного контакта не должна превышать 1,0 мкм, а значения удельного сопротивления молибденовой пленки должно быть не более $5\cdot10^{-4}$ Ом·см [7].

На рисунке 3 приведены спектры отражения Mo пленок, осажденных при разных температурах подложки. Видно, что образцы характеризуются практически одинаковыми спектрами и отражение пленок возрастает с увеличением длины волны от 400 до 1100 нм.

Наибольшее отражение (более 40%) в видимом диапазоне длин волн проявляют плёнки, осажденные при температуре 100 °C. Величина отражения пленок Mo коррелирует с их шероховатостью. Увеличение шероховатости приводит к более сильному рассеянию света и, как следствие, к уменьшению коэффициента отражения.

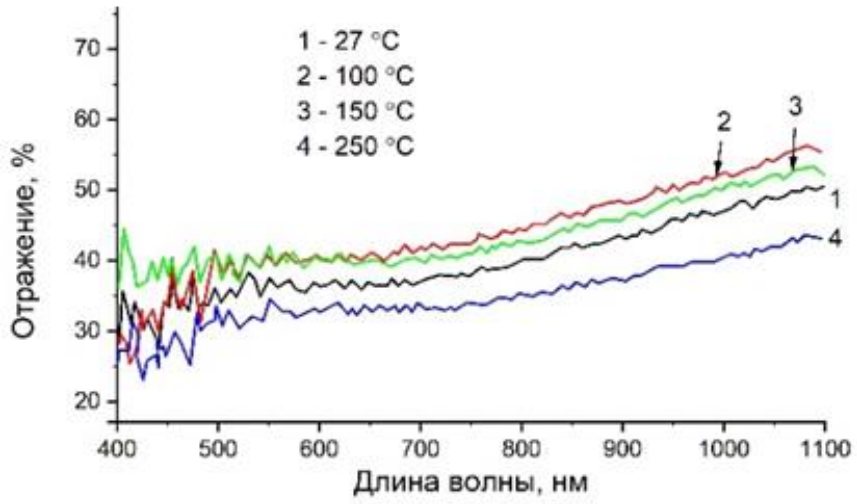


Рисунок 3. Спектры отражения пленок Mo в зависимости от температуры подложек

Результаты измерения электрических характеристик слоев Mo в зависимости от температуры подложки приведены в таблице 1. Аналогичное поведение удельного сопротивлени (ρ) для пленок наблюдалось в работе [5]. Это может быть связано с внедрением атомов натрия в пленку из стеклянной подложки и морфологией пленок молибдена.

Заключение

Пленки молибдена получены методом магнетронного распыления на постоянном токе (напряжение (180 - 200 В), ток 0,6 А) при температурах стеклянных подложек (27 – 250 °С). Рентгенограммы пленок характеризуются интенсивным пиком, соответствующий рефлексу (110) кубической структуры молибдена. Слои Mo имеют низкие значения шероховатости поверхности (1,67 - 3,45 нм), являются однородными, не имеют сквозных проколов и микротрещин. Наибольшее отражение (более 40%) в видимом диапазоне длин волн проявляют плёнки, осажденные при температуре 100 °С. Электрическое сопротивление пленок Mo составляло $(1{,}33 – 5{,}73)\times10^{-4}$ Ом×см. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пленки молибдена, полученные при температуре подложки 100 °С, могут использоваться в качестве хорошего тыльного контакта тонкопленочных солнечных элементов.

Благодарность (финансирование)

Работа была поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № Ф25УЗБ-097).

Список использованных источников:

[1] T. D. Lee [и др.] Renew. Sustain. Energy Rev. 70 (2017) 1286-1297.
[2] M. Y. Zaki [и др.] Energies 17 (2024) 1600.
[3] J. H. Yoon [и др.] Prog. Photovolt: Res. Appl. 21 (2013) 58-63.
[4] A. Martin [и др.] Prog. Photovolt: Res. Appl. 33 (2025) 3-15.
[5] N. Akcay [и др.] Curr. Appl. Phys. 18 (2018) 491-499.
[6] Л. Майссел [и др.] Технология тонких пленок (справочник). Т. 1. М. (1977) 664.
[7] P. M. P. Salome [и др.] J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 345501.

Электропроводность и диэлектрические характеристики твердых растворов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$

В. Г. Гуртовой*

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь

* e-mail: *hurtavy@physics.by*

Аннотация

Проведены исследования влияния состава и температуры на электропроводность и диэлектрическую проницаемость системы $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$. Установлено, что с ростом температуры диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость увеличиваются, а с ростом концентрации InS_2 – изменяются по линейному закону, при этом проводимость уменьшается, а диэлектрическая проницаемость растет. Подтверждено наличие в исследованной системе двух рядов твердых растворов. Обнаружены фазовые переходы соразмерная – несоразмерная фаза в исследованных твердых растворах.

Ключевые слова: твердые растворы, фазовый переход, несоразмерная фаза, диэлектрическая проницаемость, удельная проводимость.

Введение

Кристаллы $TlGaS_2$ и $TlInSe_2$ относятся к большому семейству трехкомпонентных полупроводниковых соединений типа $Tl\mathit{B}^{III}\mathit{C}^{VI}_2$ (B = In, Ga; C = S, Se), которые представляют значительный как научный, так и практический интерес. Одной из особенностей этого семейства является сильная анизотропия физических характеристик, обусловленная ярко выраженной слоистой кристаллической структурой. Поскольку взаимодействие между слоями в этих кристаллах осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, слоистые пакеты могут легко сдвигаться друг относительно друга. Это приводит к политипизму у многих представителей семейства $Tl\mathit{B}^{III}\mathit{C}^{VI}_2$, что существенным образом влияет на их физические свойства [1-2].

Следует отметить, что кристаллы этого семейства проявляют как полупроводниковые, так и сегнетоэлектрические свойства. Кроме того, у некоторых кристаллов этой группы обнаружены последовательности фазовых переходов (ФП), обусловленные наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры [3-4]. В обзорной статье [5] приведен анализ результатов исследований физических свойств соединений группы $Tl\mathit{B}^{III}\mathit{C}^{VI}_2$. Показано, что несмотря на многочисленные исследования этих соединений, многие их физические характеристики не совпадают, в частности значения температур ФП, приводимые разными авторами для одних и тех же кристаллов сильно различаются. Такие расхождения обусловлены прежде всего тем, что модулированная сверхструктура очень чувствительна к состоянию образца. Структурные дефекты, различные примеси, наличие политипии и др. оказывают большое влияние на температуры ФП в этих кристаллах.

Поскольку соединения группы $Tl\mathit{B}^{III}\mathit{C}^{VI}_2$ оптически активны, обладают высокой фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне и перспективны для применения в оптоэлектронике, значительный интерес представляют твердые растворы этих соединений. На их основе можно получать материалы с непрерывно изменяющимися свойствами в зависимости от состава, что дает возможность получать кристаллы с наиболее оптимальными характеристиками для практического применения. Поэтому целью данной работы было

установление закономерностей изменения электрических и диэлектрических характеристик твердых растворов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ в зависимости от состава и температуры.

Экспериментальная часть

Измерения диэлектрической проницаемости (ε) и электропроводности (σ) монокристаллических образцов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ проводили методом плоского конденсатора на монокристаллических пластинках с размерами ~ 2x5x1 mm с помощью цифрового измерителя Е7-20 на частотах измерительного поля 10^3 - 10^6 Hz в температурном диапазоне 150 - 320 K. Измерения проводились перпендикулярно естественным плоскостям скола: (001) у образцов с x = 0; 0.2; 0.4; 0.7 и (110) у образцов с x = 0.9; 1. На образцы наносили омические серебряные контакты и помещали между металлическими прижимными контактами. Держатель с образцом экранировали латунным стаканом, на который через изоляционную прослойку из слюды наматывали нагреватель. Питание нагревателя осуществлялось постоянным током от стабилизированного источника. Температура контролировалась при помощи дифференциальной хромель-копелевой термопары и универсального цифрового вольтметра. Измерения проводили методом непрерывного квазистатического нагревания со скоростью ~ 0.5 K/min. Точность измерения температуры составляла 0.1 - 0.2 K. Погрешность измерений диэлектрических характеристик составляла ~ 0.5%. Значения диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности рассчитывались по формуле, соответствующей плоскопараллельному конденсатору.

Проведенные нами ранее рентгенографические исследования показали, что в системе $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ существуют два ряда твердых растворов: на основе соединения $TlGaSe_2$ с моноклинной структурой в области $TlGaSe_2$ – $Tl(GaSe_2)_{0.3}(InS_2)_{0.7}$ и на основе $TlInS_2$ с тетрагональной структурой в области $TlInS_2$ – $Tl(GaSe_2)_{0.1}(InS_2)_{0.9}$. Представляло интерес провести исследования электрических и диэлектрических характеристик этой системы.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла $Tl(GaSe_2)_{0.3}(InS_2)_{0.7}$ (a) и $Tl(GaSe_2)_{0.1}(InS_2)_{0.9}$ (b) полученные на различных частотах измерительного поля.

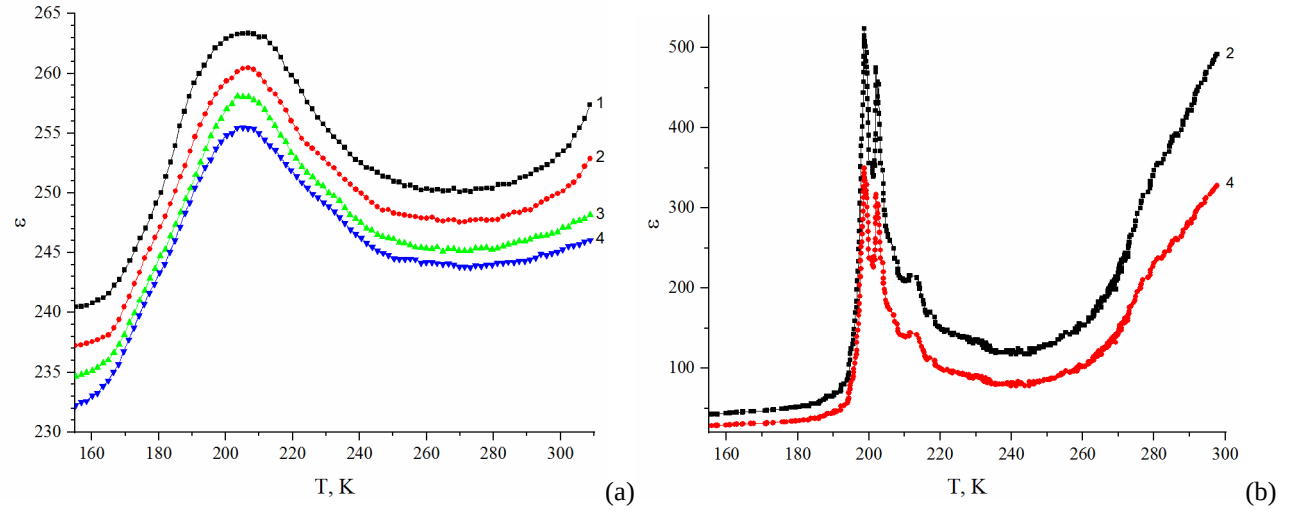


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла $Tl(GaSe_2)_{0.3}(InS_2)_{0.7}$ (a) и $Tl(GaSe_2)_{0.1}(InS_2)_{0.9}$ (b) на частотах: 1 – 10^3 Гц; 2 – 10^4 Гц; 3 – 10^5 Гц; 4 – 10^6 Гц.

Как видно из рисунка, значения ε с ростом температуры увеличиваются, и наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости. С ростом частоты значения ε уменьшаются, что обусловлено, как известно, релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. На кривых $\varepsilon = f(T)$ монокристалла $Tl(GaS_2)_{0.3}(InSe_2)_{0.7}$ (см. рис. 1а) в области температур ~ 180 – 240 K наблюдается широкий максимум. Возможно,

в области температур 180 – 240 К существует несоизмеримая фаза, и поэтому наблюдается такой характер температурной зависимости ε. На кривых температурных зависимостей ε = *f*(*T*) монокристалла $Tl(GaSe_2)_{0.1}(InS_2)_{0.9}$ (см. рис. 1b) также обнаружены три аномалии при T_i = 212 К, T_{C1} = 202 К и T_{C2} = 198.8 К, соответствующие фазовым переходам из парафазы в несоразмерную фазу (T_i) и из несоразмерной фазы в соразмерную, причем происходит расщепление ФП при T_C на два (T_{C1} и T_{C2}).

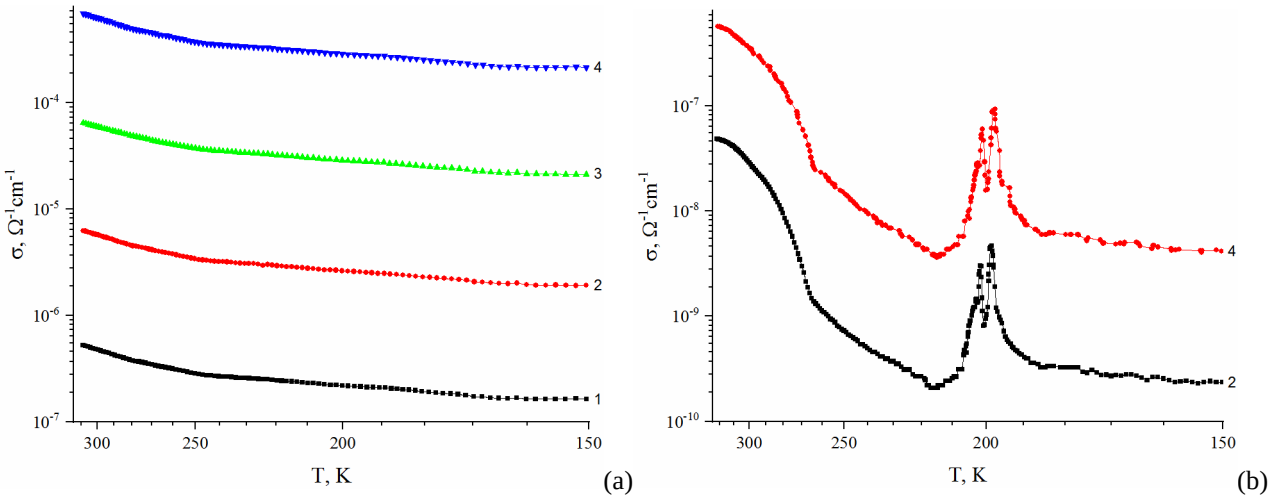


Рисунок 2. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристалла $Tl(GaSe_2)_{0.3}(InS_2)_{0.7}$ (*a*) и $Tl(GaSe_2)_{0.1}(InS_2)_{0.9}$ (*b*) на частотах: 1 – 10^3 Гц; 2 – 10^4 Гц; 3 – 10^5 Гц; 4 – 10^6 Гц.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости удельной электропроводности монокристалла $Tl(GaSe_2)_{0.3}(InS_2)_{0.7}$ (a) и $Tl(GaSe_2)_{0.1}(InS_2)_{0.9}$ (b) полученные на различных частотах измерительного поля.

Из рисунка видно, что значения σ увеличиваются с ростом температуры, что обусловлено ростом концентрации свободных носителей заряда (проявление полупроводниковых свойств). Участки с разным наклоном на кривых σ = *f*(*T*) указывают на сложный механизм переноса заряда и наличие нескольких типов проводимости в этих кристаллах. Показано, что наблюдается значительная дисперсия электропроводности. С ростом частоты значения σ сильно увеличиваются, что обусловлено релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. На кривых σ = *f*(*T*) также обнаружены аномалии, связанные с фазовыми переходами. Особенно ярко выражены они у твердых растворов на основе $TlInS_2$ (см. рис. 2b).

Результаты и обсуждение

На основе полученных данных были определены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности исследованных твердых растворов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$.

На рисунке 3a представлена концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$, полученная на частоте измерительного поля 1 МГц при температуре 300 К. Видно, что с увеличением концентрации $InSe_2$ диэлектрическая проницаемость линейно возрастает, причем с разной скоростью для различных кристаллических структур твердых растворов.

На рисунке 3b представлена концентрационная зависимость удельной электропроводности монокристаллов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ при температуре 300 К на частоте измерительного поля 1 МГц. Видно, что в системе $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ с увеличением концентрации $InSe_2$ проводимость линейно уменьшается. Изменение электропроводности на 3 порядка при переходе от одного ряда твердых растворов к другому обусловлена тем, что

измерения проводились вдоль различных кристаллографических направлений: [001] для образцов с x = 0; 0.2; 0.4; 0.7 и [110] для образцов с x = 0.9; 1. Из-за ярко выраженной слоистой структуры для кристаллов этого типа характерна сильная анизотропия физических свойств.

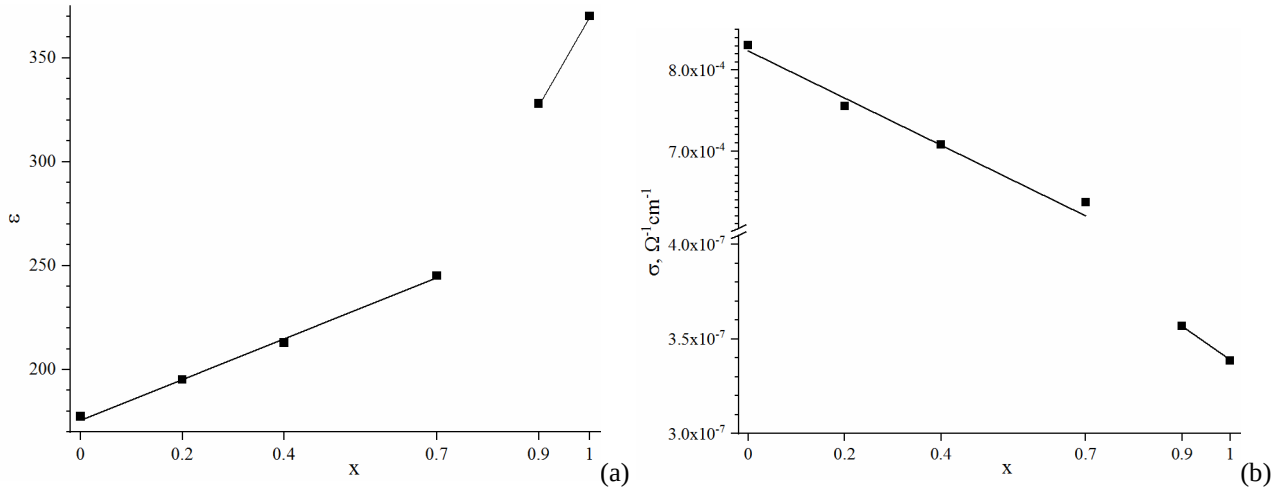


Рисунок 3. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и удельной электропроводности (b) монокристаллов $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ на частоте 1 МГц при температуре 300 К.

Заключение

Установлены закономерности изменения электропроводности и диэлектрической проницаемости системы $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ от состава и температуры. Показано, что с ростом температуры диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость увеличиваются, а с ростом концентрации x – изменяются по линейному закону, при этом проводимость уменьшается, а диэлектрическая проницаемость растет.

Подтверждено наличие в системе $Tl(GaSe_2)_{1-x}(InS_2)_x$ двух рядов твердых растворов: на основе соединения $TlGaSe_2$ с моноклинной структурой в области $TlGaSe_2$ – $Tl(GaSe_2)_{0.3}(InS_2)_{0.7}$ и на основе соединения $TlInS_2$ с тетрагональной структурой в области $Tl(GaSe_2)_{0.1}(InS_2)_{0.9}$ – $TlInS_2$.

Список использованных источников:

[1] О.З. Алекперов [и др.] Неорганические материалы. 45(1) (2009) 9-14.
[2] Н.А. Боровой [и др.] ФТТ. 51(11) (2009) 2229-2232.
[3] А.У. Шелег [и др.] ФТТ. 36(1) (1994) 226-230.
[4] S. Kashida [и др.] J. of the Korean Phys. Soc. 32 (1998) S40-S43.
[5] A.M. Panich [и др.] J. of Physics: Cond. Mat. 20(29) (2008) 1-42.

Синтез и исследование структурных свойств твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$

В. Г. Гуртовой*

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь

* e-mail: *hurtavy@physics.by*

Аннотация

Отработана методика синтеза четверных твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ из элементарных компонентов. Однотемпературным методом синтезированы образцы исследуемых твердых растворов. Рентгенографическим методом определены параметры элементарной ячейки полученных твердых растворов при комнатной температуре. Показано, что в твердых растворах $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ увеличение концентрации кадмия приводит к росту параметров элементарной ячейки.

Ключевые слова: твердые растворы, однотемпературный синтез, рентгеноструктурный анализ, параметры элементарной ячейки.

Введение

Полупроводниковые соединения семейства $A^IB^{III}C^{VI}_2$ в последние годы очень интенсивно исследуются, поскольку они являются перспективными материалами для широкого практического применения в оптоэлектронике и нелинейной оптике. Тройные серебросодержащие халькогениды металлов III группы, входящие в это семейство, относятся к оптически нелинейным материалам с высокими показателями нелинейности и с широкой областью прозрачности в видимой и средней инфракрасной области спектра. Эти материалы перспективны для эффективного использования в качестве элементов нелинейно оптического преобразования лазерного излучения в среднем инфракрасном диапазоне спектра. Медьсодержащие халькогениды, такие как $Cu(Ga,In)Se_2$, также принадлежащие к этому семейству, являются перспективными материалами для использования их в качестве базовых слоёв фотопреобразователей солнечного излучения в электрический ток, так как они являются прямозонными полупроводниками и обладают большим коэффициентом поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра. В настоящее время КПД фотопреобразователей солнечного излучения на основе твёрдых растворов $Cu(Ga,In)Se_2$ составляет 20.8 – 21.7 % [1, 2]. В связи с тем, что In и Ga достаточно дорогие и редкие металлы их стали замещать более дешёвыми и доступными элементами: Zn, Sn, Si, Ge, Cd и др.

Однако, несмотря на многочисленные исследования этих соединений, максимальный КПД преобразования солнечного излучения к настоящему времени получен не более 12.6 % для $Cu_2ZnSnSe_4$ [3]. Одной из причин низкой эффективности фотоэлектрического преобразования этих соединений является значительное отклонение от стехиометрического состава при их синтезе и получении плёнок, что приводит к высокой концентрации собственных структурных дефектов разной природы и образованию примесей в виде двойных или тройных фаз. Поэтому продолжаются интенсивные работы по синтезу и исследованию физических свойств этих четверных соединений. Особый интерес представляют твёрдые растворы на основе соединений этого семейства, которые имеют разные кристаллические структуры. Изменяя состав твёрдых растворов можно получить материалы с непрерывно изменяющимися свойствами и выбрать те, которые по своим физическим характеристикам наиболее пригодны для практического использования. Кроме того, исследуя твёрдые растворы на основе соединений с разными кристаллическими структурами можно определить

состав, при котором наблюдается фазовый концентрационный структурный переход, что представляет собой значительный научный интерес.

Целью данной работы были отработка методики синтеза четверных твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ и определение кристаллографических характеристик полученных соединений и твёрдых растворов в зависимости от состава.

Экспериментальная часть

Для синтеза четверных твердых растворов использовали однотемпературный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веществами служили элементарные компоненты полупроводниковой степени чистоты. Синтез проводили в двойных кварцевых ампулах, прошедших предварительную химико-термическую обработку (ампулы были протравлены в «царской водке», тщательно промыты дистиллированной водой и высушены в термошкафу при T ~ 120 °C). Двойные ампулы используются для того, чтобы предохранить синтезируемый состав от окисления на воздухе в случае, если внутренняя ампула при кристаллизации растрескается. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих определенному формульному составу, в количестве ~ 15 г загружали в ампулу, откачивали до остаточного давления ~ 10^{-3} Па и отпаивали от вакуумной системы. Затем данную ампулу помещали в другую ампулу с предварительно припаянным к ней кварцевым штоком и также откачивали и отпаивали, после чего ее размещали в вертикальной однозонной печи.

При однотемпературном синтезе очень выгодно применять вибрационное перемешивание расплава, поскольку это в значительной мере ускоряет образование новых веществ. Механический электромагнитный вибратор, применяемый для перемешивания, устанавливался под печью и соединялся с ампулой посредством кварцевого штока. С целью предотвращения чрезмерного увеличения давления паров серы внутри ампулы в процессе синтеза, что может привести к взрыву, нагрев до температуры начала синтеза проводился в два этапа. При температуре, превышающей температуру начала кристаллизации состава на ~ 20 К, расплав выдерживался с вибрацией в течение ~ 24 ч. Затем вибрацию отключали и уменьшали температуру со скоростью 5 К/ч до полного затвердения состава. Для гомогенизации полученных слитков твердых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при 650 °C в течение 300 часов. Температурно-временной график синтеза твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ приведен на рисунке 1.

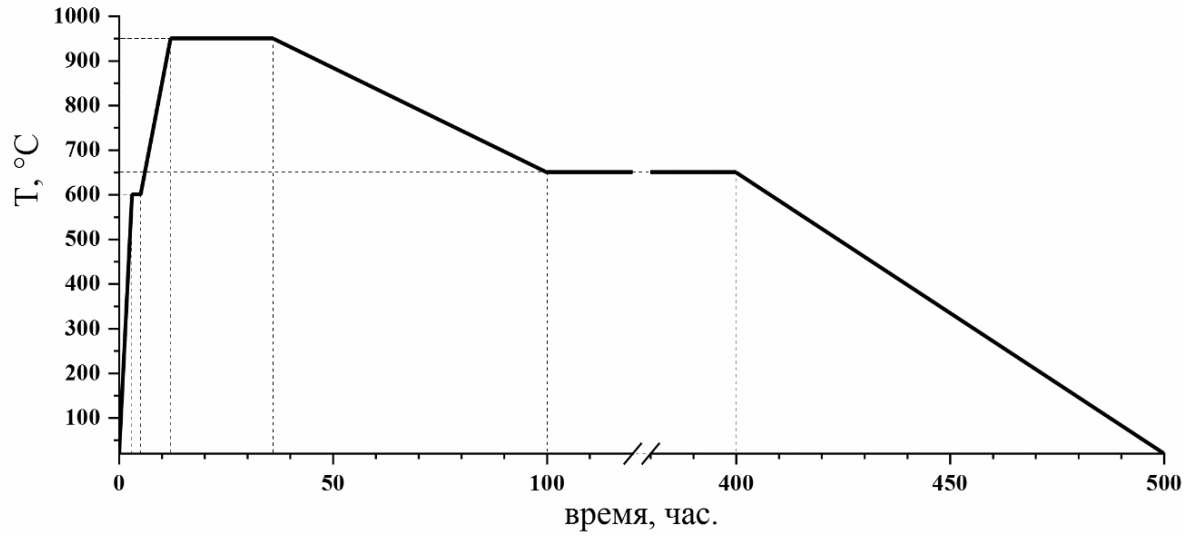


Рисунок 1. Температурно-временной график синтеза твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$

Определение кристаллографических характеристик твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ проводили рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3М, используя монохроматическое CuK_α излучение. Монохроматором служила монокристаллическая пластинка графита, которую устанавливали на пути следования отражённого пучка. Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений и твёрдых растворов записывали с шагом 0.03° по шкале 2θ. Параметры элементарной ячейки рассчитывали на основе записанных дифрактограмм, используя метод полнопрофильного анализа Ритвельда с применением пакета программ Fullprof [4].

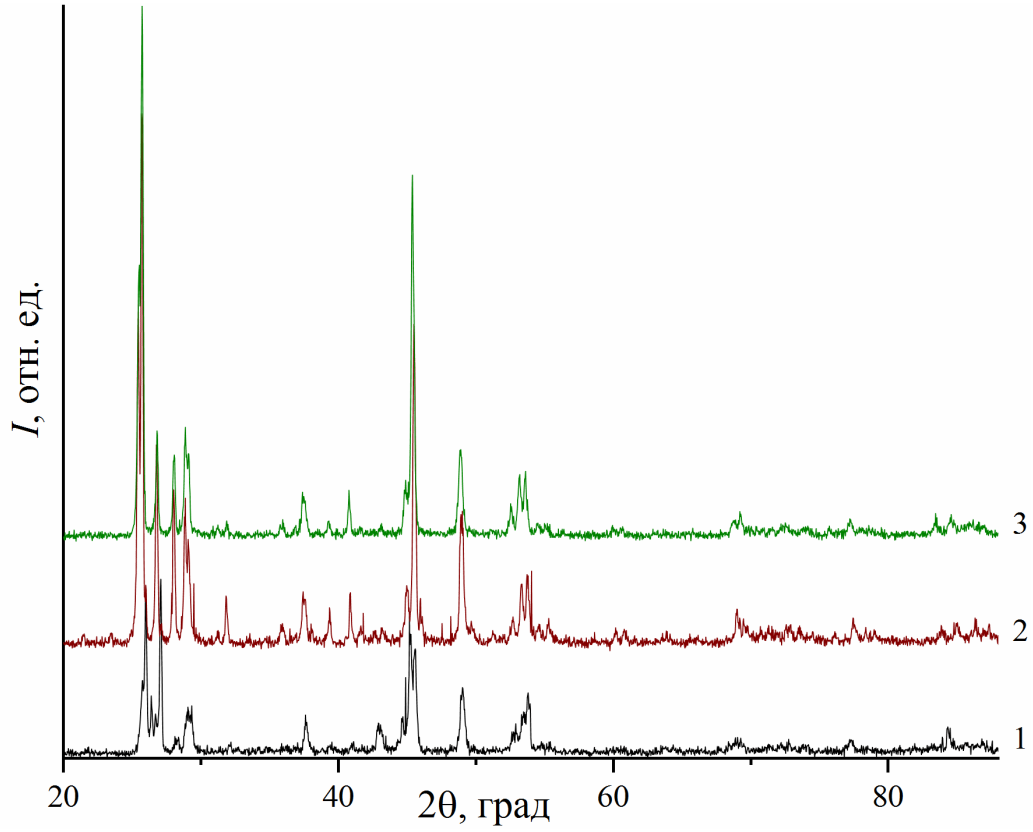


Рисунок 2. Дифрактограммы твёрдых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ для *x*: *1* - 0; *2* - 0.5; *3* - 1

На рисунке 2 приведены снятые при комнатной температуре дифрактограммы твёрдых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ различного состава с $x = 0$; 0.5; 1. На дифрактограммах наблюдаются рефлексы, характерные только для ортогональной структуры этого соединения, что свидетельствует об однофазности полученных образцов. Как видно из рисунка, в исследуемой системе при замещении атомов цинка атомами кадмия все рефлексы с увеличением *x* смещаются в область меньших углов, т.е. происходит растяжение кристаллической решётки.

Результаты и обсуждение

По полученным дифракционным спектрам определены параметры элементарной ячейки системы $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$. На рисунке 3 приведены зависимости параметров элементарной ячейки *a*, *b*, *c* изученной системы $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ от состава. Как видно из рисунка, параметры *a*, *b*, *c* с ростом значений *x* плавно увеличиваются по линейному закону, что соответствует правилу Вегарда и свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов в системе $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$.

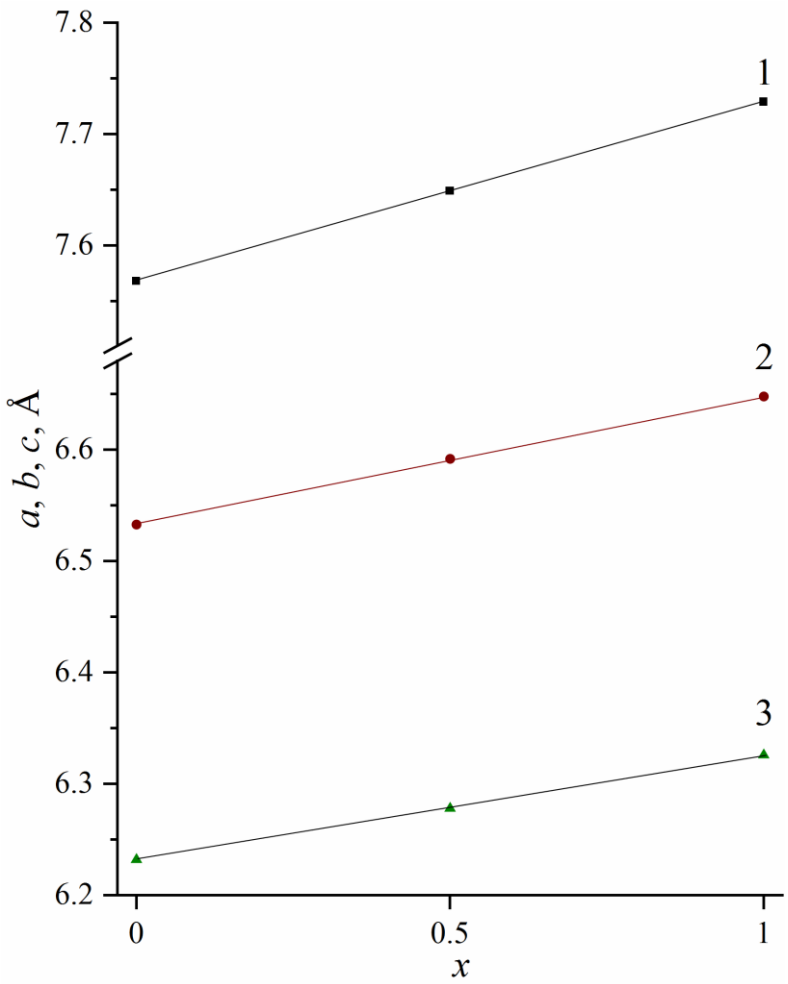


Рисунок 3. Зависимости параметров элементарной ячейки системы $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ от состава: *1 – a*; *2 – b*; *3 – c*

Заключение

Отработана методика однотемпературного синтеза и получены образцы четверных твердых растворов $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$. Рентгенографическим методом определены кристаллографические параметры полученных образцов. Показано, что в системе $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ в области $0 \le x \le 1$ образуется непрерывный ряд твёрдых растворов. Установлена зависимость параметров и объёма элементарной ячейки кристаллов исследованных твёрдых растворов от состава. Показано, что значения *a*, *b* и *c* с ростом концентрации кадмия увеличиваются.

Список использованных источников:

[1] P.Jackson [и др.] Physica Status Solidi (RRL) 8(3) (2014) 219-222.
[2] P.Jackson [и др.] Physica Status Solidi (RRL) 9(1) (2015) 28-31.
[3] W.Wang [и др.] Adv. Energy Materials 4(7) (2014) 36-45.
[4] J.Rodríguez-Carvajal. Comm. on powder diffraction (IUCr). Newsletter 26 (2001) 12-19.

Влияние примеси никеля на дислокационную структуру монокристаллов HPHT-алмаза

Г. А. Гусаков*, Г. В. Шаронов

Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,
ул. Курчатова, 7, 220045 г. Минск, Беларусь
*e-mail: *gga68@rambler.ru*

Аннотация

Проведены сравнительные исследования партии кристаллов HPHT-алмаза с различным содержанием примеси никеля. Концентрация примеси никеля оценивалась по интенсивности поглощения в диапазоне 600 – 800 нм. Показано, что уровень внутренних напряжения и плотность дислокаций в кристаллах алмаза увеличивается с ростом содержания в них примеси никеля. Таким образом, интенсивности поглощения в диапазоне 600 – 800 нм может служить критерием отбора HPHT-алмазов для изготовления высококачественных алмазных подложек для эпитаксиальных технологий.

Ключевые слова: синтетический алмаз, примесь никеля, дислокации, алмазные подложки.

Введение

Благодаря своим уникальными механическим, тепловым и оптическим свойствам, алмаз уже давно признан одним из наиболее перспективных материалов современной силовой электроники и оптоэлектроники [1]. В последнее время интерес к этому материалу существенно возрос в связи с наметившимся прогрессом в технологии эпитаксиального наращивания монокристаллических алмазных слоев на алмазных подложках методом осаждения из газовой фазы (CVD-метод) [2]. Дальнейшее развитие CVD-технологии требует создания высококачественных алмазных подложек с совершенной кристаллической структурой. В качестве подложек при CVD-синтезе, как правило, используются пластины из монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (HPHT-метод). Применимость крупных HPHT-алмазов для изготовления алмазных подложек зависит от их кристаллического совершенства, которое определяется точечными и протяженными дефектами [3]. Среди протяженных дефектов, заслуживающих особого внимания, следует отметить дислокации, которые обычно присутствуют в значительных количествах как в HPHT-алмазах [3, 4]. Плотность дислокаций в секторах роста {111} варьируется от 10 до 10^6 $см^{-2}$ в зависимости от температуры, скорости роста кристалла и концентрации примесей [5, 6]. Однако данных о дислокационной структуре кристаллов алмаза недостаточно для установления четких закономерностей. Прежде всего это касается влияния содержания различных технологических примесей. Целью настоящей работы является изучение влияния примеси никеля на дислокационную стркуктуру монокристаллов HPHT-алмаза.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовались кристаллы синтетического алмаза, выращенные методом температурного градиента (HPHT-метод) в системе Ni-Fe-C с использованием аппаратов высокого давления типа «разрезная сфера». Масса кристаллов находилась в диапазоне от 0,8 до 1 карата. Характеристики алмазов исследовались методами поглощения света в ИК-, видимом и УФ-диапазонах и двулучепреломления. Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазоне спектра регистрировали на спектрофотометре Cary300 (Varian, США). Картины аномального двулучепреломления

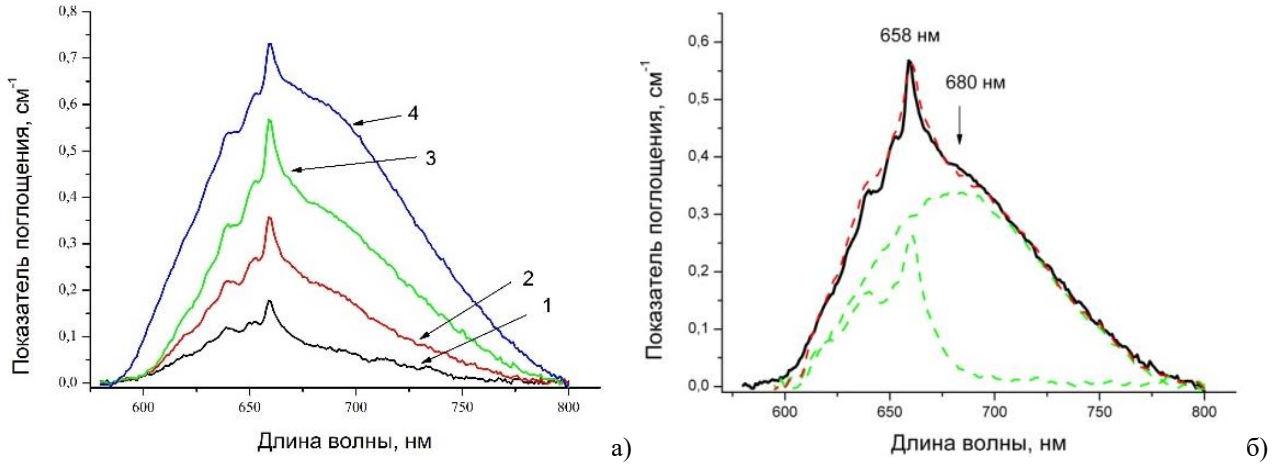
регистрировались при помощи автоматизированного комплекса, созданного на базе поляризационного микроскопа «Полам Р-113» (ЛОМО, Россия). Плотность дислокаций определялась методом селективного травления по методике, изложенной в [7].

Результаты и обсуждение

По данным ИК спектроскопии исследованные кристаллы содержали примесь азота преимущественно в форме одиночных атомов в положении замещения (С-дефект). Общая концентрация азота находилаь в диапазоне от 140 до 200 ppm, т.е. различия между кристаллами с минимальной и максимальной концентрацией примеси не превышали 43%.

Содержание примеси никеля оценивалось по интенсивности поглощения в видимом диапазоне спектра, где проявляются полосы основных никельсодержащих дефектов [8]. На рисунке 1 приведены спектры поглощения исследованных кристаллов HPHT в диапазоне 600 – 800 нм. Для всех образцов в спектрах регистрируется система полос поглощения с головной полосой 658 нм. Эта система соответствует отрицательно заряженному иону никеля в положении замещения [8]. Для всех исследованных образцов система 658 нм регистрируется на фоне широкой бесструктурной полосы с максимумом ~680 нм. Природа этой полосы до сих пор не ясна. Однако, ее тоже связывают с примесью никеля [8]. Если принять, что содержание примеси никеля пропорционально интегральному поглощению света в диапазоне 600 – 800 нм, то концентрация этой примеси в кристаллах №2165 и №3339 (кристаллы с минимальной и максимальной концентрацией примеси никеля) различается ~ в 7,5 раз.

На рисунке 2 представлены характерные картины двулучепреломления и селективного травления поверхности кристаллов HPHT-алмаза с различным содержанием примеси никеля Из сравнения рисунков 1 и 2 следует, что уровень внутренних напряжений и плотность дислокаций увеличивается с ростом содержания примеси никеля в HPHT-алмазах.



а) б)

Рисунок 1. (а) Спектры поглощения основных никель содержащих дефектов для исследованных кристаллов HPHT-алмаза; (б) декомпозиция спектра поглощения для кристалла №2585:
1 – кристалл №2165; 2 - №2421; 3 - №2582; 4 - №3339

На рисунке 3 приведена зависимость плотности дислокаций от содержания примеси никеля в исследованных кристаллах HPHT-алмаза. Видно, что плотность дислокаций монотонно увеличивается с ростом содержания примеси никеля в кристаллах HPHT-алмаза. Полученный результат согласуется с данными [9], где была получена аналогичная зависимость при изменении концентрации примеси азота в HPHT алмазе в диапазоне от 1 до 600 ppm.

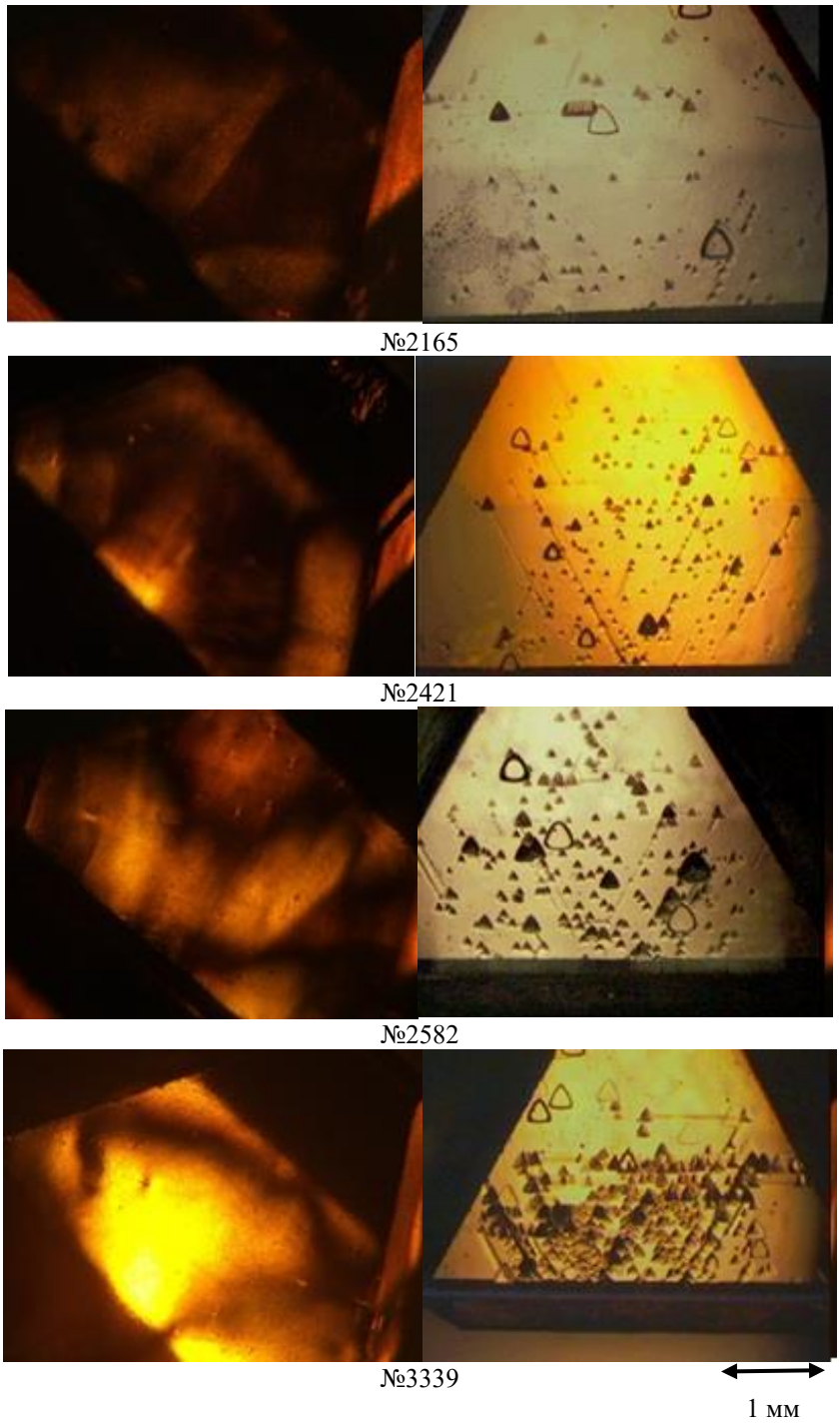


Рисунок 2. Характерные картины двулучепреломления (левый столбец) и микрофотографии поверхности кристаллов после травления в расплаве KNO_3при T = 700 ^{0} (правый столбец) для HPHT-алмазов с различным сщдержанием примеси никеля

Таким образом, кристаллическое совершенство HPHT-алмазов существенно зависит от содержания в них примеси никеля. Для изготовления высококачественных алмазных подложек необходимо производить предварительный отбор алмазного сырья. В качестве одного из критериев отбора может служить интегральное поглощение света в диапазоне 600 – 800 нм. Анализируя представленную на рисунке 3 зависимость, можно сделать заключение о том, что величина интегрального поглощения света в диапазоне 600 – 800 нм не должна

превышать 20 $см^{-1}$*нм. Плотность дислокаций в таких кристаллах < 10^3 $см^{-2}$, что по аналогии с кремнием соответствует кристаллам электронного качества.

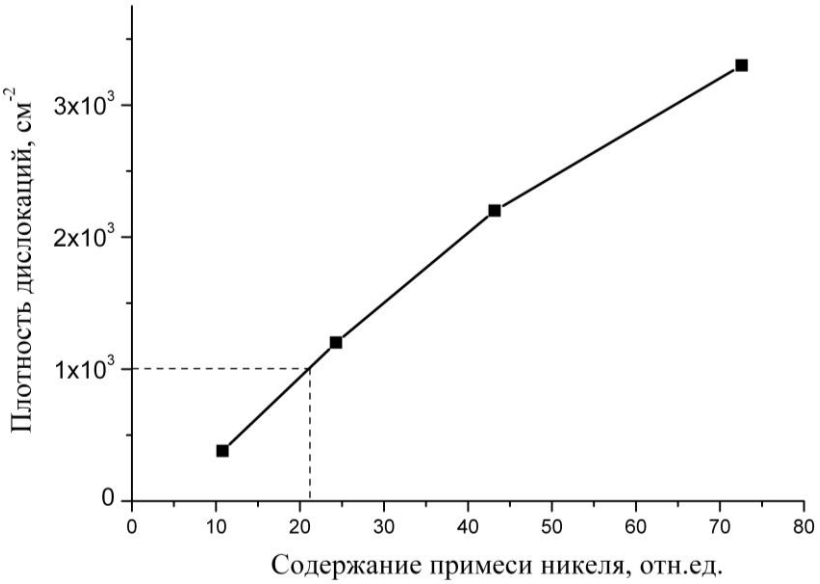


Рисунок 3. Зависимость плотности дислокаций от содержания примеси никеля в исследованных кристаллах HPHT-алмаза

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что уровень внутренних напряжений и плотность дислокаций в кристаллах HPHT-алмаза, выращенных в системе Ni-Fe-C, увеличивается с ростом интенсивности связанного с примесью никеля поглощения в диапазоне 600 – 800 нм. Таким образом, интенсивность поглощения в данном диапазоне может служить критерием отбора HPHT-алмазов для изготовления высококачественных алмазных подложек для эпитаксиальных технологий.

Список использованных источников:

[1] S. Mi [и др.] J. Phys. Photonics 2 (2020) 042001.
[2] G. Shu [и др.] Functional Diamond 1 (2021) 47.
[3] R.C. Burns [и др.] J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 364224.
[4] H. Sumya [и др.] J. Cryst. Growth 178 (1997) 485.
[5] Yu.N. Pal'yanov [и др.] Nucl. Instrum. Methods A 448 (2000) 179.
[6] Y.N. Palyanov [и др.] Cryst. Growth Des. 10 (2010) 3169.
[7] A.F. Khokhryakov [и др.] J. Cryst. Growth 306 (2007) 458.
[8] A.M. Zaitsev. Optical properties of diamond, Data Handbook. Springer Verlag (2001) 502.
[9] A.F. Khokhryakov [и др.] J. Cryst. Growth 386 (2014) 162.

Исследование струкутры монокристаллов CVD-алмаза с помощью микроспектроскопии комбинационного рассеяния

Г. А. Гусаков [1]*, В.Е. Кан [2], Г.В. Шаронов [1], О.В. Королик[3]

[1]*Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, 220045 г. Минск, Беларусь*
[2]*ООО "ФРЕЗАРТ СВД", ул Бартеневская, 41, 117041 г. Москва, Россия*
[3] *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Беларусь*

*e-mail: *gga68@rambler.ru*

Аннотация

Методом конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовано распределение внутренних напряжений в поперечном сечении гомоэпитаксиальной алмазной пленки, выращенной на подложке из HPHT-алмаза методом микроволнового плазменного химического осаждения из газовой фазы. Показано, что в области границы пленка/подложка внутренние напряжения практически отсутствуют. На расстоянии 300-600 мкм от границы раздела с подложкой выявлена дефектная область, содержащая несколько зон с сильными растягивающими напряжениями. Образование этой области, по-видимому, связано с неконтролируемыми измененияи параметров процесса синтеза.

Ключевые слова: CVD-алмаз, HPHT-алмазные подложки, внутренние напряжения.

Введение

В настоящее время технология эпитаксиального химического осаждения из газовой фазы (CVD-процесс) является наиболее перспективной для получения монокристаллических алмазных пластин большой площади для изделий оптоэлектроники [1,2]. Однако, выращенные по данной технологии кристаллы зачастую характеризуются высоким уровнем внутренних напряжений. Источником напряжения в эпитаксиальном алмазном слое являются различные примеси и дефекты, которые могут возникать по трем основным причинам.

(1) Протяженные дефекты в гомоэпитаксиальном CVD-алмазе, которые возникают из-за прорастания дислокаций, существующих в алмазной подложке, и/или из-за образования дислокаций на границе подложка/CVD-алмаз [3, 4].

(2) Некоторые дефекты в гомоэпитаксиальных слоях возникают из-за дефектов поверхности подложки, внесенных в основном во время механической полировки [4, 5].

(3) Третий тип дефектов - это те, которые образуются в процессе гомоэпитаксиального роста [6], в результате неконтролируемых изменений параметров процесса или остаточных примесей в плазменной среде.

Напряжения в CVD-алмазе приводят к существенному ухудшению характеристик создаваемых на нем электронных устройств, а также накладывают ограничения на использование данного материала в других промышленных приложениях. Поэтому анализ причин возникновения внутренних напряжений в наращиваемом алмазном слое является весьма важным с точки зрения совершенствования технологии синтеза высококачественных монокристаллов алмаза оптоэлектронного назначения.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследован образец CVD-алмаза, выращенный ООО «Фрезарт» на подложке из HPHT-алмаза (рисунок 1). Синтез CVD-алмазов осуществлялся на лабораторной установке «ФРЕЗАРТ». СВЧ-разряд зажигался излучением магнетрона (частота 2,45 ГГц, мощность 6 кВт). Рабочая газовая смесь содержала 10 % метана и 90% водорода. Давление газов в реакционной зоне составляло 400 мбар. Температура синтеза находилась в интервале 800 – 1000 ^{0}C. Средняя скорость роста алмазных слоев составляла ~ 30 мкм/ч. При длительности синтеза 50 часов толщина нарощенного CVD-алмаза составила ~ 1,5 мм.

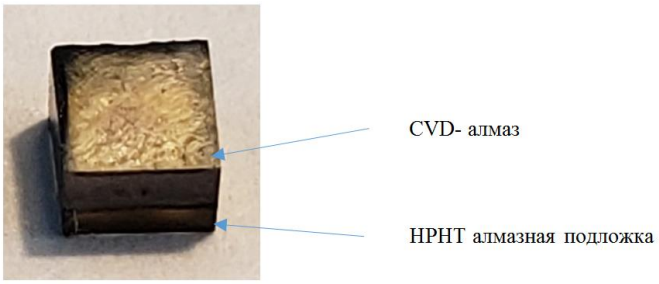


Рисунок 1. Фотография исследованного образца CVD-алмаза на HPHT алмазной подложке

Распределение внутренних напряжений и совершенство кристаллической структуры CVD-алмаза исследовались методами двулучепреломления и комбинационного рассеяния света (КР). Известно [7, 8], что положение максимума и полуширина основной линии КР алмаза зависят от величины внутренних напряжений в кристалле и от наличия в нем примесей. Спектры КР регистрировались с помощью сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder High End (LOTIS TII, Беларусь) при возбуждении излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Лазерное излучение (ЛИ) фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром ~ 0,8 мкм. Мощность ЛИ составляла 6 мВт. Спектрометр калибровался при помощи эталонного образца HPHT-алмаза типа IIa в котором практически отсутствовали внутренние напряжения. Сканирование осуществлялось по боковой поверхности образца в направлении перпендикулярном границе раздела CVD-алмаз/HPHT-подложка. Перед проведением измерений проводилась механическая шлифовка боковой поверхности образца. При этом удалялся слой толщиной ~ 200 мкм.

Результаты и обсуждение

Исходная HPHT алмазная подложка имела низкий уровень внутренних напряжений. Для нее наблюдалась неяркая черно-белая картина двулучепреломления первого порядка (рисунок 2а).

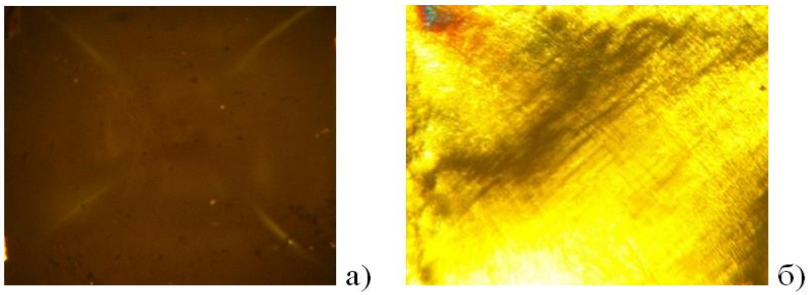


Рисунок 2. Картины двулучепреломления для HPHT алмазной подложки (а) и нарощенного на ней CVD-алмаза (б)

Небольшие избыточные внутренние напряжения сосредоточены в центральной области подложки и на границах секторов роста {111}. Напротив, для CVD-алмаза наблюдается

цветная картина двулучепреломления второго порядка (рис. 2б), что говорит о высоком уровне внутренних напряжений в эпитаксиальном слое.

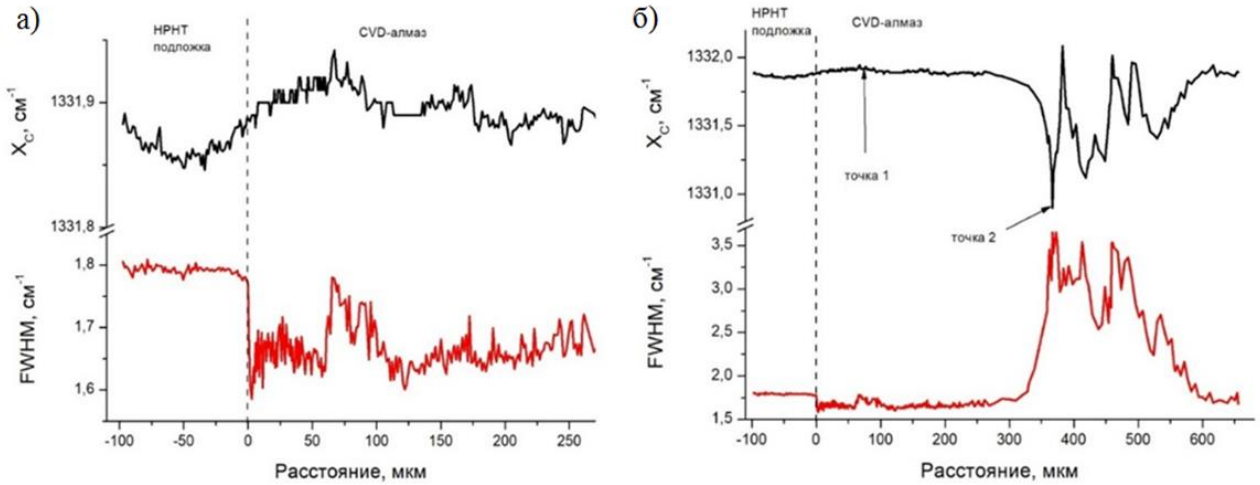


Рисунок 3 – Изменения положения максимума (X_C) и полуширины (FWHM) основной линии КР алмаза при сканировании вдоль линии, перпендикулярной границе HPHT подложка/ CVD-алмаз, вблизи границы (а) и во всей области сканирования (б)

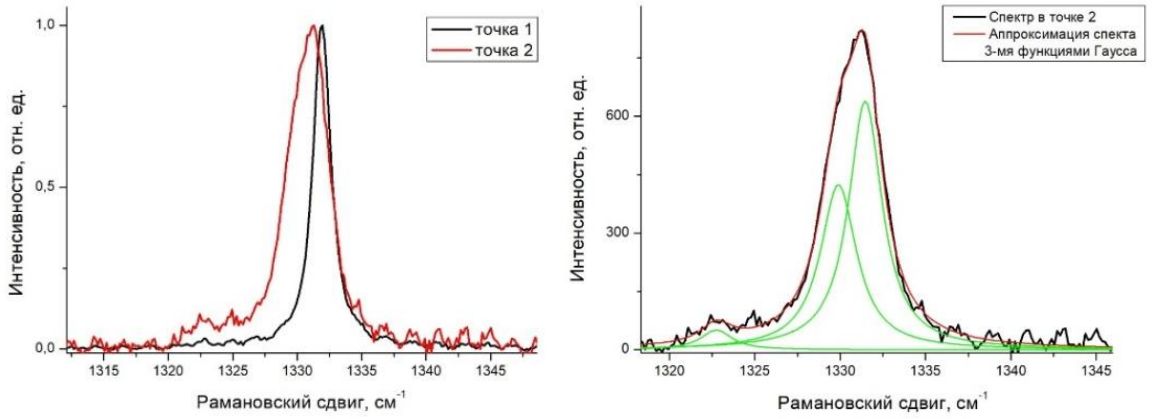
Для установления причин возникновения внутренних напряжений в CVD-алмазе было проведено микро-КР сканирование образца через границу раздела подложка/эпитаксиальный слой (рис 3а). Из рисунка следует, что в HPHT подложке положение максимума линии КР алмаза незначительно смещается в низкочастотную область при приближении к поверхности. Это говорит о возникновении небольших растягивающих напряжений при приближении к свободной поверхности алмаза. Вблизи границы подложка/CVD-алмаз наблюдается небольшой высокочастотный сдвиг положения максимума линии КР с 1331,85 до 1331,93 см$^{-1}$. Этот сдвиг обусловлен сжимающими напряжениями, возникающими на границе раздела. Причина возникновения этих напряжений, по-видмому, связана с различиями в примесном составе подложки и эпитаксиального слоя. По данным оптической спектроскопии HPHT подложка содержала ~ 100 ppm примеси азота. Концентрация азота в CVD-алмазе составляет 20-30 ppm. Уменьшение содержания примеси приводит к уменьшению постоянной решетки и, как следствие, к возникновению сжимающих напряжений. Уменьшение концентрации прмеси азота является причиной и снижения полуширины линии КР алмаза. Нами были проведены оценки уровня внутренних напряжений, возникающих на границе раздела подложка/CVD-алмаз, при помощи известной фромулы:

$$P = 0{,}34\ ГПа/см^{-1} * \Delta\nu, \qquad (1)$$

где Δν – измеренное изменение положения максимума линии КР алмаза [8]. Оценки дают незначительный уровень внутренних напряжений P ~ 0,027 ГПа, который не может являться причиной наблюдаемой цветной картины двулучепреломления для CVD-алмаза. Кроме того, полуширина линии КР алмаза ~ 1,65 см$^{-1}$, наблюдаемая в CVD-алмазе вблизи границы раздела, бизка к полуширине линии для эталонного кристалла алмаза типа IIa (1,54 см$^{-1}$), что говорит о высоком качестве эпитаксиального слоя.

Дальнейшее сканирование вглубь CVD-слоя позволило выявить дефектную область на расстоянии 300-600 мкм от границы раздела с подложкой (рис. 3б). В этой области наблюдается несколько зон с сильными растягивающими напряжениями. Оценки, сделанные при помощи формулы (1), показывают максимальные напряжения в этой области на уровне 0,4 ГПа. По-видимому, эта дефектная область и является основной причиной высоких внутренних напряжений в CVD-алмазе. Детальное исследование спектров КР в дефектной

области позволило выявить следующую особенность. Спектры, зарегистрированные в зоне с максимальными растягивающими напряжениями (точка 2 на рис. 3б), имеют асимметричную форму с выраженным низкочастотным крылом (рис. 4). Низкочастотные составляющие спектра могут быть связаны с присутствием нанокристаллического алмаза. По данным [9] полученные при разложении спектра состаляющие с максимумами 1322,5 и 1329,7 $см^{-1}$ (рис 4б) относятся к алмазным фракциям со средним размером зерна 4 и 50 нм. Образование поликристаллической фазы говорит о неконтролируемых изменениях параметров процесса синтеза (скорее всего, температуры). Исходя из средней линейной скорости роста CVD-слоя, можно предположить, что эти изменения произошли между 10-ым и 20-ым часами синтеза.



а) б)

Рисунок 4 – (а) Линии КР алмаза в совершенной (точка 1 рис. 3б) и дефектной (точка 2 рис 3б)) областях CVD-алмаза; (б) декомпозиция спектра в точке 2 при помощи трех функций Гаусса

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показана высокая эффективность метода микро-КР сканирования для исследования совершенства кристаллической структуры CVD-алмаза. Использование этого метода позволит оптимизировать технологию CVD-синтеза для получения высококачесвенных монокристаллов алмаза оптоэлектронного назначения.

Благодарность

Авторы выражают благодарность за помощь в синтезе CVD-алмаза сотрудникам ООО "ФРЕЗАРТ СВД" Д.А. Балинову, Р.А. Галкину и Н.Д. Рахаеву

Список использованных источников:

[1] G. Shu [и др.] Functional Diamond 1 (2021) 47.
[2] S. Mi [и др.] J. Phys. Photonics 2 (2020) 042001.
[3] S. Shikata. Diam. Relat. Mater. 65 (2016) 168.
[4] G. Shu [и др.] J. Cryst. Growth 463 (2017) 19.
[5] R.S. Balmer [и др.] J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 364221.
[6] K. Ued [и др.] IEEE Electron. Device Lett. 27 (2006) 570.
[7] N.V. Surovtsev [и др.] J. Phys.: Condens. Matter. 11 (1999) 4767.
[8] E. J. Di Liscia [и др.] Materials Sciences and Applications 4 (2013) 191.
[9] M. Lipp [и др.] Phys.Rew.B 56 (1997) 5978.

Синтез гибридного композитного покрытия на алюминиевом сплаве АА2024 методами плазменно-электролитического оксидирования и вакуумного напыления

А. Л. Желудкевич[1,*], С. А. Карпушенков[1], Г. С. Римский[1], Ксёнпен Лу[2], Л. С. Карпушенкова[1], Т. В. Шелковая[1], А. В. Коновалова[1], О. В. Игнатенко[1]

[1] *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь*
[2] *Северо-Восточный университет, ул. Вэньхуа, 3-11, 4, 110819, г. Шэньян, Китай*

* e-mail: *zheludkevich27@gmail.com*

Аннотация

Создание новых мультифункциональных гибридных композиционных покрытий и характеризация их физических свойств является актуальной задачей физики твердого тела. Синтез гибридного композиционного покрытия осуществлялся в две стадии. Вначале поверхность алюминиевого сплава АА2024 покрывали конверсионным слоем из оксидно-фосфатных структур методом плазменно-электролитического оксидирования в водном растворе электролита, состоящего из щелочного раствора силиката и пирофосфата натрия. Данный слой выступает в качестве подложки и обеспечивает необходимую адгезию и прочностные характеристики, для формирования на его поверхности второго слоя на основе сложных соединений переходных металлов, который наносили методом вакуумного напыления. Проведено исследование кристаллической структуры и морфологии полученных композиционных покрытий.

Ключевые слова: композиционное покрытие, ПЭО, кристаллическая структура, морфология.

Введение

Сложные соединения переходных металлов проявляют широкий спектр физических свойств, представляющие интерес для технологов электронной промышленности. В частности, к таким материалам относится соединение NiMnSb. Из-за наличия полуметаллического характера проводимости, структурного сходства с полупроводниками и относительно высокой температуры Кюри, NiMnSb позиционируется как материал с потенциальным применением в спинтронике для инжекции поляризованных спинов в гетероструктурах [1,2]. Одними из наиболее легких и доступных материалов, которые можно использовать в качестве основания для нанесения требуемых композитов, являются алюминий и его сплавы. Недостатком алюминия и его сплавов является плохая адгезия пленочных материалов на их поверхности [3]. Поэтому, для улучшения адгезионных свойств пленочных материалов на алюминии сначала формируют конверсионные покрытия, а метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) является экологически безопасным и позволяет модифицировать поверхность сплава элементами из объема электролита либо проводит предобработку с последующим нанесением функционального слоя [3, 4], что перспективно для управляемого синтеза гибридных покрытий нужного состава.

В данной работе нами изучена возможность синтеза на поверхности алюминиевого сплава АА2024 гибридного композитного покрытия с внешним функциональным слоем, состоящим из соединения NiMnSb и промежуточным адгезионным оксидным ПЭО слоем с целью расширения технологических и функциональных возможностей для использования в электронной промышленности.

Экспериментальная часть

Синтез гибридных покрытий осуществляли на образцах алюминиевого сплава AA2024 размером 25x10x1.5 мм, которые предварительно подвергали химической очистке (травление в течение 1 мин в 20 % растворе NaOH, а затем в течение 10 с в концентрированной HNO_3).

На первом этапе проводилась ПЭО обработка алюминиевых образцов в водном растворе электролита (0,5 г/л NaOH, 4,5 г/л Na_2SiO_3, 5,5 г/л $Na_4P_2O_7$) с использованием источника питания постоянного тока EA-PSI 9750-12 2U (Germany), снабженного функцией программного генерирования импульсов тока с установленной плотностью тока 150 мА/см^2 и с длительностью импульсов t_{on}:t_{off} = 2:6. Были использованы три различных предела напряжения ПЭО обработки: 400, 425 и 450 В. Время обработки составляло 10 мин. Схема установки для ПЭО обработки приведена на рис. 1а.

На втором этапе на полученные ПЭО покрытия напыляли тонкую пленку методом термического испарения в вакууме (установка вакуумного напыления УВН-1М) с использованием прекурсора порошков NiMnSb [5], которые испаряются в условиях вакуума с последующим осаждением на поверхности ПЭО покрытия.

Морфологию и элементный анализ полученных ПЭО и гибридных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 SB (Чехия), оснащенного приставкой для элементного анализа (EDS). Фазовый состав покрытий определяли с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с источником излучения CuKα и никелевого фильтра.

Результаты и обсуждение

На первой стадии синтеза гибридных оксидно-композитных покрытий определяли наиболее оптимальные условия ПЭО обработки поверхности алюминиевого сплава для последующего напыления слоя NiMnSb. В электролите, состоящем из пирофосфата и силиката натрия, который был успешно ранее применен для получения модифицированных композитных покрытий [3], было определено наиболее оптимальное напряжение оксидирования составляющее 425 В и время обработки 10 мин (рис. 1б). При проведении ПЭО обработки начальное визуально наблюдаемое мелкое искрение проявляется уже при 285 В. После достижения 415 В искровые разряды остаются белого цвета, но становятся более крупными, что обеспечивает более равномерный рост ПЭО покрытия. При достижении напряжения ПЭО обработки до значения 440-450 В характер искровых разрядов резко изменяется: помимо белых искровых разрядов начинают появляться более крупные разряды желто-оранжевого цвета, которые приводят появлению в покрытии крупных кратеров и неровностей. При этом время, необходимое для достижения значения 450 В во время ПЭО обработки значительно увеличивается (до 160 с, см. рис. 1б), что приводит к локальному разогреву электролита и сказывается на качестве синтезируемого покрытия.

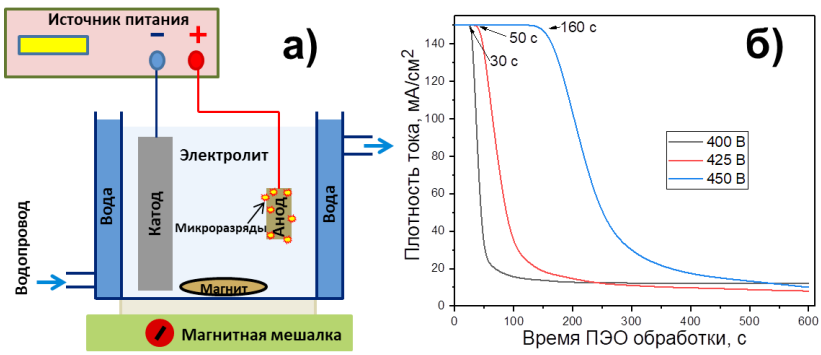
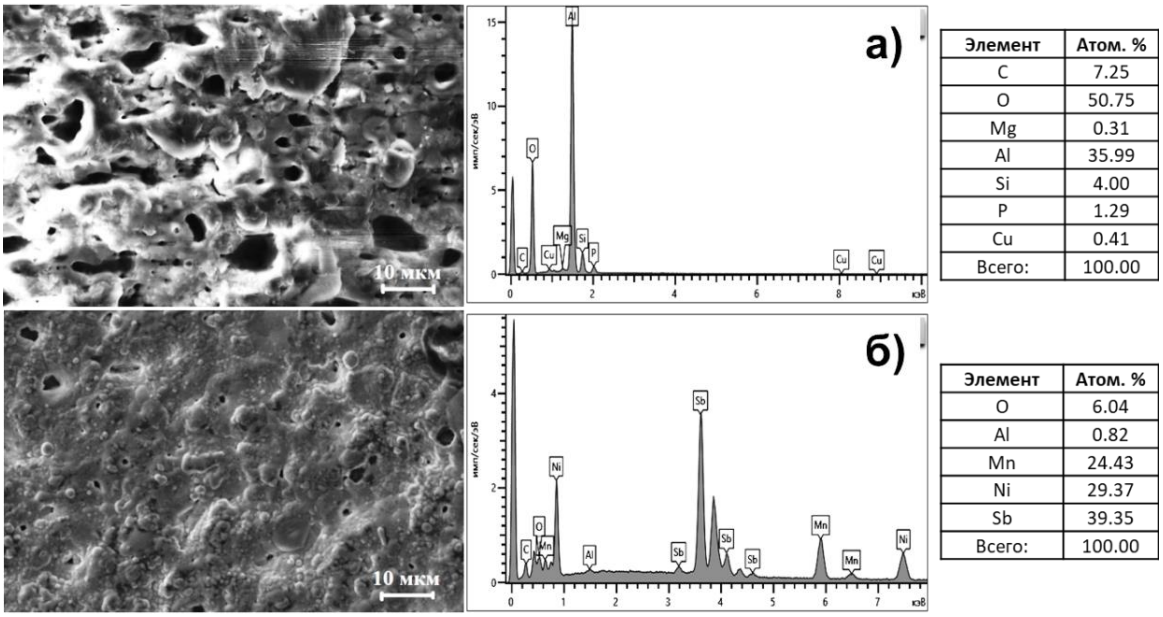


Рис. 1. Схема установки для ПЭО обработки (а) и зависимости изменения плотности тока от времени ПЭО обработки (б).

На второй стадии образцы алюминиевого сплава с нанесенными ПЭО покрытиями (425 В и 10 мин) помещали в камеру установки вакуумного напыления, в которой после вакуумирования методом испарения напыляли на поверхность ПЭО покрытия осаждали слой NiMnSb с использованием прекурсора порошка этого же соединения.

На рисунке 2 приведены морфология, спектральный анализ и элементный состав ПЭО покрытий до напыления (рис. 2а) и гибридных покрытий с напыленным слоем NiMnSb (рис. 2б). Отчетливо видно (рис. 2а), что поверхность ПЭО покрытия обладает характерным микрорельефом и пористостью. После напыления слоя NiMnSb (рис. 2б) микрорельеф конечного гибридного покрытия становится более равномерным и без сквозных пор. Наружный слой гибридного покрытия, согласно элементному анализу (рис. 2б), полностью состоит из соединения NiMnSb и элементов, характерных для ПЭО покрытия не наблюдается (рис. 2а).



Элемент	Атом. %
C	7.25
O	50.75
Mg	0.31
Al	35.99
Si	4.00
P	1.29
Cu	0.41
Всего:	100.00

Элемент	Атом. %
O	6.04
Al	0.82
Mn	24.43
Ni	29.37
Sb	39.35
Всего:	100.00

Рис. 2. СЭМ-микрофотографии морфологии, ЭДС спектры и элементный состав поверхности ПЭО (а) и гибридных ПЭО покрытий с напыленным слоем NiMnSb (б).

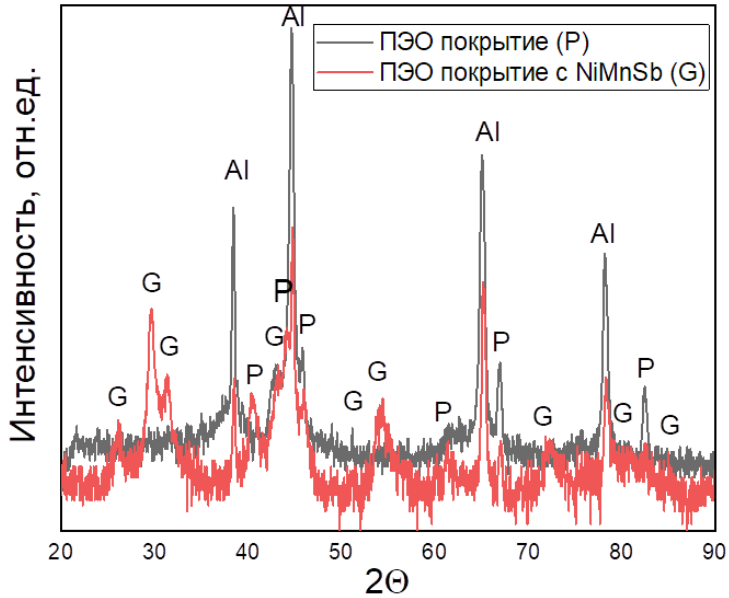


Рис. 3. Рентгенограммы поверхности ПЭО и гибридного ПЭО покрытия с NiMnSb.

Рентгенофазовый анализ (рис. 3) также отчетливо показывает наличие структуры NiMnSb (G), но в то же время обнаруживаются оксидно-фосфатные фазы ПЭО покрытия (P) [3] и самой подложки сплава алюминия (Al).

Заключение

В результате проведенной работы на поверхности алюминиевого сплава AA2024 осуществлен синтез гибридного композитного покрытия, которое в качестве внешнего слоя содержит слой из соединения NiMnSb. Промежуточный слой оксидного покрытия, синтезированный методом плазменно-электролитического осаждения, обеспечивает необходимые адгезионные свойства внешнего напыленного слоя NiMnSb. В дальнейшем нами будут более подробно рассмотрены свойства перспективы использования слоя NiMnSb в структуре гибридного покрытия и возможностям его применения.

Благодарность (финансирование) Работа выполнена в рамках задания ГПНИ на 2021-2025 годы «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограммы «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»)», задания 2.4.2 «Исследование процессов формирования и характеристик покрытий, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования с наноструктурами».

Список использованных источников:

[1] A. Hirohata [и др.] J. Magn. Magn. Mater. 509 (2020) 166711
[2] W.E. Pickett [и др.] Physics Today. 54 (2001) 39–44
[3] M. Mohedano [и др.] Materials and Design. 120 (2017) 36-46
[4] S.A. Karpushenkov [и др.] Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 46 (2010) 463-468
[5] Г. С. Римский [и др.] Докл. БГУИР. 20 (2022) 22–32

Псевдосплавы на основе вольфрама, полученные с использованием механоактивированной лигатуры, для деталей защиты от высокоэнергетических источников рентгеновского излучения

Л. Н. Дьячкова*, В. А. Осипов

Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа,
Беларусь, 220005, г. Минск, ул. Платонова, 41

* e-mail: *dyachkova@tut.by*

Аннотация

Методами металлографии, сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения и микрорентгеноспектрального анализа исследована структура, однородность распределения включений никеля, меди, железа в псевдосплавах на основе вольфрама, полученных из исходных порошков, и с использованием механоактивированной вольфрам-никель-медной лигатуры. Показано, что состав вводимых добавок влияет на плотность и прочность спеченного псевдосплава. Установлено, что использование механоактивированной лигатуры позволяет существенно увеличить однородность распределения добавок металлов и свойства спеченного псевдосплава (плотность, прочность), а также измельчить структуру.

Ключевые слова: псевдосплавы на основе вольфрама, маханоактивация, лигатура, прессуемость, плотность.

Введение

Рентгеновские лучи высокой энергии обладают высокой проникающей способностью - несколько сантиметров в стали и миллиметры в свинце. С их использованием разработаны установки – бетатроны, которые выгодно отличаются от других типов ускорителей электронов простотой, малой массой, удобством в эксплуатации и малыми затратами на изготовление [1]. Бетатроны пользуются спросом на промышленных предприятиях и в медицинских учреждениях для дефектоскопии материалов и изделий, в том числе при антитеррористическом контроле, и диагностике, а также в медицинской практике для лечения опухолей. Несмотря на растущий интерес к использованию бетатронов, их внедрение ограничивается необходимостью защиты окружающего пространства от ионного излучения. Для локальной радиационной защиты применяют экраны из материалов с большим порядковым номером и высокой плотностью (вольфрам, тантал, композит W-Cu и др.), что позволяет при незначительных изменениях конструкции и габаритных размеров существенно повысить защитные функции [2, 3]. Сплавы вольфрама применяются для радиационной защиты, так как сочетают радиографическую плотность (более чем на 60 % плотнее свинца), обрабатываемость, хорошую коррозионную стойкость, высокую радиационную способность поглощения (лучше свинца) и высокую прочность. Они могут обеспечить такую же степень защиты, как свинец при существенно меньшем объеме, толщине щитов и контейнеров. Кроме того, по сравнению со свинцом или обедненным ураном сплавы вольфрама являются нетоксичными. Однако получение изделий из вольфрама является энергозатратным, поскольку требует применения высокотемпературного спекания [4]. Для снижения температуры спекания вводят добавки металлов с более низкой температурой плавления (медь, никель, железо), имеющие ограниченную растворимость в вольфраме. Поэтому такие материалы называют псевдосплавы. Авторы [5] утверждают, что при спекании композиции W-20 об.% Cu с размером частиц W менее 1 мкм активное уплотнение (до 12 %) происходит при 1100-1200 °C. Однако высокое содержавние меди приводит к снижению удельной

плотности материала. Более высокую скорость уплотнения можно достичь при гомогенном распределения компонентов в материале, в частности, при механоактивации исходных композиций. В ходе механической активации идет не только измельчение смеси, но и формирование большой контактной поверхности между исходными компонентами [6-8].

Целью работы явилось исследование влияния вида и количества добавок на структуру и свойства псевдосплава на основе вольфрама.

Экспериментальная часть

Для получения псевдосплавов на основе вольфрама с содержанием 3 % никеля и 2 % меди, (состав 1), 5 % никеля и 3 % меди (состав № 2), 3,5 % никеля и 1,5 % железа (состав 4) использовались порошки вольфрама марки ПВ1, никеля марки ПНК, железа марки ПЖР3, меди марки ПМС-1, которые смешивали в необходимой пропорции в шаровом смесителе типа «пьяная бочка» в течение 1 ч. Для активации процесса спекания проводили механоактивацию лигатуры, состоящей из смеси исходных порошков вольфрама, никеля и меди, в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2. Лигатуру смешивали с порошком вольфрама в состоянии поставки в шаровом смесителе в соотношении, необходимом для получения в псевдосплаве 3 % никеля и 2 % меди (состав 2). Перед прессованием в шихту вводили 1,5 % связки в виде стеариновой кислоты или поливинилпирролидона (ПВП). Образцы прессовали при различном давлении и спекали в вакууме при температуре 1400 и 1500°С.

Прессуемость определяли при прессовании образцов диаметром 20 мм, выфсотой 20 мм, прочность на сжатие - на образцах диаметром 10 мм, высотой 12 мм на испытательной машине «Инстрон» при скорости нагружения 2 мм/мин. Структуру псевдосплавов исследовали на металлографическом микроскопе MEF-3 (Австрия) и сканирующем электронном микроскопе «Mira» (Чехия), оснащенном микрорентгеноспектральным анализатором «INCA 350» (Англия).

Результаты и обсуждение

Анализ кривых прессуемости составов 1, 3, 4 выявил, что применение связки в виде ПВП позволяет сформовать образцы уже при давлении 50 МПа, стеариновой кислоты – только при давлении 200 МПа. При бóльших давлениях прессования плотность образцов не зависито от вида связки. При прессовании состава 2 более высокую плотность обеспечивает стеариновая кислота при всех давлениях прессования.

Спекание при температуре 1400 °С образцов из материала состава 1, спрессованных при давлении 300 МПа, обеспечивает повышение их плотности на 16,4 %, спрессованных при давлении 600 МПа – на 9,2 %, при температуре 1500 °С – на 7–8 %, независимо от давления прессования. Уплотнение образцов из материала состава 2, в котором использована лигатура из механоактивированных порошков, благодаря активированию процессов спекания, усадка образцов, спрессованных при давлении 300 МПа, при температуре 1400 °С составляет 10,7 %, при температуре 1500 °С – 23,5 %, спрессованных при давлении 600 МПа – 19,7 % и 25,0 % соответственно. Введение большего количества никеля и меди, образующих жидкую фазу при спекании (состав 3) способствует большей усадке: 24,4 % и 28,7 % у образцов, спрессованных при давлении 300 МПа и спеченных при температуре 1400 °С и 1500 °С, у образцов, спрессованных при 600 МПа, – 35,7 % и 33,9 % соответственно

Исследование прочности спеченных образцов выявило, что, независимо от давления прессования и температуры спекания, максимальный предел прочности при сжатии у псевдосплава состава 4 – 2070–2166 МПа. Также высокая, но ниже, чем у состава 4, прочность у состава 2 – 1640-1675 МПа, еще ниже у состава 3 – 1220–1439 МПа, а минимальная прочность у состава 1 – 500-670 МПа. Низкая прочность псевдосплава состава 1 объясняется не только повышенной пористостью, но и неоднородностью распределения включений Ni и Cu в W, а также крупным зерном, независимо от температуры спекания (рис. 1, а). Структура материала состава 3 такая же

неоднородная и крупнозернистая, как и состава 1, но размер включений значительно больше (рис. 1, в), располагаются они по границам зерен W, что и обусловливает низкую прочность псевдосплава этих составов. Структура псевдосплава состава 2, имеющего такое же содержание элементов, как и состав 1, но в котором использована предварительно механоактивированная лигатура, отличается существенно меньшей пористостью и размером пор, однородностью и мелкозернистостью (рис. 1, б). Наиболее плотная структура у материала состава 4 (рис. 1, г) даже после спекания при 1400 °С. В структуре отмечается образование вытянутых мелкодисперсных зерен, характерных для псевдосплава данного состава.

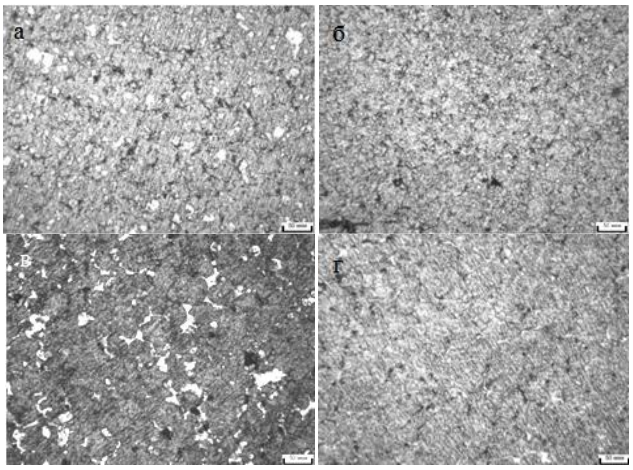
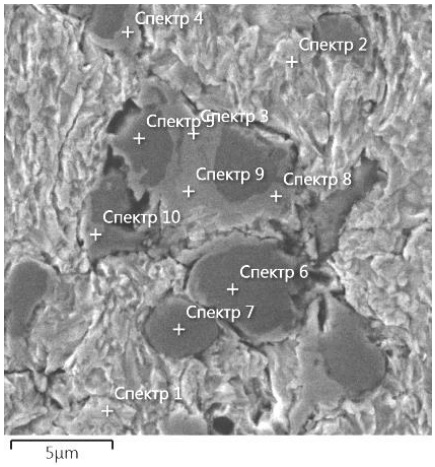


Рисунок 1. Структура материала на основе вольфрама, спеченного при 1500 °С:
а) состав 1; б) состав 2; в) состав 3; г) состав 4

Микрорентгеноспектральный анализ включений в структуре псевдосплава состава 2, спеченного при 1500 °С, показал, что в центре включения содержание Ni составляет 16,5–21 % (рис. 2 спектры 3–7), на границе с основой – 3–15 % (рис. 2 спектры 9, 8).

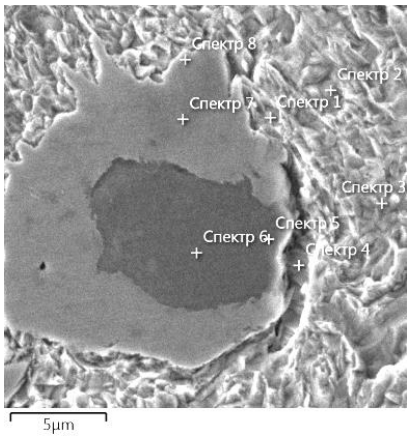


№ спектра	Ni, %	Cu, %	W, %
1	0,1	0,0	Ост.
2	0,1	0,0	Ост.
3	16,7	0,3	Ост.
4	21,9	0,6	Ост.
5	16,6	0,5	Ост.
6	16,8	0,0	Ост.
7	16,7	0,1	Ост.
8	15,3	0,1	Ост.
9	3,1	0,4	Ост.

Рисунок 2. Структура и точечный анализ включений в структуре псевдосплава состава 2

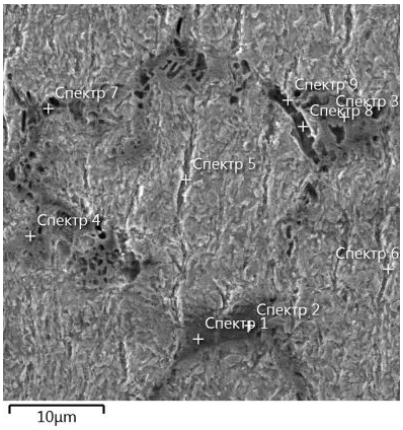
Микрорентгеноспектральный анализ включений в структуре псевдосплава состава 3 выявил, что около границы с W содержится больше Ni (21,6 %) (рис. 3 спектр 7), чем в центре – 17,9–18,5 % (рис. 3 спектры 5, 6). Небольшое количество Cu (0,1-0,5 %) обнаружено на границе с включением в вольфрамовой основе (рис. 3 спектры 1, 2).

МРСА включений в псевдосплаве состава 4 выявил, что имеют место включения с большим содержанием Ni (49–55 %) и Fe (18–20 %) (рис. 4 спектры 1, 2, 7) и меньшим – Ni (16–21 %), Fe (6–7 %) (рис. 4 спектры 3, 4, 8).



№ спектра	Ni, %	Cu, %	W, %
1	0,6	0,5	Ост.
2	0,0	0,1	Ост.
3	0,0	0,0	Ост.
4	0,9	0,0	Ост.
5	18,5	0,0	Ост.
6	17,9	0,0	Ост.
7	21,6	0,2	Ост.
8	8,7	0,0	Ост.

Рисунок 3. Структура и точечный анализ включений в структуре псевдосплава состава 3



№ спектра	Fe, %	Ni, %	W, %
1	20,0	55,4	Ост.
2	20,6	54,4	Ост.
3	5,9	16,1	Ост.
4	7,1	17,5	Ост.
5	0,1	0,0	Ост.
6	0,6	0,3	Ост.
7	18,2	48,8	Ост.
8	7,3	21,4	Ост.

Рисунок 4. Структура и точечный анализ включений в структуре псевдосплава состава 4

Заключение

Исследовано влияние состава, вида связки и режимов получения на структуру и свойства псевдосплава на основе вольфрама, показано, что применение связки в виде ПВП обеспечило формуемость уже при давлении 50 МПа, стеариновой кислоты – только выше 200 МПа, плотность прессовок из порошков в состоянии поставки, счпресованных при давлении 300-600 МПа, не зависит от вида связки, из смеси порошка вольфрама в состоянии апоставки с механоактивированной лигатурой из никеля, меди и небольшого количества вольфрама более высокую плотность обеспечивает стеариновая кислота. Установлено, что введение механоактивированной лигатуры позволяет существенно повысить плотность псевдосплава с добавкой никеля и меди при спекании, а введение никеля и железа позволяет получить максимальную плотность.

Список использованных источников:

[1] В.А. Москалев Бетатроны. Энергоиздат (1981) 167.
[2] Г.А. Ефремов [и др.] Физика и химия обработки материалов. 1 (2003) 34–37.
[3] В.Т. Заболотный [и др.] Физика и химия обработки материалов. 5 (2008) 15–18.
[4] H. Hausner. Handbook of Powder Metallurgy. Chemical Publishing Co. (1973) 482.
[5] Патент США 5368630A, 1996
[6] Е.Г. Аввакумов. Механические методы активации химич. процессов. Наука (1986) 307.
[7] П.Ю. Бутягин [и др.] ДАН. 5(398) (2004) 635-638.
[6] А.И. Анчаров [и др.] Механокомпозиты - прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. СО РАН (2010) 424.

Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов сульфида свинца после ионно-плазменной обработки вблизи порога распыления

С. П. Зимин[1,*], И. И. Амиров[2], С. В. Васильев[2], О. В. Савенко[1], Л. А. Мазалецкий[1], В. Ф. Гременок[3], Н. Н. Колесников[4]

[1]*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, 150003 г. Ярославль, Россия*
[2]*ФГБУ НИЦ "Курчатовский институт", КК НБИКС-ПТ, ОФТИ им. К.А. Валиева, ЦНИТ-Ярославль, ул. Университетская, 21, 150067 г. Ярославль, Россия*
[3]*ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[4]*Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432, Россия*

* e-mail: *zimin@uniyar.ac.ru*

Аннотация

Рассмотрены вопросы образования свинцовых структур на поверхности кристаллов PbS при ионно-плазменной обработке вблизи порога распыления. Монокристаллы PbS были выращены методом вертикальной зонной плавки и имели ориентацию [100] вдоль оси роста. Ионно-плазменное травление осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления при энергии ионов аргона ~25 эВ в течение 240 с. При помощи сканирующей электронной микроскопии обнаружено формирование поверхностных микроструктур. Методами рентгеновской дифрактометрии показан рост структур свинца с интенсивными рефлексами для кристаллографических плоскостей (111), (100) и дополнительными малоинтенсивными рефлексами (220), (311), (331) и (420).

Ключевые слова: сульфид свинца, ионно-плазменная обработка, рентгеновская дифрактометрия

Введение

В работе [1] впервые было показано, что при ионно-плазменной обработке эпитаксиальных систем PbSe/CaF_2/Si ионами аргона с энергией 25 эВ в течение 60-240 с на поверхности возникают субмикронные полые структуры свинца. При этом их форма и поверхностная плотность изменялись в широких пределах и определялись временем плазменной обработки и температурой поверхности. Впоследствии аналогичные структуры были обнаружены при ионно-плазменной обработке при малых энергиях ионов на поверхности эпитаксиальных пленок селенида свинца – селенида олова [2] и теллурида свинца [3]. Целью настоящей работы явилась попытка обнаружить данный эффект на монокристаллах сульфида свинца и описать морфологические особенности и кристаллическую структуру сформированных частиц.

Экспериментальная часть

Монокристаллы PbS были выращены методом вертикальной зонной плавки в аргоновой среде при давлении 1.0-1.8 MPa и скорости перемещения зоны 2-3 мм/час. Температурный градиент на фронте кристаллизации составлял 30±5 °C. Слитки раскалывались перпендикулярно оси роста на пластины, поверхность которых подвергалась механической полировке с последующей химической очисткой. Ионно-плазменное травление

осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления со следующими режимами обработки: расход аргона 20 $см^3$/мин (при нормальных условиях), рабочее давление в реакторе 0.14 Pa, ВЧ-мощность на индукторе 800 Вт. Обработку проводили при “плавающем” потенциале поверхности при энергии ионов Ar+ ~ 25 эВ. Плотность ионного тока равнялась 5.2 $мА \cdot см^{-2}$. Продолжительность ионно-плазменной обработки составляла 240 с.

Морфология поверхности контролировалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss) в режиме регистрации вторичных электронов (детектор InLens). Локальный химический анализ проводился с помощью приставки энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) INCA Energy (Oxford Instruments). Рентгено-дифракционные исследования проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X’TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) со схемой фокусировки Брэгга-Брентано. Длина волны рентгеновского излучения $\lambda(CuK_\alpha) = 1.5418$ Å. Диапазон углов, при которых проводилась съемка образцов – от 3 до 90°. Шаг съемки составлял 0.02°. Дифрактограммы интерпретировались с использованием базы данных ICDD PDF2020.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показана модификация морфологии поверхности монокристаллов сульфида свинца после проведенной обработки. На поверхности возникали две группы выступов: малые выступы размерами 5-400 нм в форме квазисферических образований с частичной огранкой (рисунок 2) и крупные выступы, являющиеся результатом объединения двух или более «упавших» вертикальных структур. Часть крупных выступов нависала над поверхностью, выступы имели развитую систему отверстий и ямок различной формы и размеров. Формирование таких крупных объединенных латеральных выступов в работах [1-3] не наблюдалось. Результаты ЭДРА показали обогащение поверхности свинцом. Если на исходной поверхности соотношение Pb/S составляло 1.03, то после обработки оно увеличилось до 1.70.

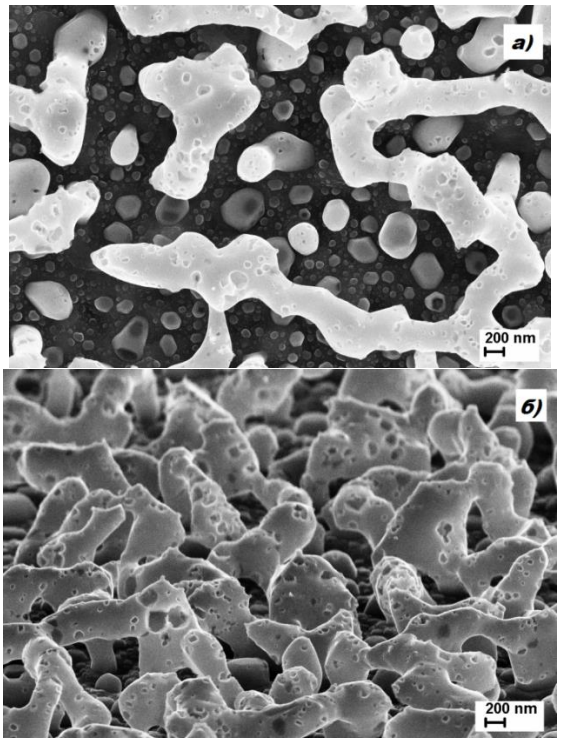


Рисунок 1. РЭМ-изображения поверхности монокристалла PbS после плазменной обработки при наблюдении по нормали к поверхности (а) и при угле наклона 70° (б)

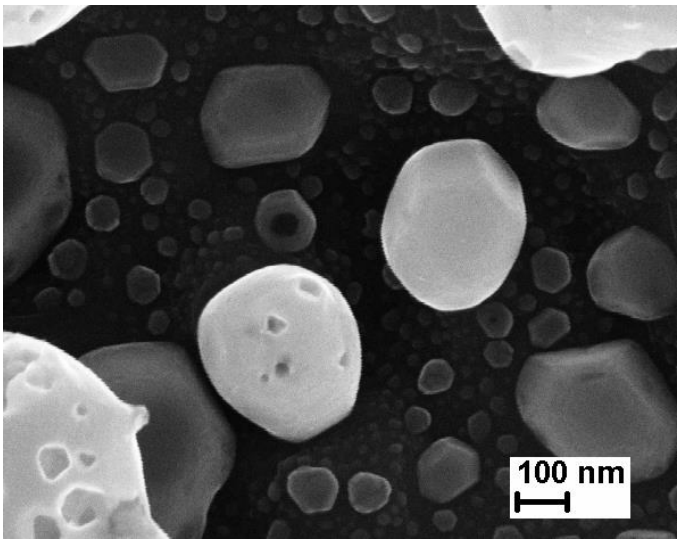


Рисунок 2. Примеры частичной огранки малых выступов

На рисунке 3,а приведена дифрактограмма для кристаллов сульфида свинца в исходном состоянии. В результате анализа обнаружена только одна фаза PbS с кубической кристаллической структурой (группа симметрии Fm-3m). Параметры элементарной ячейки: a = b = c = 5.934(1) Å; α = β = γ = 90°. Структура PbS крайне текстурированная с индексами Миллера (100). Кроме этого, на дифрактограмме наблюдались малоинтенсивные дополнительные пики от PbS с индексами Миллера (111), (220), (420). После проведения ионно-плазменной обработки на дифрактограмме (рисунок 3,б) на фоне рефлексов сульфида свинца появилась дополнительная система рефлексов, строго укладывающаяся в таблицу значений для свинца (группа симметрии Fm-3m). Параметры элементарной ячейки: a = b = c = 4.939(2) Å; α = β = γ = 90°. При этом отмечается определенное текстурирование для (111) и (100), при небольших по амплитуде рефлексах для (220), (311), (331) и (420). Полученный результат соответствует теоретическим данным [4], где показано, что поверхностная энергия для свинца минимальна для направлений {111} и {100} по сравнению с другими кристаллографическими направлениями.

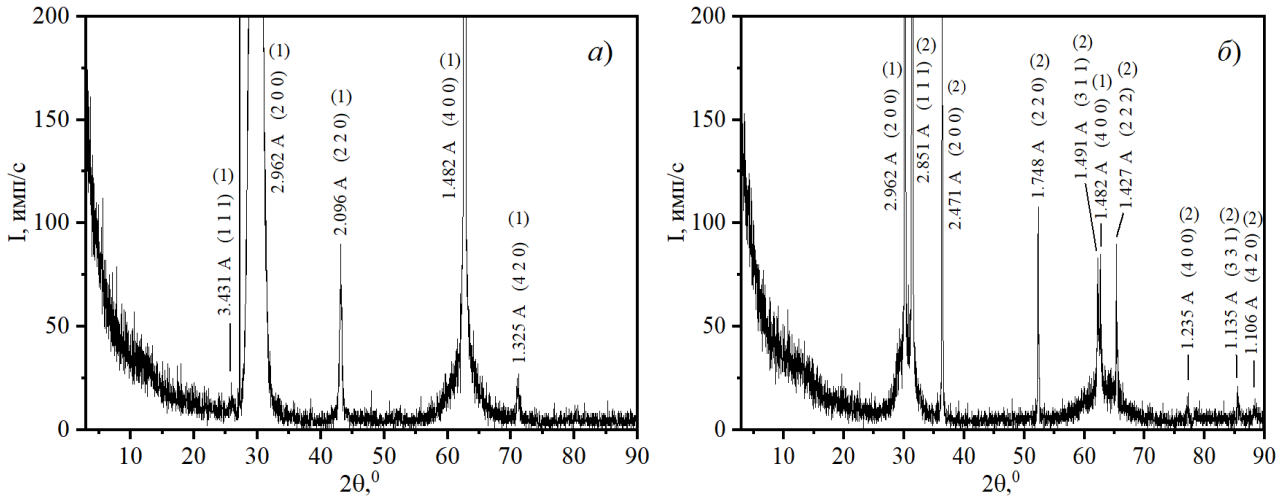


Рисунок 3. а) Дифрактограмма образца PbS в исходном состоянии. б) Дифрактограмма образца PbS после плазменной обработки. Цифрами на дифрактограммах отмечены пики от следующих соединений: 1 – PbS (№ карточки ICDD PDF2020 01-077-0244); 2 – Pb (№ карточки ICDD PDF2020 01-071-6511)

Заключение

В ходе работы показано, что эффекты формирования свинцовых структур, наблюдаемые при ионно-плазменной обработке эпитаксиальных пленок селенида и теллурида свинца при энергии ионов аргона 25 эВ [1-3], проявляются и на поверхности кристаллов PbS. При этом для сульфида свинца возникают специфические особенности крупных латеральных структур, связанные с их начальным вертикальным ростом, последующим падением и интеграцией с соседними выступами. Причины появления таких нависающих образований требуют дальнейшего изучения.

Благодарность

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Финансирование

Работа частично финансировалась в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт", госзадания ИФТТ РАН и Министерством образования и науки РФ в рамках госзадания ЯрГУ FENZ-2024-0005.

Список использованных источников:

[1] С. П. Зимин [и др.] ПЖТФ 12 (2018) 32-38
[2] С. П. Зимин [и др.] Поверхность 11 (2020) 68-73
[3] С. П. Зимин [и др.] Поверхность 10 (2022) 64-74
[4] H. P. Bonzel [et al.] Appl. Phys. A 87 (2007) 391-397

Особенности фазовых превращений при кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ из прекурсоров

Н. А. Каланда[1]*, П. Н. Киреев[2], Г. Гулямов[3], У. И. Эркабоев[3],
Ю. Е. Горшкова[4], Д. П. Козленко[4]

[1] ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220092 г.Минск, Беларусь
[2]ГНУ «Институт порошковой металлургии им. Академика О.В.Романа НАН Беларуси», ул. Платонова, 41, 220005 г. Минск, Беларусь
[3]Наманганский инженерно-технологический институт, ул. И.Каримова, 12, 160103 г. Наманган, Узбекистан
[4]Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 г. Дубна, Россия

* e-mail: *kalanda@physics.by*

Аннотация

Получено однофазное соединение купрата иттрия-бария со сверхпроводящими свойствами при температуре начала перехода в сверхпроводящее состояние 91,8 K и ширине перехода 12 K. Наличие двухступенчатого перехода в сверхпроводящее состояние обусловлено присутствием в купрате иттрия-бария двух орторомбических фаз OI и OII с различным кислородным индексом.

Ключевые слова: купрат иттрия-бария, двойной перовскит, комбинированные режимы синтеза, рентгено-фазовый анализ, электросопротивление, сверхпроводящие свойства.

Введение

В последние десятилетия значительный прогресс в материаловедении связан с разработкой сложных оксидных материалов с перовскитной структурой. Эти соединения привлекают внимание исследователей благодаря уникальным свойствам, таким как высокотемпературная сверхпроводимость, магнетизм и гальваномагнитные эффекты [1]. Отправной точкой стали купратные системы: на их основе удалось создать сверхпроводники с рекордными значениями критической температуры перехода (T_c). Например, T_c увеличилась с 28 K для легированного купрата лантана до 93 K для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (иттрий-бариевого купрата), что открыло перспективы для практического применения [1].

Однако внедрение подобных материалов (особенно на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) в электронику сопряжено с проблемами. Ключевым требованием является контроль микроструктуры, так как от неё зависят воспроизводимость и стабильность электрофизических свойств. Синтез $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ осложняется структурной разнородностью, которая возникает из-за термодинамической неустойчивости системы [2]. Это приводит к химической неоднородности материала, ухудшающей его характеристики. Например, примеси или неравномерное распределение кислорода снижают сверхпроводящие свойства купрата иттрия-бария.

Для оптимизации синтеза предложено использовать прекурсоры – сложные оксиды ($BaCuO_2$, $Y_2Cu_2O_5$). Их применение упрощает процесс синтеза, исключая промежуточные стадии. Стабилизирует состав расплава и улучшает кислородный баланс. Снижает риск загрязнения и фазовых расслоений. В результате этого, ключевым аспектом остается изучение фазовых превращений в ходе синтеза. Применение сложных оксидов влияет на комплексообразование и содержание кислорода в растворе-расплаве при росте $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

[3]. Понимание кинетики кристаллизации и механизмов формирования структуры позволит разработать методы управления свойствами материала.

Экспериментальная часть

Для получения прекурсоров $Y_2Cu_2O_5$ и $BaCuO_2$ использовались оксиды металлов Y_2O_3, CuO и карбонат $BaCO_3$ квалификации «ОСЧ». Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в планетарной шаровой мельнице типа *PM 100* производства фирмы *Retsch GmbH* (Германия) в жидкой среде (спирт). Полученная смесь прессовалась при давлении 0,2 ГПа в таблетки диаметром 50 мм и высотой 20 мм и сушилась при температуре 320 K до полного удаления спирта. Отжиг стехиометрической смеси прекурсоров проводился в политермическом режиме при температурах 300 – 1220 K при парциальном давлении кислорода pO_2 = $0{,}21\times10^5$ Па. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью регулятора температуры *РИФ-101* и контролировалась Pt–Pt/Rh(10%) термопарой с точностью ±0,5 K.

Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 в CuKα-излучении с использованием базы данных *ICSD-PDF*2 (*Release* 2000). Дифрактограммы снимались при комнатной температуре со скоростью 60 /ч в диапазоне углов 2Θ = 10–90°.

Анализ микроструктуры и элементного состава проводился с помощью растрового электронного микроскопа *JEOL JSM*-700*F*.

Результаты и их обсуждение

Данное исследование направлено на оптимизацию роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в твердофазных условиях путем анализа фазовых превращений в системе $Y_2Cu_2O_5$ + $4BaCuO_2$. Смесь отжигалась в диапазоне 300 –1250 K при скоростях нагрева (ϑ) 2, 7, 12 град/мин с последующей закалкой. Температурные зависимости степени превращения $\alpha(T)$ показали неоднородный характер с насыщением ($\alpha \rightarrow 100$ %) в высокотемпературной области. Установлено, что повышение скорости нагрева с 2 до 12 град/мин увеличивает температуру достижения полного превращения. Снижение температуры синтеза минимизирует потери летучего кислорода, улучшая кинетику кристаллизации сверхпроводника.

Можно предположить, что в низкотемпературной области 800–1150 K кинетика роста купрата иттрия-бария лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз. В высокотемпературной области 1150–1250 K скорость роста сверхпроводника обусловлена продолжительностью процесса, когда скорость реакции определяется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции. Если образовавшийся продукт обладает низкой подвижностью катионов и анионов, то гетерогенная реакция из адсорбционно-химической переходит в диффузионный режим, о чем свидетельствуют ниже приведенные результаты исследования.

По полученным политермическим зависимостям степени превращения сверхпроводника при фиксированных скоростях нагрева 2, 7, 12 град/мин изучалось изменение скорости кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от температуры $d\alpha/dt(T)$ и степени превращения $d\alpha/dt(\alpha)$ (рис. 1).

Замечено, что повышая величину ϑ можно добиться существенного увеличения амплитудных значений $\max(d\alpha/dt)$, что указывает на ускорение протекания кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. При этом значения $\max(d\alpha/dt)=f(T)$ с увеличением скорости нагрева смещаются в сторону больших температур, тогда как значения $\max(d\alpha/dt)=f(\alpha)$ практически неизменны.

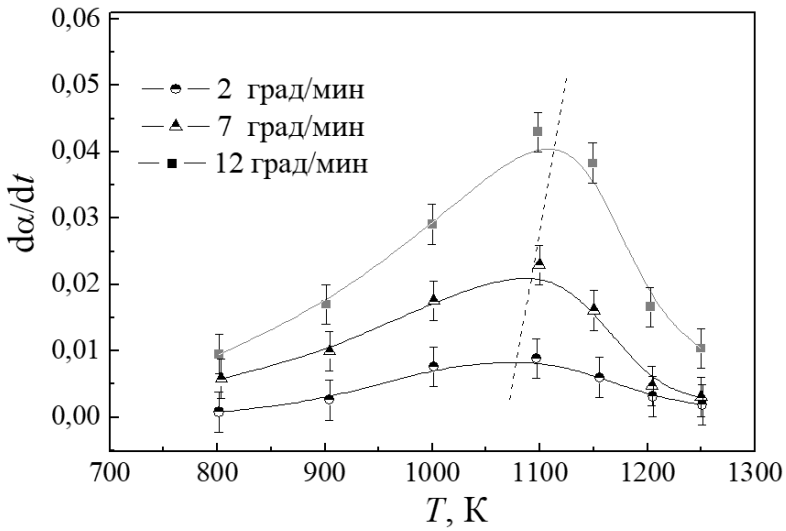


Рисунок 1. Температурные зависимости скорости кристаллизации соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при различных скоростях нагрева в Y_2CuO_5+4$BaCuO_2$

Данное обстоятельство указывает на единство механизма кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при фиксированной скорости нагрева и смены его при $\alpha \sim 62\%$. В связи с этим можно с достоверностью утверждать, что при $2 \le \alpha \le 56\%$, кинетика роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для обоих образцов лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз, тогда как при $\alpha \ge 62\%$ зависимость $\alpha(T)$ обусловлена продолжительностью процесса, где скорость реакции лимитируется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции. Показано что максимальные величины скорости кристаллизации max(dα/dt) достигаются в интервале температур 1020–1070 K (таблица 1).

Таблица 1. Влияние скорости нагрева на значения температур максимальной скорости кристаллизации и степени превращения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Образец исходного состава ($Y_2Cu_2O_5$ + 4$BaCuO_2$)			
ϑ, град/мин	2	7	12
max(dα/dt)	0,0085	0,021	0,04
T(max(dα/dt)), K	1076	1088	1109
α(max(dα/dt)), %	62	58	56

Из приведенных выше результатов следует, что для обеспечения полноты реакции образовании купрата иттрия-бария необходимо учитывать режимы синтеза. В связи с этим для получения однофазного сверхпроводника использовались оптимальные комбинированные режимы:

– на первом этапе производился предварительный синтез в политермическом режиме, при скорости нагрева 12 град/мин до T=1070 K. Данная температура была выбрана в связи с тем, что при ее значении наблюдается максимальная скорость кристаллизации – max(dα/dt) = 0,055;

– исходя из того, что полученная шихта неоднофазна с α=59,9%, на втором этапе для увеличения реакционной способности смеси и диффузионной подвижности реагентов образовавшийся слой продукта реакции измельчался, гомогенизировался и высокая дисперсность шихты достигалась путем тонкого вибропомола в этаноле в течение 2 часов;

– на третьем этапе, для достижения значения степени превращения α=100% , при которой наблюдается полнота протекания всех химических процессов и dα/dt → 0, синтез осуществлялся при скорости нагрева 2 град/мин от T=1070 K, с последующим нагревом до T = 1250 K.

В результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение купрата иттрия-бария с наличием сверхпроводящих свойств при температуре начала перехода в сверхпроводящее состояние $T_c^{нач}$=91,8 K и ширине перехода ΔT=12 K (рис. 2). Наличие широкого двухступенчатого перехода в сверхпроводящее состояние обусловлено (согласно данным рентгенофазового анализа) присутствием в купрате иттрия бария двух орторомбических фаз OI и OII с различным кислородным индексом.

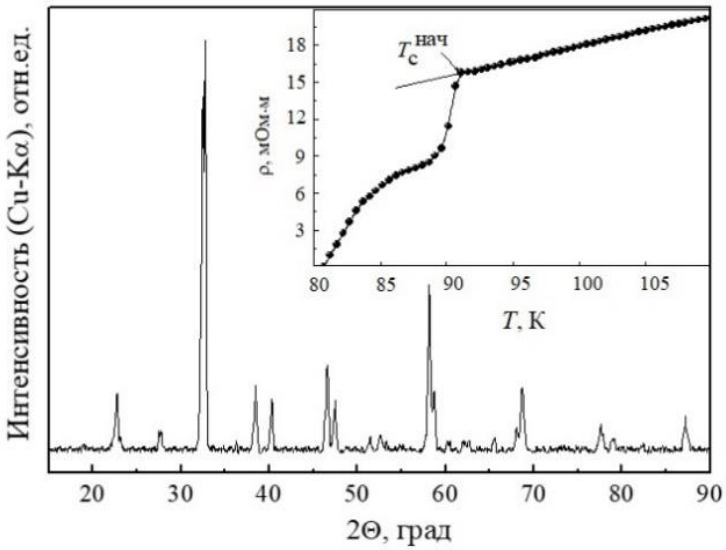


Рисунок 2. Рентгенограмма однофазного образца $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, синтезированного из смеси исходных реагентов стехиометрического состава: $Y_2Cu_2O_5$ и $BaCuO_2$. На вставке представлена температурная зависимость удельного электросопротивления

Заключение

В результате использования комбинированных режимов синтеза получено однофазное соединение купрата иттрия-бария с наличием сверхпроводящих свойств при температуре начала перехода в сверхпроводящее состояние 91,8 K и ширине перехода 12 K. Наличие широкого двухступенчатого перехода в сверхпроводящее состояние обусловлено (согласно данным рентгено-фазового анализа) присутствием в купрате иттрия бария двух орторомбических фаз OI и OII с различным кислородным индексом.

Благодарность (финансирование)

Исследования выполнены в рамках проекта БРФФИ № Ф24В-005.

Список использованных источников:

[1] F. Tafuri [и др.] Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 2573-2663
[2] H.M. Sang [и др.] Jap. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1223-L1225
[3] F. Fianquing [и др.] Rare Met. Mater. Eng. 38 (2009) 2222–2225.

Микроструктура и диэлектрические свойства кремний-углеродных плёнок

Н. А. Каланда[1]*, А. А. Темиров[2], А. В. Петров[1], А. Г. Юденков[3],
А. Н. Петлицкий[3], Ю. Е. Горшкова[4], Д. П. Козленко[4]

[1] ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220092 г.Минск, Беларусь
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр., 4-1, 119049 г.Москва, Россия
[3]ГЦ «Белмикроанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», ул. И.П.Казинца, 121А, 220108 г.Минск, Беларусь
[4] Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 г. Дубна, Россия

* e-mail: *kalanda@physics.by*

Аннотация

В рамках данной работы, методом плазмохимического осаждения синтезированы кремний-углеродные плёнки на подложках поликора. Проведены структурные исследования, изучение электрофизических свойств и диэлектрических характеристик образца кремний-углеродной плёнки. Результаты исследований подтверждают важность учета частотных зависимостей и морфологических особенностей кремний-углеродных плёнок при проектировании устройств на их основе.

Ключевые слова: кремний-углеродные плёнки, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, вольт-амперные характеристики, диэлектрические характеристики.

Введение

Кремний-углеродные плёнки (КУП) — перспективный материал для электроники, благодаря высокой теплопроводности, широкой запрещённой зоне и термостойкости. Однако их электрические свойства, включая вольт-амперные характеристики (ВАХ), зависят от микроструктуры: кристаллической фазы, плотности дефектов и пористости [1].

Дефекты кристаллической решетки, такие как дислокации, вакансии и границы зерен, могут значительно ухудшать электрические свойства КУП. Кроме того, примеси, такие как водород или углерод, могут изменять концентрацию носителей заряда, что также влияет на форму ВАХ.

Оптимизация микроструктуры (толщина, фаза, дефектность) позволяет улучшить электротехнические параметры КУП для применения в силовой технике. Дальнейшие исследования в этой области могут быть направлены на разработку новых методов синтеза плёнок с улучшенной микроструктурой и электрическими характеристиками

Экспериментальная часть

Кремний-углеродные плёнки были получены с помощью универсальной вакуумной установки методом плазмохимического осаждения, описанным в статье [2]. В качестве исходного прекурсора был выбран полифенилметилсилоксан (ПФМС).

Используемый метод предполагал последовательный нагрев прекурсора с образованием паров и их ионизацию под действием высокочастотного (13,56 МГц) индуктора с подаваемой мощностью 500 Вт. Образующаяся плазма осаждалась на подложку благодаря вытягивающему потенциалу с частотой 200 кГц и эффективной амплитудой 500 В. Для

увеличения степени ионизации паров ПФМС в область действия индуктора помещался вольфрамовый катод, на который подавался ток до 10 А. В качестве подложек были использованы полированные пластины поликора (Al_2O_3) площадью 15×15 мм^2 и толщиной 300 мкм, с предварительно нанесенным металлическим слоем из титана (Ti), методом магнетронного распыления мишени. Во время процесса осаждения подложкодержатель вращался со скоростью 2 об/мин. Его нагрев до температуры порядка 200° С осуществлялся с помощью резистивной печи.

Исследования ВАХ проводились при помощи генератора Agilent 33500B, работающем в режиме треугольных сигналов низкой частоты (8-30 мГц). Амплитуда сигналов и ограничение тока устанавливались вручную.

Результаты и обсуждение

Исследование морфологии поверхности показывает, что КУП, отожженные в кислороде, не демонстрируют существенной разницы между собой. Пленки имеют гладкую поверхность без выраженных особенностей, средняя шероховатость пленок R_a = 9,1 нм, а среднеквадратичная шероховатость поверхности тонких пленок R_{ms} = 12,3 нм. Сканирование проводилось кантилевером *NSG10* в полуконтактном режиме, для оценки состояния и степени шероховатости поверхности тонких пленок SiC. Обработка изображений атомно-силовой микроскопии проводилась в программе *Gwyddion* (рис. 1). При этом, пленки локально обладают слабой адгезией к подложке и структурной неоднородностью (рис. 2). В результате исследований толщина КУП определена в диапазоне 95 – 105 нм. Для дальнейших исследований отобрана плёнка толщиной 100 нм, которая была отожжена в атмосфере кислорода при 200 °С в течение 0,5 ч.

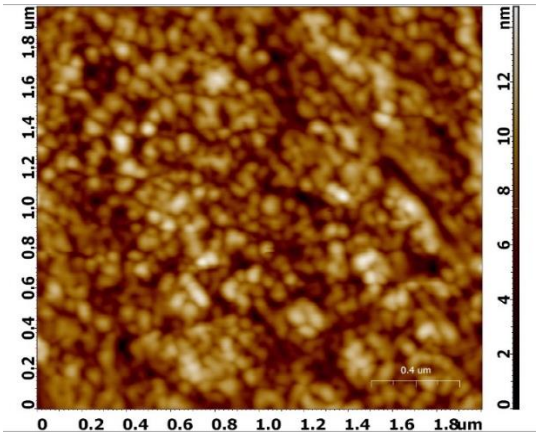


Рисунок 1. Изображения атомно-силовой микроскопии поверхности кремний-углеродной плёнки, отожженной в атмосфере кислорода при 200 °С в течение 0,5 ч

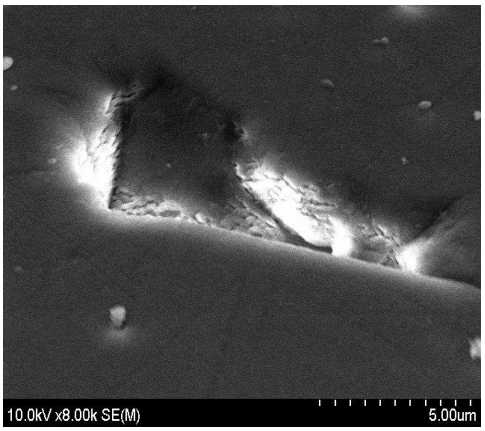


Рисунок 2. Микроструктура кремний-углеродной плёнки, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии

При измерении ВАХ установлен эффект поляризации кремний-углеродной плёнки (рис.3). Полученные частотные зависимости электропроводности при комнатной температуре указывают на активационный характер проводимости в пленках (рис. 4). Как видно из рис. 4, при частотах более 10^3 Гц емкость КУП практически постоянна, а при уменьшении частоты ниже 10^3 Гц происходит ее возрастание. Возрастание емкости при уменьшении частоты свидетельствует о релаксационной поляризации материала в электрическом поле, что подтверждает существование полярных групп в структурной сетке пленок. Следует отметить резкое возрастание емкости при сверхнизких частотах. В диапазоне частот от 1 до 10^{-2} Гц емкость возрастает в десятки раз. Такое поведение может быть обусловлено наличием

абсорбционного тока, приводящего к возникновению объемных зарядов в образце при включении и выключении постоянного напряжения и при сверхнизких частотах.

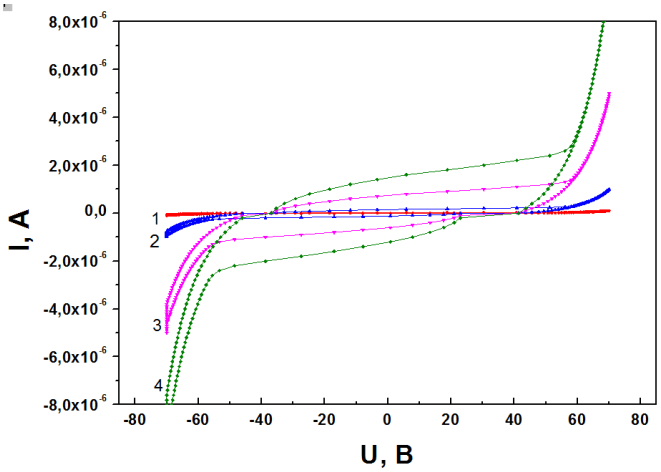


Рисунок 3. ВАХ кремний-углеродной плёнки при токах: 100 нА (1), 1 мкА (2), 6 мкА (3), 10 мкА (4)

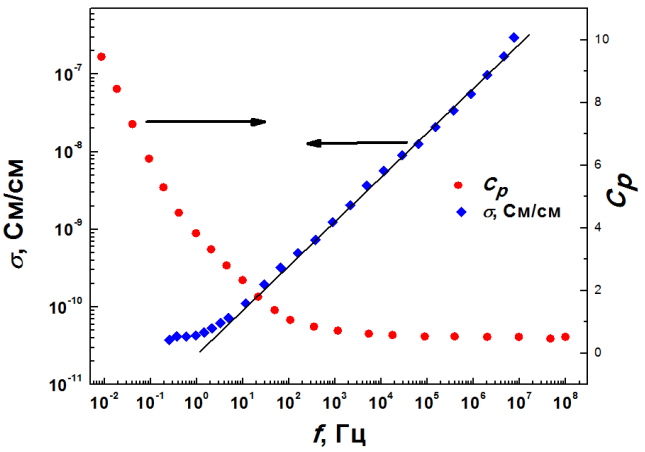


Рисунок 4. Частотные зависимости электропроводности и емкости кремний-углеродной плёнки, полученные при комнатной температуре.

Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых образцов от частоты при комнатной температуре показаны на рис. 5. Следует отметить следующие особенности кремний-углеродных пленок. При высоких частотах (10^5–10^6 Гц) действительная часть диэлектрической проницаемости не зависит от частоты и составляет ~4 при комнатной температуре. При уменьшении частоты менее 10^4 Гц диэлектрическая проницаемость возрастает, что является признаком релаксационной поляризации.

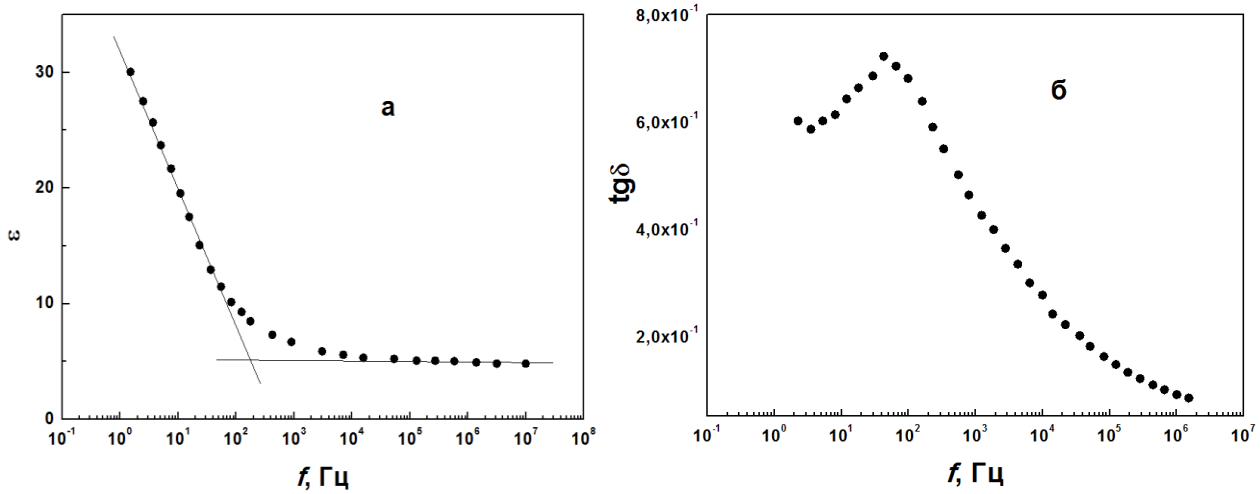


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для исследованной кремний-углеродной плёнки при комнатной температуре

Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для кремний-углеродных пленок имеет максимум при частоте 42 Гц. Описанные особенности частотных зависимостей свидетельствуют о существовании в материале широкого набора дипольных групп с различными временами релаксации.

Исходя из литературных данных по исследованию структуры КУП [3], можно предположить, что в них содержатся такие фрагменты кремния с фенильной группой Si–C_6H_5, с метильной группой Si–CH_3, а также отсутствующие в исходном прекурсоре соединения с

водородом Si–H, с гидроксогруппой Si–OH и пр. Перечисленные группы имеют различные дипольные моменты, что объясняет большую ширину максимума на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. При этом положение максимума (частота 42 Гц) свидетельствует о том, что основной вклад в процесс поляризации вносят крупные дипольные группы, связанные, например, с фенильными кольцами.

На основании анализа литературных источников, посвященных изучению структуры кремний-углеродных плёнок [1, 2], можно заключить, что в их составе также присутствуют кремний-содержащие фрагменты с фенильными ($Si–C_6H_5$) и метильными ($Si–CH_3$) группами, а также соединения, не характерные для исходного прекурсора, включая Si–H и Si–OH. Разнообразие дипольных моментов данных групп обусловливает расширение пика на кривой зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты. Локализация максимума при 42 Гц указывает на доминирующую роль в поляризации крупных дипольных структур, таких как фенильные фрагменты.

При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость пленок SiC демонстрирует незначительные изменения, что согласуется с низкой поляризуемостью материала. Подтверждением этого служит монотонное увеличение тангенса потерь в низкочастотной области, вызванное усилением вклада сквозной электропроводности.

Снижение частоты внешнего поля расширяет число дипольных структур, участвующих в ориентационной поляризации, так как их время релаксации ($\tau \leq 1/2f$) становится достаточным для перестройки в переменном поле.

Заключение

Электрофизические исследования выявили эффект поляризации кремний-углеродных плёнок, а частотные зависимости электропроводности при комнатной температуре продемонстрировали активационный характер их проводимости. Анализ емкостных характеристик показал, что поведение связано с релаксационной поляризацией, обусловленной наличием полярных групп в структуре пленок, а также с абсорбционными токами, приводящими к накоплению объемных зарядов. Результаты работы подчеркивают важность учета частотных зависимостей и морфологических особенностей КУП при проектировании устройств на их основе. Для углубленного понимания природы объемных зарядов и поляризационных эффектов целесообразно проведение дополнительных исследований.

Таким образом, диэлектрические свойства кремний-углеродных плёнок определяются сложным взаимодействием разнородных дипольных фрагментов, их релаксационной динамикой и температурно-частотными условиями, что подчёркивает важность структурного анализа при проектировании материалов с заданными электрофизическими характеристиками.

Список использованных источников:

[1] X. Gao [и др.] Diamond and Related Mater. 22 (2012) 37 – 41.
[2] A. A. Temirov [и др.] Modern Electronic Mater. 9 (2023) 177 – 184.
[3] C. A. Santini [и др.] Nature Commun. 6 (2015) 8600.

Кристаллическая структура электрокерамики на основе титаната бария

Д. В. Карпинский[1*], С. И. Латушко[1], А. Л. Желудкевич[1], О. Ф. Минчукова[1], Т. В. Латушко[2]

[1]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,*
ул. П.Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь
[2]*Белорусский государственный медицинский университет,*
пр. Дзержинского, 83, 220083 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *dmitry.karpinsky@gmail.com*

Аннотация

Проведен анализ методов синтеза и основных свойств электрокерамики на основе титаната бария. Получены твердые растворы $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ (R – La, Pr, Nd) с x = 0,25 и 0,35 и концентрацией R от 0% до 50% и изучена их кристаллическая структура методом дифракционного рентгеновского анализа. Результаты указывают на то, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому и соответствует заявленным химическим формулам. Подобранные условия синтеза и последующей термической обработки позволили получить твердые растворы с высокой степенью фазовой чистоты.

Ключевые слова: твердые растворы, титаната бария, структурные фазовые переходы, морфотропная фазовая граница.

Введение

В настоящее время одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка новых электрокерамических материалов с диэлектрическими параметрами, соответствующими высоким требованием электронной промышленности, а также удовлетворяющими современным экологическим нормам. Материалы, относящиеся к классу мультиферроиков, в последнее десятилетие являются предметом повышенного интереса исследователей в области функционального материаловедения. К мультиферроикам относят материалы, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение [1,2]. До настоящего момента наиболее распространённым мультифероиком являлся феррит висмута ($BiFeO_3$), в объёмной форме обладающий ромбоэдрической симметрией, а следовательно, сегнетоэлектрическими свойствами и антиферромагнетизмом [3]. Такие материалы находят применение в производстве элементов памяти, конденсаторов, устройствах основанных на ферромагнитном резонансе, актуаторах, в которых пьезоэлектрический сигнал модулируется магнитным полем и др. Возможность управления связью между электрической и магнитной подсистемами в таких материалах увеличивает степень свободы при создании новых функциональных материалов и открывает широкие перспективы их практического использования. Создание материалов с метастабильными структурным состоянием, при котором сосуществуют области с различным типом дипольного упорядочения представляется перспективным направлением развития современных электрокерамических материалов.

В последние годы в качестве электрокерамических материалов предлагается использование керамики с релаксорными свойствами, при этом т. н. полярные нанокластеры (“polar nanoregions”) должны характеризо ваться слабым взаимодействием между собой [4]. Структурными аналогами материалов с релаксорными свойствами являются твердые растворы феррита висмута с химическим составом в области морфотропных фазовых границ «ромбоэдр-куб», «ромбоэдр-орторомб» и др. Известно, что твердые растворы феррита висмута с химическим составом в области морфотропных фазовых границ характеризуются метастабильным структурным состоянием, которое способствует улучшению

диэлектрических свойств таких составов [5-7]. Так, замещение в исходном феррите висмута ионов висмута ионами редкоземельных элементов, а ионов железа – ионами титана является эффективным способом увеличения диэлектрической проницаемости и снижения диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот электрического поля [8]. В данной работе получены твердые растворы $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ (R – La, Pr, Nd) с x = 0,25 и 0,35 и концентрацией R от 0% до 50%.

Экспериментальная часть

Для получения твердых растворов систем $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ (R – La, Pr, Nd) в качестве исходных реагентов использовались высокочистые оксиды и карбонаты $BaCO_3$, La_2O_3, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3, Bi_2O_3, Fe_2O_3 и TiO_2. Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, смешивалась в течение 4 часов в среде этилового спирта в планетарной мельнице RETSCH 200 PM. Полученные порошки были одноосно спрессованы под давлением 0,05 ГПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм. Предварительный синтез проводился в течении 4 часов при температуре 850 °C. После таблетки измельчили и перепрессовали. Образцы были окончательно синтезированы в течение 10 часов при температурах 1000 – 1050 °C, температура увеличивалась с увеличением концентрации ионов заместителей, максимальная концентрация ионов висмута и редкоземельных ионов не превышала 50 %. Далее образцы закалялись от температуры синтеза до комнатной температуры со скоростью охлаждения ~200 °C/сек. Содержание кислорода составов определялось методом термогравиметрического анализа путем определения потери массы при восстановлении до простых оксидов. Исследования составов методом дифракции рентгеновского излучения проводились при помощи дифрактометра Adani PowDiX 600 с использованием Cu-Kα излучения. Анализ дифракционных данных проводился методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного комплекса FullProf.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований указывают на то, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому и соответствует заявленным химическим формулам. Подобранные условия синтеза и последующей термической обработки позволили получить твердые растворы $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ (R – La, Pr, Nd) с высокой степенью фазовой чистоты (см. рис. 1).

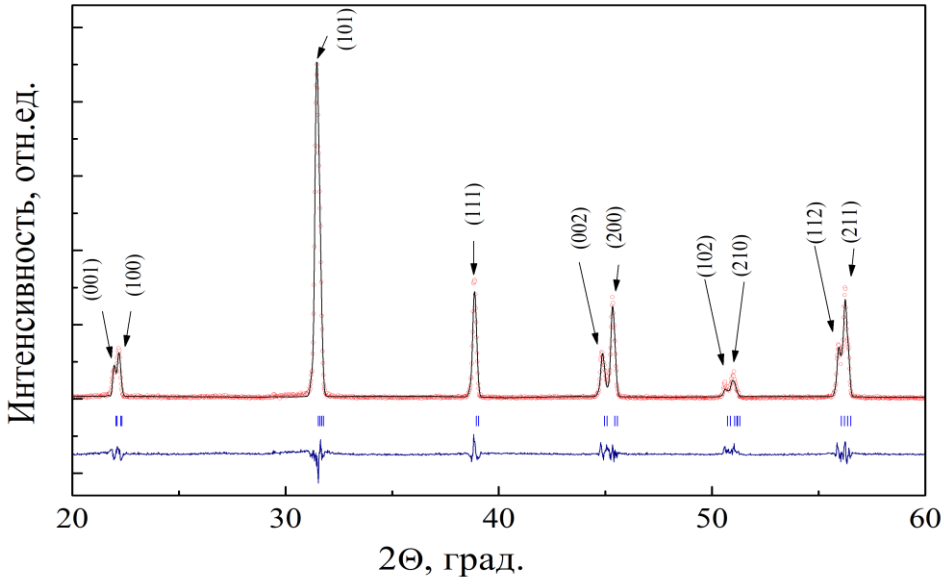


Рисунок 1. Рентгенограмма исходного состава $BaTiO_3$ с тетрагональной структурой *P4mm*.

Предварительные исследования твердых растворов $Ba_{1-x}(Bi,Sr)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ показали, что наиболее интересными являются составы в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб» [9,10]. Исходный состав $Bi_{0.65}Ba_{0.35}Fe_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ характеризуется двухфазной структурой, при которой сосуществуют полярная ромбоэдрическая и кубическая фазы. При этом кубическая фаза, является доминирующей, увеличение концентрации ионов Ba приводит к структурному переходу в однофазное кубическое состояние. Полученные данные позволили установить закономерности изменения структурных параметров при фазовом переходе из ромбоэдрической в кубическую структуру, определить область двухфазного структурного состояния, а также особенности изменения диэлектрических свойств в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб». Таким образом, для анализа катионного и концентрационного влияния на физические свойства электрокерамик на основе титаната бария получены составы $Ba_{0.35}Bi_{0.65}Ti_{0.35}Fe_{0.65}O_3$ и $Ba_{0.25}Bi_{0.75}Ti_{0.25}Fe_{0.75}O_3$, а также твердые растворы $Ba_{0.35}Bi_{0.65-z}R_zTi_{0.35}Fe_{0.65}O_3$ (R – La, Pr, Nd) и $Ba_{0.25}Bi_{0.75-z}R_zTi_{0.25}Fe_{0.75}O_3$ (R – La, Pr, Nd) с концентрацией ионов заместителе от 0% до 50%.

Заключение

Методом многоступенчатого твердофазного синтеза получены соединения систем $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ (R – La, Pr, Nd) с x = 0,25 и 0,35 и концентрацией R от 0% до 50%. В качестве исходных реагентов использовались высокочистые оксиды и карбонаты $BaCO_3$, La_2O_3, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3, Bi_2O_3, Fe_2O_3, La_2O_3 и TiO_2. Результаты предварительных исследований указывают на то, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому и соответствует заявленным химическим формулам. Подобранные условия синтеза и последующей термической обработки позволили получить твердые растворы $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ (R – La, Pr, Nd) с высокой степенью фазовой чистоты.

Благодарность (финансирование)

Работа поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № Т24ВА-002).

Список использованных источников:

[1] K.F. Wang [и др.] Adv. Phys. 58(4) (2009) 321.
[2] G. Catalan, [и др.] Adv. Mater. 21(24) (2009) 2463.
[3] A.L. Zhaludkevich [и др.] J. of Alloys .Comp. 830 (2020) 154632.
[4] R. Ogihara [и др.] J. Am. Ceram. Soc. 92 (1) (2009) 110.
[5] P.T. Tho [и др.] J. Alloys Compd. 741 (2018) 59.
[6] N.X. Ca [и др.] J. Alloys Compd. 869 (2021) 159331.
[7] D.V. Karpinsky [и др.] Mater. Res. Bull. 112 (2019) 420.
[8] M. Habib [и др.] J. Materiomics 7(1) (2021) 40.
[9] В.В. Зырянов. Успехи химии. 77(8) (2008) 107.
[10] М.В. Силибин [и др.] Вестник ВГТУ. Химическая технология. 1(47) (2024) 71.

Широкополосная метаповерхность на основе треугольных металлизированных сегментов

А. В. Дударев, Д. С. Клыгач*

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), пр. Ленина, 76, 454080 г. Челябинск, Россия

* e-mail: *klygachds@susu.ru*

Аннотация

В данной статье был спроектирован поглотитель, состоящий из треугольных металлизированных сегментов, реализованный на широко доступном фольгированном диэлектрике Arlon AD350. Разработанный метаматериал демонстрирует 95 процентное поглощение электромагнитных волн в диапазоне частот от 1 ГГц до 18 ГГц, охватывая при этом частотные диапазоны L, S, C, X, Ku. Спроектированный поглотитель из метаматериала является полностью не восприимчивым к изменению углов поляризации.

Ключевые слова: Метаповерхность, поглотитель, коэффициент поглощения.

Введение

Метаматериалы – это такие композиционные материалы, для которых эффективные электромагнитные свойства выходят за пределы свойств, образующих их материалов и определяются их геометрической структурой.

Широкое распространения сейчас получили различные типы кольцевых СВЧ поглотителей, одной из особенностей которых является независимость от углов поляризации. Был разработан четырёх диапазонный поглотитель на основе замкнутого кольцевого резонатора (CRR), причём элементарная ячейка поглотителя состоит из 4 отдельных CRR резонаторов, соединённых по диагонали с квадратными участками, заключёнными в отдельный CRR [1].

Разработан метаматериал на основе гексагонального кольцевого резонатора с зазорной связью (GCHSRR) [2] для СВЧ-приложений S и X диапазона. Представленный поглотитель реализован на недорогой подложке из FR4, имеет высокие пики поглощения 99 %, 98 % и 81 % на частотах 4,27 ГГц, 5,42 ГГц и 12,40 ГГц соответственно. Спроектированный метаматериал имеет четыре резонанса на частотах 6,45, 7,4, 9,1 и 11,0 ГГц с поглощением 97 %, 98 %, 98 % и 98 % соответственно [2].

Актуальным вопросом является разработка широкополосных метаматериалов, таких как независимый от поляризации поглотитель, основанный на разрезных кольцевых резонаторах [3], которые нагружены сосредоточенными элементами и соединительными линиями. Спроектированный поглотитель демонстрирует поглощение электромагнитных волн в 96% в диапазоне частот от 6,2 ГГц до 13,5 ГГц. Сейчас активно разрабатываются поглотители, структура которых состоит из определённых знаков или букв.

Был предложен V-образный поглотитель [4] из метаматериала, реализованный на ламинате FR4. Представленный поглотитель имеет два пика поглощения на частотах 16 и 27 ГГц с коэффициентом поглощения 0,9 и 0,6 соответственно. Поглотители в наше время также нашли применение в качестве различных датчиков. Разработан поглотитель из метаматериала для датчиков давления, температуры, плотности и влажности [5]. Поглотитель имеет два резонансных пика на частотах 6,46 и 7,68 ГГц с поглощением 90 % и 80 % соответственно.

Была представлена структура, состоящая из двух резонаторов, реализованную на метаматериале [6]. Данная структура демонстрирует поглощение более 88% на частоте 11,5

ГГц. Китайские же учёные исследовали конструкцию многополосного поглотителя с двойным зазором [7, 8, 9] на основе фольгированного диэлектрика FR4. Результаты моделирования показывают, что метаповерхность поглощает электромагнитные волны на частотах 4,64 ГГц, 8,67 ГГц, 13,93 ГГц и 18,53 ГГц с непосредственным поглощением в 99,6%, 99,8%, 99,9% и 93,5% соответственно [10, 11].

Немалое количество поглотителей были разработаны на основе структур в виде крестов. Был рассмотрен микрополосковый поглотитель на основе Иерусалимского креста [12], реализованного на фольгированном диэлектрике FR4. Разработанная метаповерхность имеет резонансные пики на частотах 2,13 ГГц и 4,11 ГГц с коэффициентом поглощения 0,6 и 0,8 соответственно, также поглотитель демонстрирует независимость от угла поляризации при угле падающей волны от 0º до 60º.

Экспериментальная часть

Нами был изготовлен поглотитель размером 220 мм на 220 мм (см. рис. 1), состоящий из 56 элементарных ячеек из треугольных металлизированных сегментов без медного экрана с обратной стороны платы. Данная поглощающая метаповерхность была реализована на материале Arlon AD350, толщиной 1,524 мм. Изготовленный поглотитель был измерен в безэховой камере (рис. 2).



Рисунок 1 – Изготовленная поглощающая метаповерхность из 56 элементарных треугольных ячеек

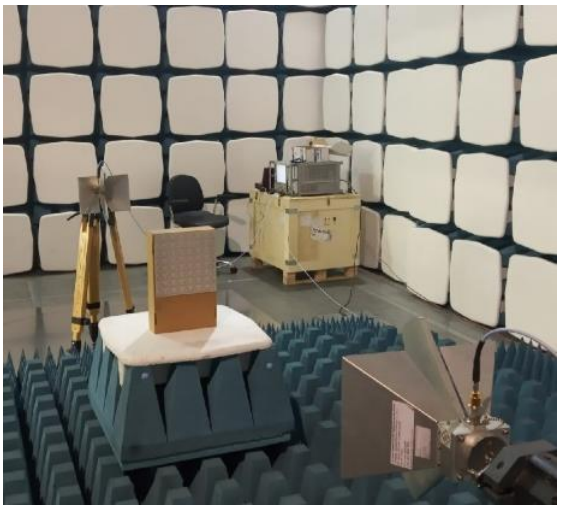


Рисунок 2 – Измерение поглотителя в безэховой камере

Для измерения падающей и отражённой электромагнитных волн от поглотителя использовались две рупорные антенны, работающие в диапазоне частот от 1 ГГц до 18 ГГц, которые были расположены каждая на расстоянии 1000 мм от исследуемой метаповерхности. Измерительные антенны были подключены к векторному анализатору частот Rohde&Schwarz ZVA24, используемому для измерения S-параметров спроектированного поглотителя. Для расчёта характеристик поглощения, полученные данные с векторного анализатора были преобразованы в программе Microsoft Excel и по ним были рассчитаны графики зависимости коэффициента поглощения от частоты (см. рис. 3).

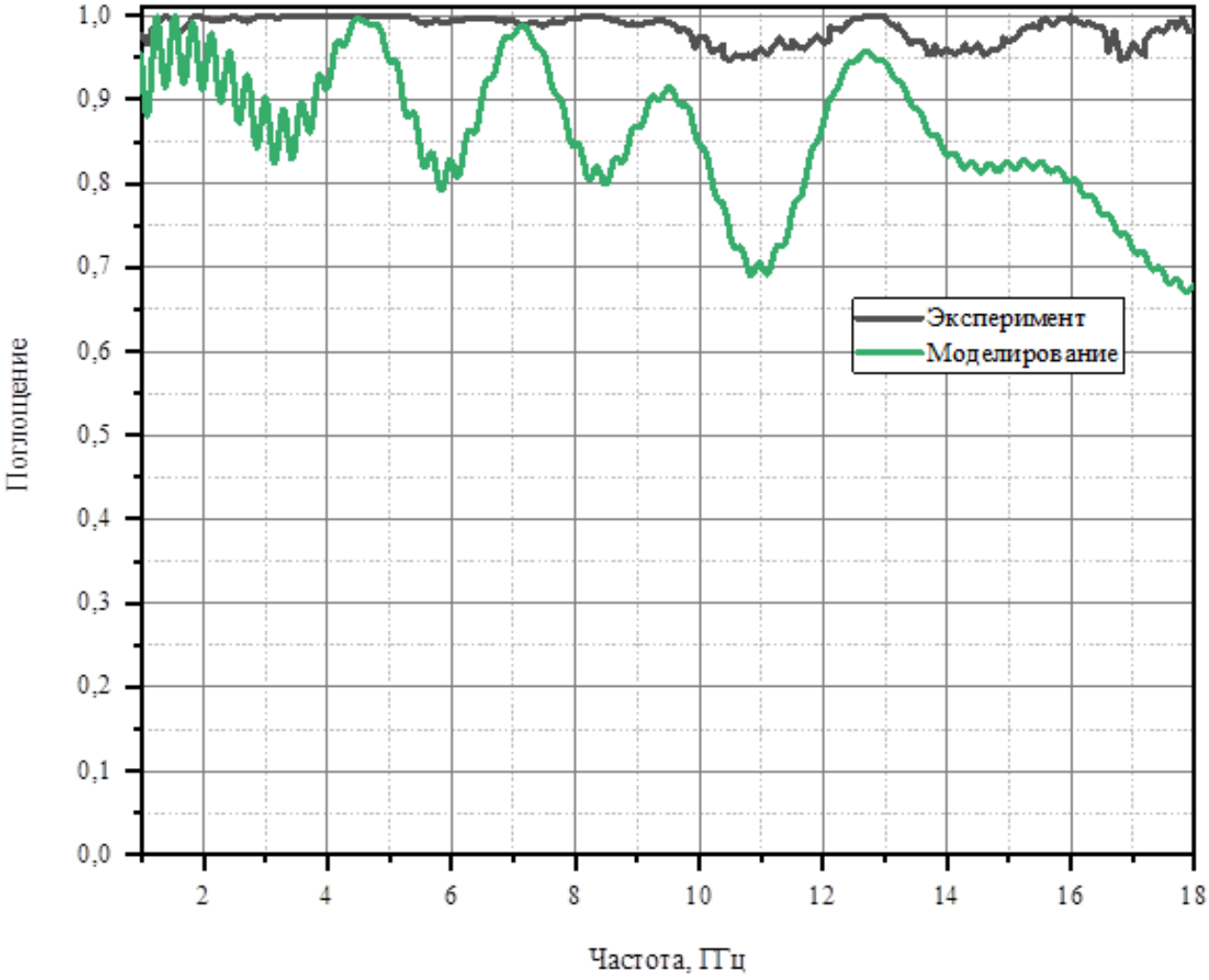


Рисунок 3. График зависимости коэффициента поглощения от частоты для изготовленной поглощающей метаповерхности

Из полученных характеристик (см. рис. 3) наблюдается неплохое схождение характера зависимостей поглощения для моделирования и эксперимента. Небольшое же расхождение характеристик поглощения обусловлено с одной стороны тем, что при проведении моделирования по краям исследуемого поглотителя вплотную устанавливались граничные условия open, не учитывающие реальных размеров безэховой камеры.

Другой причиной, влияющей на небольшое расхождение характеристик поглощения, является то, что при проведении моделирования в Ansys HFSS в качестве измерительных антенн были использованы идеальные волноводные порты, не описывающие всех неоднородностей реальных рупорных антенн, используемых при измерении в безэховой камере.

Заключение

В данной статье был спроектирован поглотитель на основе фольгированного диэлектрика Arlon AD350, толщиной 1,524 мм, состоящий из треугольных металлизированных сегментов. Разработанный поглотитель демонстрирует 95% поглощение электромагнитных волн в диапазоне частот от 1 ГГц до 18 ГГц, охватывая при этом диапазоны частот L, S, C, X, Ku. Также спроектированный поглотитель показывает отличную независимость от углов поляризации φ и θ. Разработанный поглотитель возможно использовать для разработки антенн и антенных решёток, а также применять в качестве недорогого поглощающего материала для создания измерительных и безэховых камер.

Список использованных источников:

[1] M.Agarwal [и др.] Electronics Letters 52 (5) (2016) 340-342.
[2] J.W. Park [и др.] Optics Express 21 (8) (2013) 9691-9702.
[3] M. Bağmanci [и др.] International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering 29(1) (2019) 35 – 43.
[4] G. Zhao [и др.] AIP Advances 9(7) (2019) 218 – 225.
[5] M. Bakir [и др.] Opto-Electronics Review 25(4) (2017) 318-325.
[6] N.I. Landy [и др.] Physical Review Letters 100 (20) (2008) 207402.
[7] X.Yu [и др.] AIP Conf. Proc. 1890 (2017) 040102.
[8] S. Heydari [и др.] Microwave and Optical Technology Letters 59 (8) (2017) 1942-1947.
[9] O. Ayop [и др.] Applied Physics A: Materials Science and Processing 117(2) (2014) 651-656.
[10] S. Hannan [и др.] Electronics 8(8) (2019) 853.
[11] W. Xin [и др.] IEEE Photonics Journal 9(4) (2017) 4600512.
[12] I. Shahidul [и др.] IEEE Access 8 (2020) 68239-68253.

Реализация полосковых нагрузок на основе поглощающего материала

Д. С. Клыгач *

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), пр. Ленина, 76, 454080 г. Челябинск, Россия

* e-mail: *klygachds@susu.ru*

Аннотация

В статье рассмотрены существующие конструкции исполнения полосковых нагрузок на основе пленочнх резисторов. Описаны основные недостатки существующих конструкции. Приведены и реализованы в виде моделей конструкции нагрузок с поглощающим материалом. Показано, что за счет применения поглощающих материалов, возможно получить коэффициент отражения от частоты до – 30 дБ. За счет применение поглощающего материала увеличился рабочий диапазон частот и уровень отражения.

Ключевые слова: Полосковая нагрузка, поглощающий материал, коэффициент отражения.

Введение

Современные СВЧ-системы включают множество устройств, в которых используются резисторы в качестве оконечной СВЧ нагрузки. Реализация нагрузок в плёночном исполнении представляется наиболее целесообразной для СВЧ диапазона по интегральной технологии. Важным аспектом для всех этих устройств является необходимость заземления одного из выводов пленочных резистивных нагрузок, которое может быть обеспечено прямыми и косвенными способами.

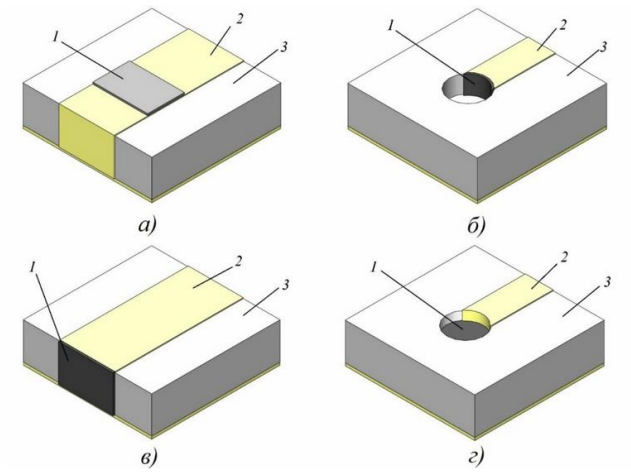


Рисунок 1. Заземление пленочных СВЧ резисторов:
а - резистор, заземленный через МПЛ; б – резистор, установленный на торце отверстия; в – резистор, установленный на торце подложки; г – резистор, установленный внутри отверстия платы.
1 – резистивный элемент; 2 – металлизация; диэлектрическая подложка

Прямое заземление резистивных оконечных нагрузок реализуется с помощью соединительных металлических проводящих шлейфов, расположенных на краях подложки (рисунок 1 а, б). Кроме того, заземление может быть выполнено через металлизированные сквозные отверстия в подложке (рисунок 1 г). Однако это приводит к снижению надежности

при высоком уровне мощности высокочастотного сигнала. На высоких частотах (более 10 ГГц) качество заземления снижается, что приводит к высоким значениям КСВН.

Косвенное заземление оконечных нагрузок выполняется с помощью разомкнутого шлейфа или емкостной связи с землей через подложку. На первой резонансной частоте шлейфа он действует как короткозамыкатель. Использование разомкнутых шлейфов с низким характеристическим сопротивлением позволяет получить полосы рабочих частот до 30% при обратных потерях 20дБ. Использование конического шлейфа может несколько увеличить это значение.

Расчетная часть

Для реализации нагрузки на частотах выше 10 ГГц и с уровнем поглощения до – 30 дБ возможно использовать поглощающие материалы.

Рассмотрим конструкцию полосковой линии, закрученную в спираль. Полосковую линию реализуем на материале Rogers 4350B со значением диэлектрической проницаемости равной 3.66, толщина материала равна 0.254 мм. Для обеспечения волнового сопротивления выберем ширину полосковой линии равную 0.52 мм. Параметры спирали 3 витка, расстояние между витками равно ширине самой линии т.е. 0.52 мм. Внешний диаметр спирали равен 10 мм.

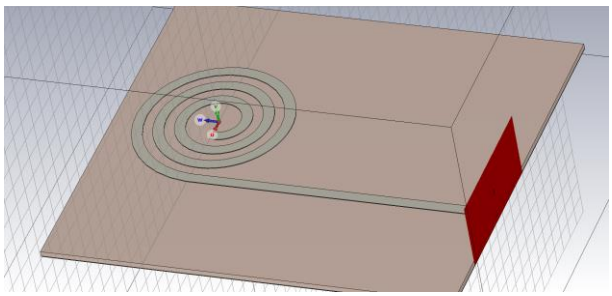


Рисунок 2. Нагрузка в виде спирали

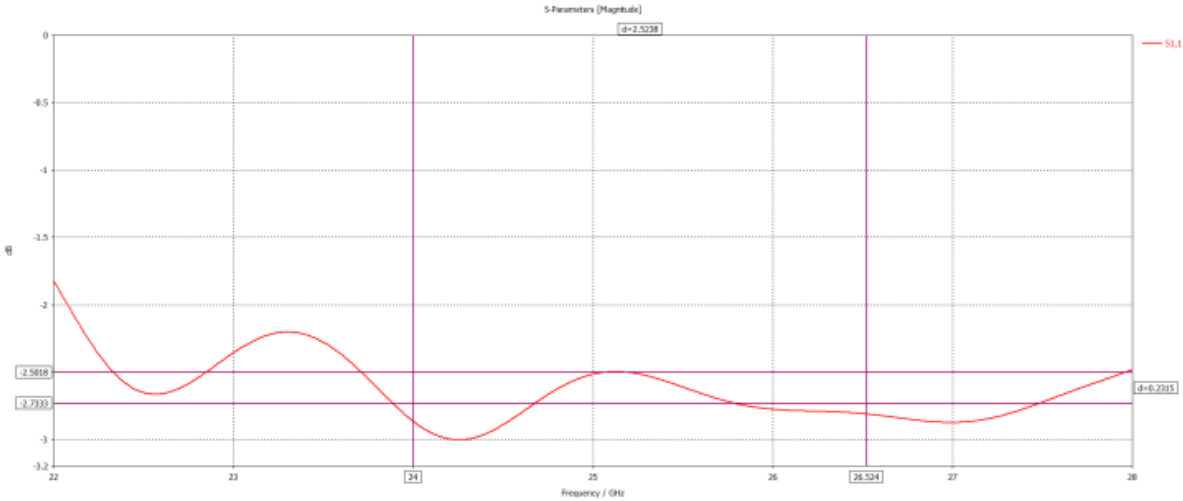


Рисунок 3. Зависимость коэффициента отражения S_{11} от частоты для спиральной нагрузки

Для увеличения уровня отражения от нагрузки был использован поглощающий материал, который был установлен на спиральную нагрузку.

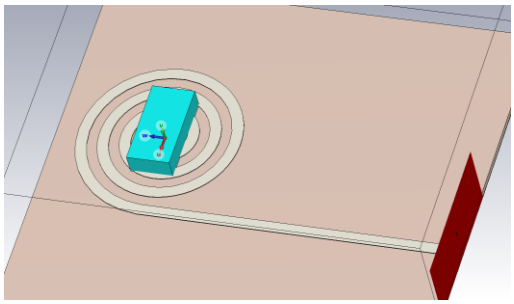


Рисунок 4. Спиральная нагрузка с поглощающим элементом в виде прямоугольного параллелепипеда

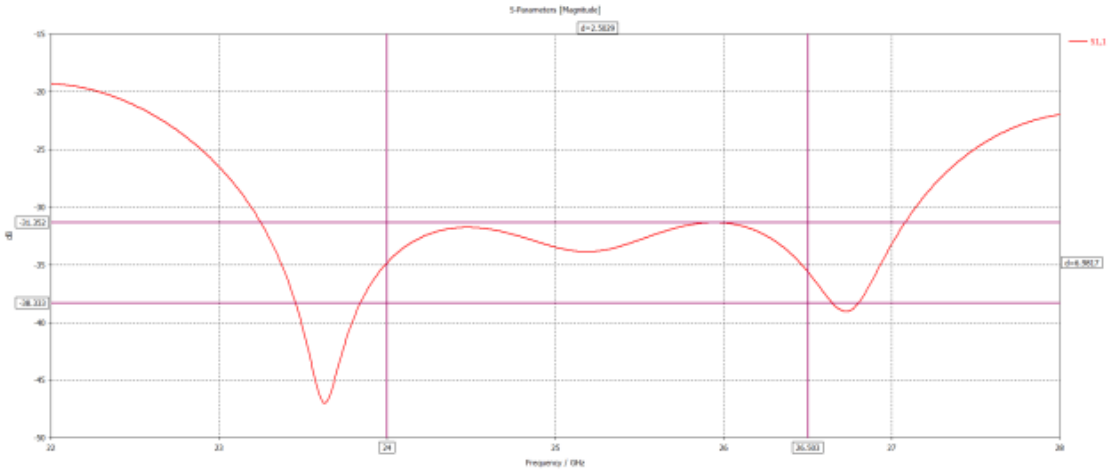


Рисунок 5. Зависимость коэффициента отражения S_{11} от частоты для спиральной нагрузки с поглощающим элементом в виде прямоугольного параллелепипеда

За счёт увеличения длины линии передачи и расположения её под поглощающим материалом, увеличились потери при распространении электромагнитной волны. В результате коэффициент отражения в рабочем диапазоне частот 24 – 26.5 ГГц не превышает значения -31.3 дБ. Вся энергия рассеивается при распространении в полосковой линии передачи и в поглощающем материале. Это видно из того, что сама спиральная нагрузка не излучает.

Рассмотрим модель нагрузки в виде отрезка полосковой линии передачи с поглощающим материалом на поверхности. Поглощающий материал выполнен в виде прямоугольного параллелепипеда. Со стороны полоска, поглощающий матеиал выполн в виде треугольника. За счёт того, что ширина поглощающего материала увеличивается это приводит к тому, что сопротивление увеличивается постепенно и тем самым обеспечивается плавный переход между сопротвилением полосковой линии и спротивлением поглощающей части. Поскольку сопротивление в сечении будут разными (при условии, что ширина полоска под материалом и в свободном пространстве одинаковая), то часть энергии отразиться.

Для минимизации отражения от сечения полоска с поглощающим материалом, поглощающий материал выполним в виде треугольника. За счёт того, что при движении электромагнитной энергии вдоль полоскового проводника, площадь поглощающего материала увеличивается постепенно, сопротивление сечения линии так же будет увеличиваться постепенно и за счёт этого можно добиться более широкополосного согласования.

За счет применения поглощающего материала получено, что коэффициент отражения в диапазоне частот 23 – 27 ГГц меньше – 30 дБ.

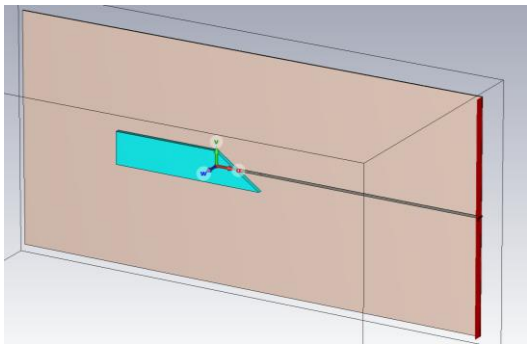


Рисунок 6. Нагрузка с поглощаюшим материалом

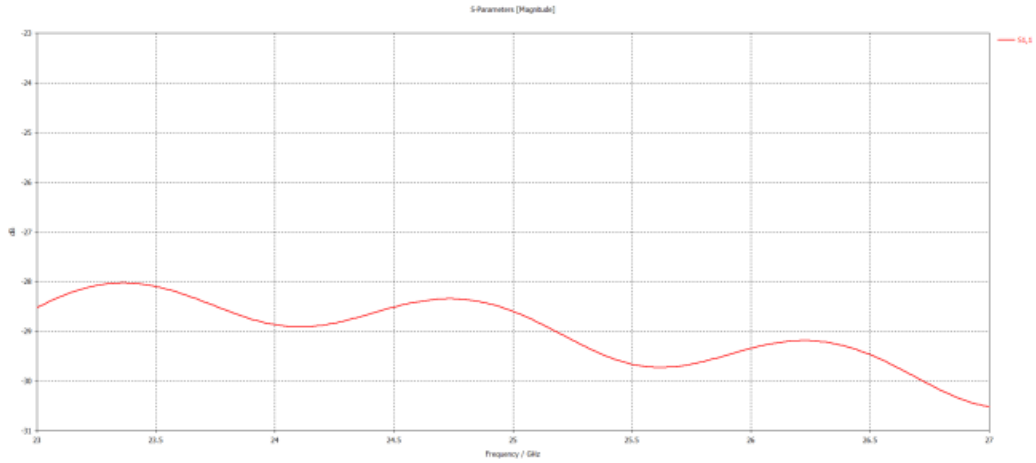


Рисунок 7. Зависимость коэффициента отражения от частоты для нагрузки с поглощающим материалом

Заключение

В статье рассмотрены существующие конструкции исполнения полосковых нагрузок на основе пленочнх резисторов. Описаны основные недостатки существующих конструкции. Приведены и реализованы в виде моделей конструкции нагрузок с поглощающим материалом. Показано, что за счет применения поглощающих материалов, возможно получить коэффициент отражения от частоты до – 30 дБ. За счет применение поглощающего материала увеличился рабочий диапазон частот и уровень отражения. За счет небольших габаритных размеров, полученные конструкции нагрузок в поглощающим материалом можно применять в различных СВЧ устройятсвах в качестве оконечных элементов для уменьшения отражений в линии передачах.

Список использованных источников:

[1] S. B. Conh. IEEE Trans. MTT. 17(10) (1969) 768.
[2] K. C. Gupta [и др.] Microstrip Lines and Slotlines. Artech House (1996).
[3] О.Г. Вендик [и др.] Журнал технической физики 67(9) (1997) 94 – 97.
[4] S.B. Klyuev [и др.] Journal of Physics: Conference Series 1348 (2019) 1-5.
[5] J.E.Ruyle [и др.] IEEE Transactions on Antennas and Propagation 61(3) (2013) 1407–1410.
[6] J.B. Knorr [и др.] IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-23 (1975) 541-548.
[7] G.-C. Liang [и др.] IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 37 (1989)1949-1957.
[8] В.И. Гвоздев [и др.] Объемные интегральные схемы СВЧ. Наука (1985).
[9] J.L. Zavadil. Slot transmission line. Monterey: Naval Postgraduate School (1971).
[10] P. Kostenetskiy [и др.] Proc. Global Smart Industry Conference (GloSIC). IEEE (2018) 1–7.

Структура и магнитные свойства наноструктурированных композитов на основе аморфных порошков FeNbBPCr

А. О. Ларин*, О. Ф. Минчукова, А. Л. Желудкевич, К. А. Павлович

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. Петруся Бровки, д. 19, 220072, г.Минск, Беларусь

* e-mail: *larin@physics.by*

Аннотация

Объектами исследования являются нанокомпозиты на основе порошоков FeNbBPCr с нанесенными наноразмерными пленками на основе оксида фосфора. Исследование проводилось с целью получения новых наноструктурированных композитов на основе аморфного порошка FeNbBPCr путем нанесения наноразмерных оксидных пленок на его частицы и исследование закономерностей изменения физических свойств новых материалов от технологических условий их синтеза. Разработан метод синтеза и получены нанокомпозиты на основе аморфных порошков FeNbBPCr. На поверхность частиц исходного порошка наносился изоляционный слой оксида фосфора. Изучена кристаллическая структура, морфология и химический состав, а также магнитные свойства в поле 0,86 Тл в широком диапазоне температур исходного порошка FeNbBPCr и нанокомпозитов на его основе. Синтезированные композиты являются магнитомягкими материалами с характеристиками, необходимыми для создания электротехнических компонентов.

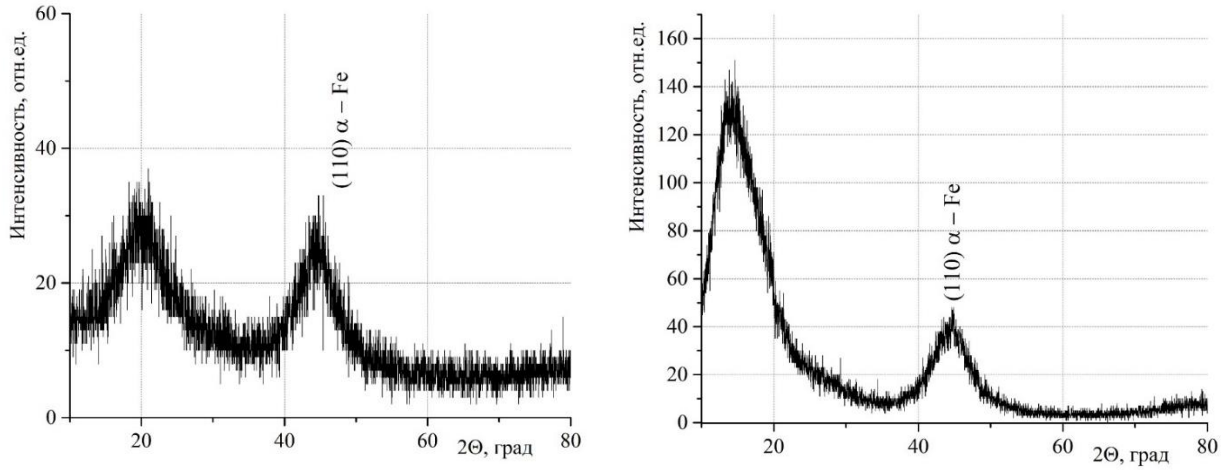
Ключевые слова: нанокомпозиты, аморфные порошки, изоляционные покрытия, магнитные свойства.

Введение

Электротехнические материалы на основе магнитомягких частиц с электроизоляционным покрытием активно разрабатываются во многих центрах. Эти материалы используются в высокочастотных устройствах, таких как вентильные электродвигатели и трансформаторы, для которых рабочая частота перемагничивания значительно превышает промышленную частоту [1]. С учетом этого, основные характеристики материалов, такие как магнитная проницаемость, магнитная индукция и потери на перемагничивание, должны быть не хуже, чем у традиционных металлических магнитных материалов [2]. Недавние исследования сосредоточены на нанокристаллическом порошке FeNbBPCr, с высоким магнитным потоком насыщения и низкой коэрцитивной силой [3, 4]. Однако для получения еще более эффективных изделий требуется улучшение характеристик аморфного порошка FeNbBPCr. Коммерческие композиционного материалы, такие как прошки Somaloy от компании Hoganas, уже предлагаются, но проблемы высоких потерь и стоимости остаются [5, 6]. В рамках исследования предложенный метод получения композиционного магнитомягкого материала [7] модифицирован для получения нанокомпозитов на основе аморфных порошков FeNbBPCr.

Экспериментальная часть

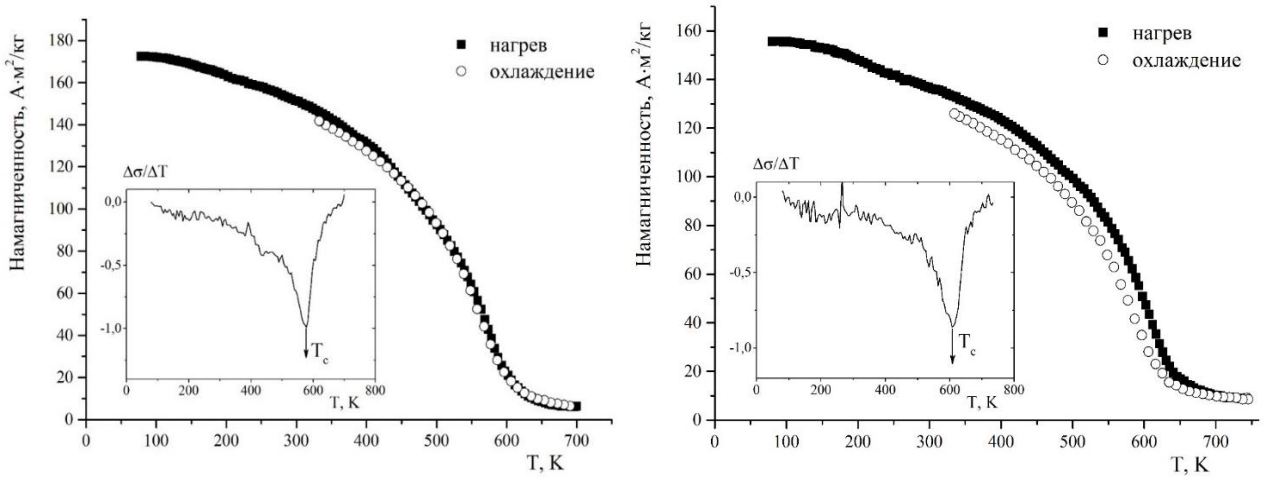
Изучение кристаллической структуры порошковых композиционных материалов выполнено в CuKα – излучении с помощью модифицированного дифрактометра ДРОН-3 М в диапазоне углов $20° \leq 2\theta \leq 80°$ при комнатной температуре. Шаг сканирования составлял не более 0,02 градуса, время экспозиции – не менее 5 секунд. Фиксация данных производилась автоматически. Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 1.



а) б)

Рисунок 1. Экспериментальные спектры рентгеновской дифракции а) аморфного порошка FeNbBPCr, б) нанокомпозита на основе аморфного порошка FeNbBPCr

Исследования намагниченности исходного аморфного порошка FeNbBPCr и нанокомпозита на его основе проведены в интервале температур 77 – 1100 K в магнитном поле 0,86 Тл пондеромоторным методом. На рисунке 2 представлены температурные зависимости удельной намагниченности исходного аморфного порошка FeNbBPCr и нанокомпозита на его основе. Магнитные характеристики исходного порошка FeNbBPCr и нанокомпозита на его основе указаны в таблице 1.



а) б)

Рисунок 2.Температурная зависимость удельной намагниченности а) аморфного порошка FeNbBPCr, б) нанокомпозита на основе аморфного порошка FeNbBPCr

Морфологию и химический состав исходного порошка исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на Hitachi SEM, Zeiss, результаты представлены в таблице 2.

Результаты и обсуждение

Установлено, что после нанесения покрытия на частицы исходного порошка FeNbBPCr интенсивность пиков в области малых и средних углов возросла. Для исходного порошка в области углов 40–50° наблюдалось наличие кристаллизации с присутствием α-Fe, и то же самое наблюдается в обработанном образце. Степень кристалличности для исходного

порошка FeNbBPCr оценочно составила 24%, а размер кристаллита – 1,65 нм. Степень кристалличности образца уменьшилась, и составляет 17%, а размер кристаллита оценочно равен 1,73 нм. Повышение аморфности образца может быть обусловлено нанесением изолирующих покрытий на частицы аморфного порошка FeNbBPCr.

Расчёт степени кристалличности проводился по формуле:

$$K = \frac{S_{кр}}{S_{кр}+S_{ам}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $S_{кр}$ – площадь кристаллических рефлексов, $S_{ам}$ – площадь аморфного гало.

Расчёт размера кристаллита проводился по формуле Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2)$$

где K – постоянная Шеррера (0,9), λ – длина волны рентгенновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол рентгеновской дифракции.

Исследования намагниченности исходного аморфного порошка FeNbBPCr и нанокомпозита на его основе показали, что при температуре жидкого азота величина удельной намагниченности исходного аморфного порошка составляет 172,5 А·м^2·кг$^{-1}$ (рис.4). Материал является ферромагнетиком, а температура Кюри, определенная по максимуму первой производной температурной зависимости намагниченности ($\Delta\sigma/\Delta T$), равна 578,1 К. Магнитный момент атома железа при температуре жидкого азота составляет 1,73μ_B. Из анализа температурных зависимостей нанокомпозита на основе FeNbBPCr установлено, что нанесение оксидных покрытий P_2O_5 приводит к снижению магнитного момента до 1,56μ_B и увеличению температуры Кюри до 608,2 К (рисунок 2, таблица 1). Снижение величины намагниченности может быть обусловлено нанесением изолирующих покрытий на частицы аморфного порошка FeNbBPCr.

Таблица 1. Магнитные характеристики исходного порошка FeNbBPCr и нанокомпозита на его основе

Магнитные характеристики	FeNbBPCr	Нанокомпозит на основе FeNbBPCr
Удельная намагниченность σ_{77} (А·м^2·кг$^{-1}$)	172,5	155,6
Магнитный момент μ	1,73	1,56
Температура Кюри (К)	578,1	608,2

Результаты морфологии и химического состава исходного порошка показали, что частицы порошка имеют сферическую форму, поэтому для дальнейшего синтеза магнитомягкого материала требуется вводить дополнительно связывающее вещество. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтверждена чистота химического состава аморфного порошка FeNbBPCr (таблица 2).

Таблица 2. Содержание химических элементов в исходном порошке

Хим. элемент	Вес %	Атом. %
B	0,38	0,74
P	3,69	6,51
Cr	1,08	1,13
Fe	91,41	89,58
Nb	3,45	2,03
Всего:	100,00	100,00

Заключение

Разработан метод для создания нанокомпозитов на основе аморфных порошков FeNbBPCr, включающий защиту от окисления, нанесение изоляционных покрытий и смазку. Повторение операции по изолированию частиц композита из газовой фазы при температуре 200 °C дает возможность получать различные по толщине покрытия в диапазоне от нанометров до микрометров.

Анализ структуры и сравнение с исходнам образцом нанокомпозита показали, что нанесение изоляционного слоя оксида фосфора приводит к уменьшению кристалличности от 24% до 17%, следовательно к увеличению аморфности нанокомпозита на основе порошка FeNbBPCr.

Исследования в магнитном поле 0,86 Тл показали, что аморфный порошок FeNbBPCr и его нанокомпозиты являются ферромагнетиками. Нанесение покрытий снижает удельную намагниченность при температуре жидкого азота с 175,5 А·м²/кг до 155,6 А·м²/кг, но увеличивает температуру Кюри с 578,1 К до 608,2 К.

Благодарность (финансирование) Работа поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № Т24М-033 от 02.05.2024 г.).

Список использованных источников:

[1] M. Bingyang [и др.] Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 492 (2019) 165651
[2] M.A. Grande [и др.] IEEE Transaction on Industry Applications. 54 (2018) 195–203
[3] A. Hajime [и др.] // AIP Advances. 9 (2019) 035027
[4] A. Hasegawa [и др.] // AIP Advances. 10 (2020) 015241
[5] G.A. Govor [и др.] Inorganic materials [Neorgan. Materialy]. 43 (2007) 805–807
[6] S. Lu [и др.] Journal of Non-Crystalline Solids. 616 (2023). 122440
[7] Г.А. Говор [и др.] Патент RU 2465669 C1. – 2012. – Опубл. 2012.10.27
[8] G.A. Govor [и др.] Inorganic Materials: Applied Research. 10 (2019) 387-390

Структура магнитоэлектрических нанокомпозитов (1-x)$Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ – (x)$NiFe_2O_4$

С. И. Латушко[1]*, Н. В.Терешко[1], М. В. Бушинский[1], Т. В. Латушко[2], Д. В. Карпинский[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул.П. Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный медицинский университет,
пр. Дзержинского, 83-15, 220083 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *latushkasi@physics.by*

Аннотация

Получены системы магнитоэлектрических нанокомпозитов (1-x)$Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ – (x)$NiFe_2O_4$ с x = 0, 0.1, 0.2, изучена их кристаллическая структура методом дифракционного рентгеновского анализа. Результаты указывают на то, что при увеличении объемной доли феррита никеля происходит стабилизация орторомбической фазы с неполярным типом дипольного упорядочения, структура описывается пространственной группой *Pnma*, при этом происходит уменьшение степени ромбоэдрических искажений элементарной ячейки перовскита.

Ключевые слова: магнитоэлектрические композиты, сегнетоэлектрики, магнитные материалы, мультиферроики.

Введение

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка и получение магнитоэлектрических материалов в виде однофазных и композитных материалов, так как такие материалы востребованы при производстве различных электротехнических устройств – актуаторов, датчиков внешних воздействий (механическое напряжение, электрическое и магнитное поле) и др.

Известно, что магнитоэлектрическое взаимодействие наблюдается в так называемых мультиферроиках – материалах, обладающих несколькими типами «ферро» упорядочения, а именно ферромагнетизм, сегнетоэлектричество, ферроэластичность. Примерами таких материалов могут служить однофазные мультиферроики - $BiFeO_3$, $RMnO_3$ [1, 2], где R – редкоземельный элемент, однако такие материалы характеризуются малой величиной магнитоэлектрического взаимодействия; при этом магнитоэлектрический эффект быстро ослабевает при повышении температуры. Величина магнитоэлектрического сигнала присущего однофазным материалам может быть увеличена путем синтеза композитов, в качестве компонент которых используется эффективные электро- и магнитострикционными материалы.

Анализ полученных данных о композитных магнитоэлектриках указывает на перспективность поиска новых материалов со структурой 0-3 (магнитные включения в сегнетоэлектрической матрице), что обусловлено ограничениями в применении слоистых магнитоэлектриков (структура 2-2) для ряда приложений, несмотря на максимальную величину магнитоэлектрического взаимодействия в последних.

Экспериментальная часть

Синтез поликристаллических образцов (1-x)$Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ – (x)$NiFe_2O_4$ с x = 0, 0.1, 0.2, проводился методом двухступенчатого твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовались простые оксиды Bi_2O_3, Sm_2O_3, Fe_2O_3, NiO. Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, смешивалась в течение 30 минут в планетарной мельнице RETSCH. Температура синтеза 900 °C, после синтеза образцы закаливались при комнатной температуре.

Содержание кислорода в составах определялось методом термогравиметрического анализа путем определения потери массы при восстановлении до простых оксидов. В результате исследования было установлено, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому составу и соответствует заявленным химическим формулам.

Рентгеноструктурные данные были получены на дифрактометрах ДРОН-3 (ДРОН-3 М) и Адани PowDix 600 с использованием Cu-K_α излучения при комнатной температуре, для отсечения K_β компоненты излучения использовался графитовый монохроматор. Шаг сканирования составлял 0.02-0.03 градуса, время экспозиции – 5-6 секунд. Фиксация данных производилась автоматически. Исследования кристаллической структуры проводились методом полнопрофильного анализа Ритвельда рентгеноструктурных данных.

Результаты и обсуждение

Оценка фазовой чистоты композитов на основании данных рентгеноструктурной дифракции подтвердило отсутствие примесных фаз с точностью до стандартной погрешности метода (~3 %). Отсутствие примесных фаз подтверждено для всех исследуемых составов. Анализ рентгенограмм составов систем (1-x)$Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ – (x)$NiFe_2O_4$ указывает на формирование композитов согласно предложенным химическим формулам.

Дифракционные данные находятся в соответствии с моделью формирования композита, при которой кристаллиты составов обладают неоднородным распределением фаз композита по типу ядро-оболочка. При таком пространственном распределении компонент композита внутренняя часть кристаллитов характеризуется фазой с преобладанием феррита висмута со структурой перовскита; внешняя часть кристаллитов характеризуется формированием структуры типа шпинели с преобладанием ионов железа и никеля.

Анализ рентгенограмм указывает на то, что при увеличении концентрации магнитострикционной компоненты композитов (фазы со структурой шпинели) в фазе перовскита также происходят структурные изменения, характерные для твердых растворов $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$. В системе композитов (1-x)$Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ – (x)$NiFe_2O_4$ (рисунок 1) при увеличении объемной доли феррита никеля в компоненте $Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ происходит стабилизация орторомбической фазы, с неполярным типом дипольного упорядочения, структура компоненты описывается пространственной группой *Pnma*, при этом происходит уменьшение степени ромбоэдрических искажений элементарной ячейки перовскита. Дифракционные данные свидетельствуют о постепенном увеличении содержания орторомбической структуры в фазе перовскита, при этом объем элементарной ячейки фазы со структурой перовскита уменьшается при увеличении концентрации редкоземельных ионов.

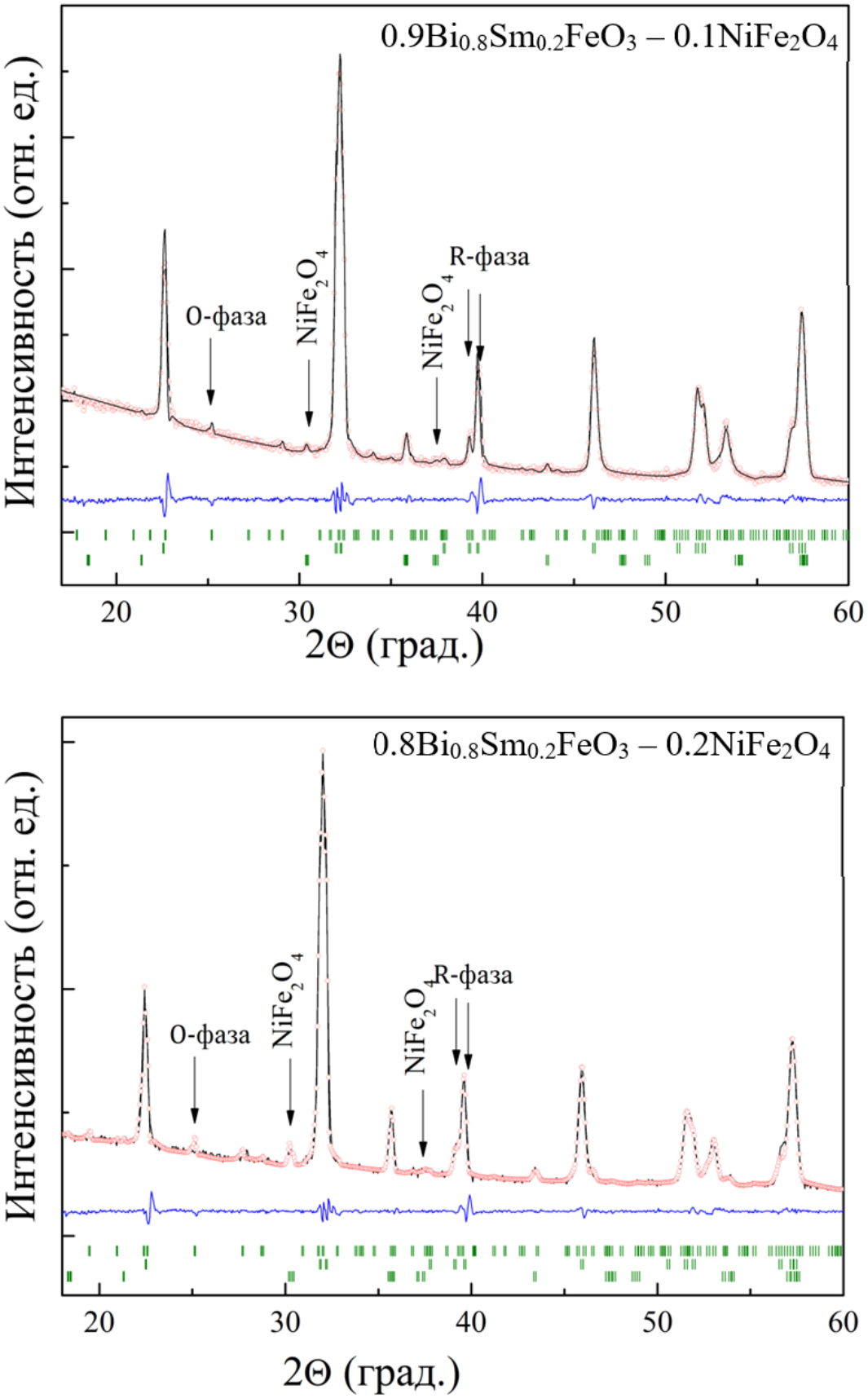


Рисунок 1. Уточненные спектры рентгеновской дифракции составов (1-x)$Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ – (x)$NiFe_2O_4$ (x = 0.1 - верхний рисунок, x = 0.2 - нижний. На спектрах можно выделить рефлексы, характерные для фазы перовскита с различным типом искажения элементарной ячейки, а также фазы со структурой шпинели

Рентгеновские дифрактограммы, полученные для композитов $(1-x)Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3 – (x)NiFe_2O_4$ предполагают формирование двух отдельных структурных фаз. При увеличении доли компоненты со структурой шпинели происходит изменение структурных искажений фазы перовскита. В частности усиливаются искажения, характерные для неполярного дипольного смещения ионов в элементарной ячейке, таким образом, в перовскитной фазе смещается баланс сосуществующих фаз в сторону неполярной орторомбической фазы, описываемой пространственной группой *Pnma*, при этом происходит уменьшение степени ромбоэдрических искажений элементарной ячейки перовскита.

Заключение

Установлено, что в системе композитов $(1-x)Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3 – (x)NiFe_2O_4$ при увеличении объемной доли феррита никеля происходит стабилизация орторомбической фазы с неполярным типом дипольного упорядочения, структура описывается пространственной группой *Pnma*, при этом происходит уменьшение степени ромбоэдрических искажений элементарной ячейки перовскита.

Благодарность (финансирование)

Работа поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № Ф24В-004).

Список использованных источников:

[1] D.V. Karpinsky [и др.] Materials 14(19) (2021) 5805.
[2] M.V. Silibin [и др.] Mod. Electron. Mater. 9(2) (2023) 39-44.

Структурное состояние и морфология композитов $BiFeO_3$-$PbTiO_3$

Д. В. Карпинский[1], С. И. Латушко[1]*, С. А. Гурецкий[1], Т. В. Латушко[2]

[1]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д.19, 220072 г.Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный медицинский университет, пр. Дзержинского, 83-15, 220083 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *latushkasi@physics.by*

Аннотация

Получены композиты (1-x)$BiFeO_3$–(x)$PbTiO_3$ с x = 0.1 – 0.4 и изучена их кристаллическая структура методом дифракционного рентгеновского анализа. Результаты указывают на то, что композиты (1-x)$BiFeO_3$–(x)$PbTiO_3$ характеризуются однородной структурой перовскита, в диапазоне концентраций $0.15 \leq x \leq 0.30$ наблюдается фазовый переход из ромбоэдрической структуры в структуру с тетрагональным типом искажений элементарной ячейки. Увеличение концентрации ионов свинца и титана приводит к снятию ромбоэдрических искажений элементарной ячейки, при этом уменьшается объем решетки, что обусловлено разностью ионных радиусов ионов Bi и Pb.

Ключевые слова: композиты, титанат свинца, структурные фазовые переходы, морфотропная фазовая граница.

Введение

С момента разработки цирконат-титанат свинца (ЦТС, англ. PZT, химическая формула - $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) – основного пьезоэлектрического материала электронной промышленности прошло около 70-ти лет, однако активно разрабатываемые в последние десятилетия новые пьезоэлектрические материалы так и не смогли заменить его в полной мере. Следует отметить, что высокие параметры пьезо- и диэлектрических свойств электрокерамики на основе PZT обусловлены химическим составом твердых растворов, который соответствует морфотропной фазовой границе (МФГ) между тетрагональной и ромбоэдрической фазами [1, 2]. Известно, что составы в области морфотропных фазовых границ проявляют аномально высокие параметры диэлектрических и пьезоэлектрических свойств в результате повышенной поляризуемости, возникающей в результате тесной взаимосвязи между двумя эквивалентными энергетическими состояниями, что способствует переориентации поляризации в сегнетоэлектрических доменах. Анализ химического состава сложных оксидных систем указывает на наличие альтернативных твердых растворов с химическими составами вблизи МФГ, а именно систем перовскитов с общей формулой $Pb(B_1B_2)O_3$, где $B_1 = Mg^{+2}$, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Sc^{+3}, $B_2 = Nb^{+5}$, Ta^{+5}, W^{+6}. Достичь еще более высоких показателей пьезо- и диэлектрических свойств можно химическим замещением, при котором температура Кюри становится близка к комнатной температуре, однако при этом значительно увеличивается термозависимость функциональных параметров, уменьшается стабильность поляризации. Анализ литературных источников позволяет сделать вывод о том, что структурный параметр Гольдшмидта (коэффициент толерантности, *t*) является важным критерием оценки стабильности не только перовскитной структуры, но и устойчивости структурного состояния твердых растворов в области МФГ [1]. Известно, что перовскитные системы $Bi(Sc,In,Yb)O_3$-$PbTiO_3$ будут характеризоваться параметром Гольдшмидта менее единицы, иметь метастабильное структурное состояние в области МФГ и обладать температурами перехода в неполярное структурное состояние выше температуры Кюри для исходного PZT (Tc = 386 °C) [3,4]. Так, система (1-x)$BiScO_3$–(x)$PbTiO_3$ характеризуется

морфотропной фазовой границей «тетрагонал-ромбоэдр» при $x \sim 0.64$. В системе (1-x)$BiInO_3$–(x)$PbTiO_3$ составы в области МФГ ($x \sim 0.7$) характеризуются температурами перехода в неполярное структурное состояние $T_c \geq 570$ °C.

Экспериментальная часть

Система твердых растворов (1-x)$BiFeO_3$–(x)$PbTiO_3$ с x = 0.1 – 0.4 была получена методом твердофазных реакций. Для получения твердых растворов (1-x)$BiFeO_3$–(x)$PbTiO_3$ с x = 0.1 – 0.4 использовались простые оксиды Bi_2O_3, Fe_2O_3, PbO и TiO_2. Реагенты были смешаны в стехиометрических количествах в агатовой ступке путем измельчения в течение 1 часа в среде ацетона, спрессованы в цилиндрической формы таблетки под давлением 5 т/см^2 с последующим помещением в печь при 800 °C в течение 2 часов на платиновой пластине. Далее образцы были повторно измельчены и смешаны с несколькими мл. водного поливинилового спирта (ПВА) с концентрацией 6 %, а затем повторно спрессованы в таблетки диаметром 10 мм с приложением давления 6 т/см^2. Затем таблетки выдерживали при температуре 600 °C в течение 1 ч для выжигания связующего ПВА. После чего таблетки синтезировали при температуре ≥ 1000 °C в зависимости от концентрации *x*. Исследования составов методом дифракции рентгеновского излучения проводились при помощи дифрактометра Adani PowDiX 600 с использованием Cu-Kα излучения. Анализ дифракционных данных проводился методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного комплекса FullProf.

Результаты и обсуждение

Оценка фазовой чистоты твердых растворов на основании данных рентгеноструктурной дифракции подтвердило отсутствие примесных фаз с точностью до стандартной погрешности метода (~3 %). Отсутствие примесных фаз подтверждено для всех исследуемых составов независимо от схемы химического замещения, используемой на этапах синтеза Bi-содержащей пьезоэлектрической керамики со структурой перовскита (рисунок 1).

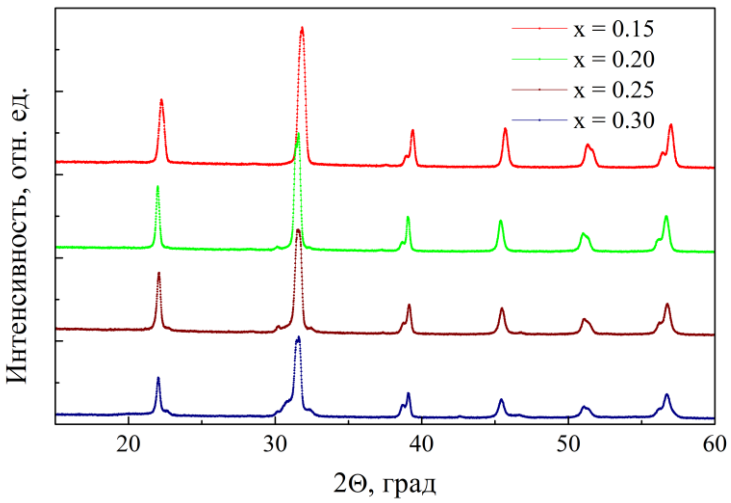


Рисунок 1. Спектры рентгеновской дифракции составов (1-x)$BiFeO_3$–(x)$PbTiO_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$)

Составы (1-x)$BiFeO_3$–(x)$PbTiO_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$) характеризуются структурным переходом из фазы с ромбоэдрическим типом искажения элементарной ячейки в фазу с тетрагональным типом искажений элементарной ячейки. Анализ дифракционных спектров позволил установить, что увеличение концентрации ионов свинца и титана приводит к снятию ромбоэдрических искажений элементарной ячейки, при этом уменьшается объем решетки, что обусловлено разностью ионных радиусов ионов Bi и Pb. Указанный структурный фазовый переход сопровождается переходом из состояния с дальним сегнетоэлектрическим порядком

в состояние с ближним порядном полярно-активной фазы, т.н. релаксорное состояние, так как ромбоэдрическая фаза является полярно активной, ввиду характера смещения ионов в A- и B-подрешетках перовскита.

На рисунке 2 представлена уточненная дифрактограмма однофазного состава $(1-x)BiFeO_3–(x)PbTiO_3$ с x = 0.25. Увеличение концентрации $PbTiO_3$ приводит к уменьшению ромбоэдрических искажений, структура составов с содержанием ионов свинца и титана от 20 до 30 мол. % успешно описывается в модели, предполагающей сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз. Химическое замещение приводит к постепенному уменьшению ромбоэдрических искажений, о чем можно судить по эволюции рефлексов, характерных для ромбоэдрических искажений.

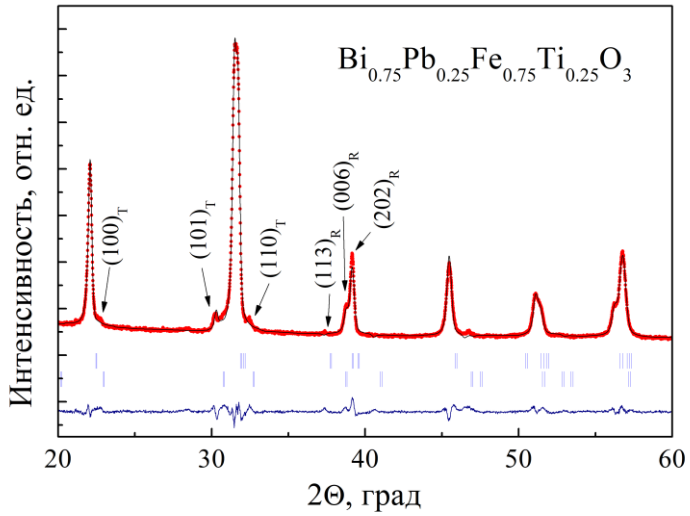


Рисунок 2. Уточненный спектр рентгеновской дифракции состава $Bi_{0.75}Pb_{0.25}Fe_{0.75}Ti_{0.25}O_3$

Заключение

Композиты $(1-x)BiFeO_3–(x)PbTiO_3$ характеризуются однородной структурой перовскита, в диапазоне концентраций $0.15 \leq x \leq 0.30$ наблюдается фазовый переход из ромбоэдрической структуры в структуру с тетрагональным типом искажений элементарной ячейки. Увеличение концентрации ионов свинца и титана приводит к снятию ромбоэдрических искажений элементарной ячейки, при этом уменьшается объем решетки, что обусловлено разностью ионных радиусов ионов Bi и Pb.

Благодарность (финансирование)

Работа поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № Ф24КИТГ-007).

Список использованных источников:

[1] R.E. Eitel [и др.] Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5999.
[2] S. Yasuyoshi [и др.] Nature 432 (7013) (2004) 84.
[3] S. Alp [и др.] J. Appl. Phys. 106(1) (2009) 014102.
[4] R. Duan [и др.] J. Mater. Res. 19(7) (2004) 2185.

СВЧ-свойства керамик $BaO\text{-}Sm_2O_3\text{-}4TiO_4$

А. К. Летко[1]*, Г. К. Савчук[2], В. В. Михайлов[1]

[1]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072 г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь*
[2]*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013 г. Минск, Республика Беларусь*

*e-mail: *letko@physics.by*

Аннотация

Представлены результаты исследований диэлектрических свойств микроволновой керамики $BaSm_2Ti_4O_{12}$. Показано, что оптимальные микроволновые свойства имеют керамики, температуры спекания которых 1360-1380 ºС. Изучены возможные механизмы поляризации.

Ключевые слова: керамика, микроструктура, $BaO\text{-}Sm_2O_3\text{-}4TiO_4$, резонансная частота, СВЧ свойства.

Введение

Система $BaO\text{-}Sm_2O_3\text{-}4TiO_4$ (BSmT) представляет до настоящего времени научный интерес, поскольку диэлектрические свойства керамик на её основе могут быть использованы для изготовления диэлектрических резонаторов для низкопрофильных квадратных антенн с большой полосой пропускания [1], а также для термисторов [2].

Однофазная керамика состава $BaSm_2Ti_4O_{12}$ спекается при 1380-1400ºС, что приводит к большим энергозатратам при ее получении. Для снижения температур спекания предпринимались различные методы [3-6]. В [3, 4] авторы сначала синтезировали соединение $BaTi_4O_9$, затем на стадии спекания вводили добавку Sm_2O_3. Керамика $BaSm_2Ti_4O_{12}$ была получена при спекании при 1200ºС [3, 4] и продолжительности спекания 6 ч. Однако, с введением добавки Sm_2O_3 величина диэлектрической проницаемости ε уменьшается и находится в пределах 36,65-39,8 (при температурах спекания 1325-1400ºС у керамики $BaSm_2Ti_4O_{12}$ ε порядка 65-80 [5]). Также наблюдаются снижения добротности ($Q\times f$) с 28000 до 19000 и температурного коэффициента частоты τ_f с (+20,2 до +10,1)·10^{-6} 1/°С.

Использование прекурсора полиакриламида для синтеза СВЧ-диэлектрической керамики $BaSm_2Ti_4O_{12}$ позволило авторам [6] получить однофазный керамический порошок $BaSm_2Ti_4O_{12}$ при температуре спекания 1250°С (время спекания 2 часа). При этом значение диэлектрической проницаемости составляло 77, добротности ($Q\times f$) более 11000.

Целью данной работы являлось получение керамик на основе системы $BaO\text{-}Sm_2O_3\text{-}4TiO_2$ с высокими диэлектрическими параметрами и исследование частотных зависимостей диэлектрической проницаемости в рабочем диапазоне температур.

Экспериментальная часть

Для синтеза керамических образцов на основе системы $BaO\text{-}Sm_2O_3\text{-}4TiO_2$ в качестве исходных реактивов использовались $BaCO_3$, Sm_2O_3, TiO_2, которые были взяты в соответствии со стехиометрической формулой. Синтез соединения $BaSm_2Ti_4O_{12}$ (BSmT) производился при температурах 1000ºС в течении 2 часов.

После синтеза порошки $BaSm_2Ti_4O_{12}$ подвергались длительному помолу в среде изопропилового спирта, далее из высушенных порошков прессовались таблетки диаметром 8 мм при давлении P = 100 МПа. Спекание осуществлялось при температурах (1200-1380)ºС в течение 2-6 часов по обычной керамической технологии [7].

Фазовый состав получаемых образцов после процессов синтеза и спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа, который производился в CuK_α монохроматическом излучении в диапазоне углов 20º-60º (рис. 1).

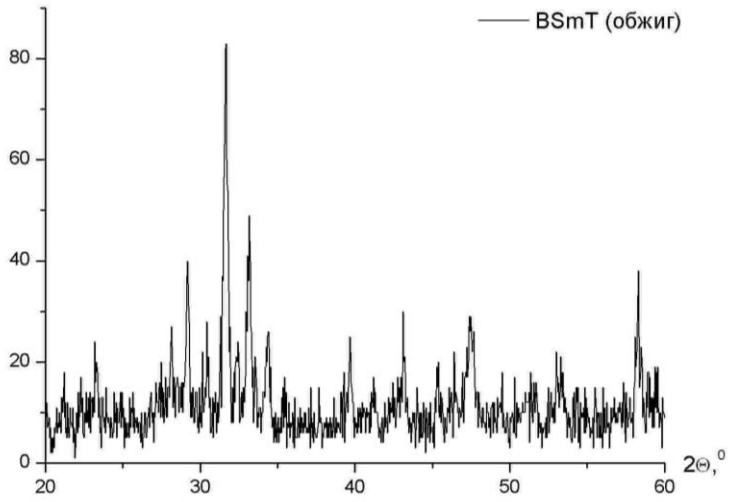


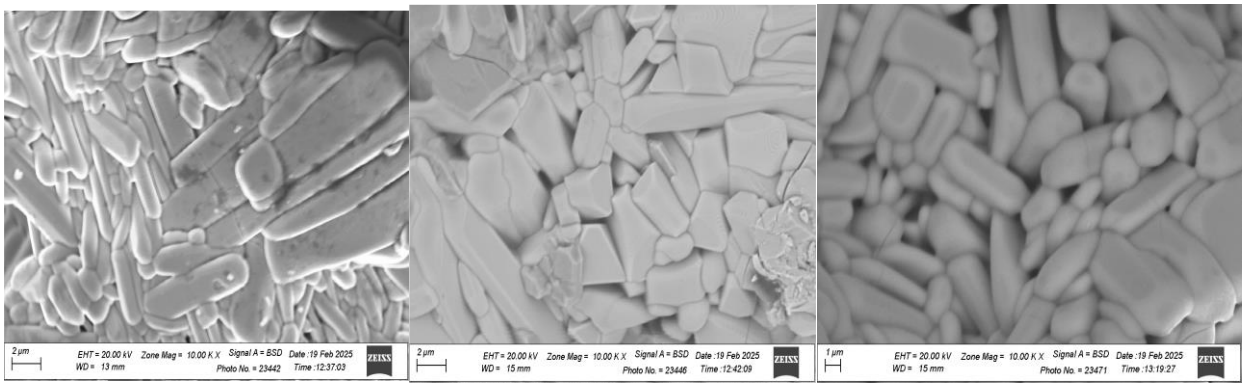
Рисунок 1. Рентгенограмма однофазного керамического образца BSmT ($T_{спек}$= 1360 ºC)

Диэлектрические измерения керамических образцов производились на частотах 1кГц и 1 МГц с помощью моста Е7-8. Частотные измерения мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости осуществлялись с помощью анализатора Е5071С фирмы Agilent Technologies [8].

Результаты и обсуждение

Однофазная керамика состава $BaSm_2Ti_4O_{12}$ (рис. 1), используемая для исследований была получена в лаборатории электронной керамики НПЦ по материаловедению НАН Беларуси при температурах 1360 - 1380ºC и длительности спекания 1-4 ч (рис. 2). Керамические образцы имеют ромбическую кристаллическую решётку с параметрами кристаллической решетки: a = 22,286 Å, b = 12,150 Å, c = 3,837 Å

Микроструктура полученных образцов BSmT (рис. 2) представляет собой совокупность пластинчатых зерен правильной формы, размеры которых варьируются в зависимости от температур спекания от 1-8 мкм (1360ºC) до 1-4 мкм (1380ºC).



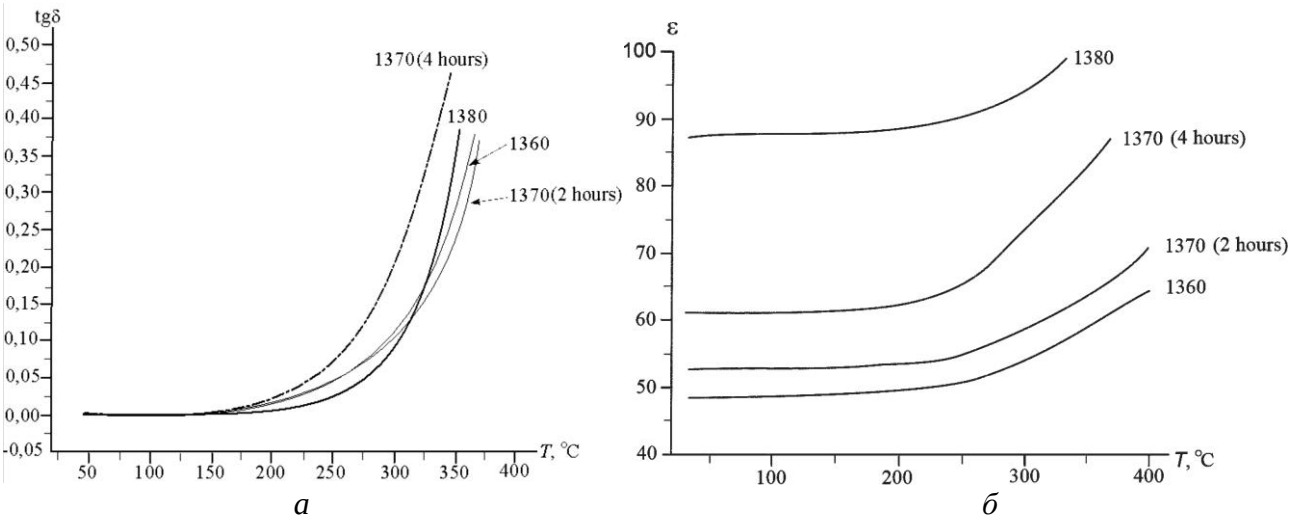
а *б* *в*

Рисунок 2. Микроструктура керамик состава $BaSm_2Ti_4O_{12}$ при увеличении 10000 в зависимости от температур спекания: *а* – 1360ºC; *б* – 1370ºC (время спекания 2 ч); *в* – 1380ºC

Результаты исследования диэлектрических параметров в зависимости от условий получения (табл. 1, рис. 3) показали, что наиболее высокими диэлектрическими свойствами обладают керамики, полученные при температуре спекания 1380°С.

Таблица 1. Диэлектрические параметров керамик BSmT в зависимости от условий получения

№ п/п	Состав	$T_{спек}$, °С время спекания, ч	1кГц		1МГц	
			ε	tgδ	ε	tgδ
1	BSmT	1360 - 2ч	47,80	0,013	32,05	0,009
2	BSmT	1370 - 2ч	53,50	0,022	34,30	0,009
3	BSmT	1370 - 4ч	61,70	0,03	44,00	0,0065
4	BSmT	1380 - 1ч	86,89	0,03	65,30	0,005



а *б*

Рисунок 3. Вид температурных зависимостей: *а* – диэлектрической проницаемости *ε*; *б* – тангенса диэлектрических потерь *tg δ*

При росте частоты от 1 кГц до 1 МГц (табл. 1) происходит снижение значений диэлектрической проницаемости, что указывает на релаксационный характер дисперсии диэлектрической проницаемости.

Изучение диэлектрических свойств (рис. 3) и результаты измерений СВЧ параметров в диапазоне рабочих для устройств на их основе температур (30-80)°С (табл. 2) показали высокую температурную стабильность диэлектрической проницаемости вблизи резонансной частоты. В пределах одной и той же температуры спекания изменения значений диэлектрической проницаемости незначительные и составляют 1-1,5% (табл. 2). В тоже время добротность материала вблизи резонансных частот существенно зависит от рабочего диапазона температур. При температурах выше 40°С наблюдается снижение добротность на 22-30%.

Возможные механизмы поляризации в полученных керамиках определялись путем исследования частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (рис. 4).

Действительная часть диэлектрической проницаемости (ε_r') является мерой энергии внешнего электрического поля, запасенной в материале. В диапазоне частот 100-900 МГц ε_r' монотонно растет (рис.4, *а*) для всех измеренных температур. Такой характер изменения ε_r' с частотой свидетельствует о резонансном характере дисперсии диэлектрической проницаемости в полученной керамике. На микроскопическом уровне несколько диэлектрических механизмов могут вносить вклад в поведение диэлектрика. Такой характер изменения соответствует дипольной и миграционной поляризациям, которые, как правило, и

проявляются на сверхвысоких частотах. Атомарные и электронные механизмы поляризации относительно слабые и обычно не зависят от частоты в СВЧ диапазоне.

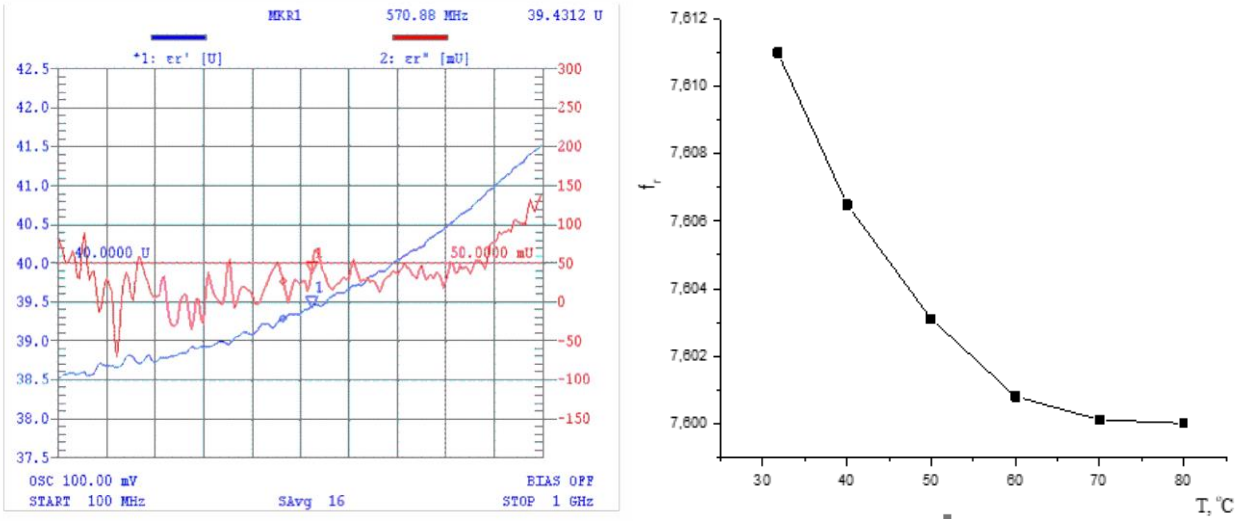
Таблица 2. Значения СВЧ параметров керамических BST образцов вблизи резонансных частот в зависимости от условий получения

	Размеры		Волновод			
$T_{спек}$, °C	t, мм	Ø, мм	T, °C	f_r, ГГц	Qxf_r,	ε
1360-2ч	3,066	8,139	32,5	7,4009	5375	33,698
			40	7,4002	5195	33,705
			50	7,3967	2973	33,736
			60	7,3934	2573	33,767
			70	7,3908	3415	33,790
			80	7,3899	3761	33,799
1370-2ч	1,922	7,931	32	8,4054	438	36,920
			40	8,4011	775	36,958
			50	8,4004	759	36,964
			60	8,9800	500	32,346
			70	8,3950	335	37,012
			80	8,3940	338	37,020
1370-4ч	1,793	7,482	31,8	7,6110	691	50,975
			40	7,6065	359	51,035
			50	7,6031	555	51,081
			60	7,6008	876	51,112
			70	7,6001	903	51,121
			80	7,6000	883	51,123
1380-1ч	2,056	7,125	32	6,7503	1037	63,136
			40	6,7497	880	63,147
			50	6,7490	683	63,160
			60	6,7454	365	63,228
			70	6,7437	348	63,260
			80	6,7436	351	63,262

Температурные измерения показали, что с ростом температуры нагревания керамик уменьшается время релаксации диполей, следовательно, увеличивается их подвижность, что приводит к росту значения диэлектрической проницаемости (рис. 3).

Мнимая часть диэлектрической проницаемости (ε_r'') (рис. 4, *а*) называется коэффициентом потерь и характеризует потери энергии или то, как сильно материал поглощает энергию внешнего электрического поля. Рост мнимой части диэлектрической проницаемости происходит по мере приближения к резонансной частоте. Высокочастотный максимум может быть связанным с дипольной поляризацией.

Изучения поведения резонансной частоты от температуры f_r (рис. 4, *б*) показало ее высокую температурную стабильность. Изменения резонансной частоты в зависимости от значений рабочих температур составляет тысячные доли (рис. 4, *б*), что подтверждает высокую термостабильность полученных керамических образцов.



а *б*

Рисунок 4. Частотная зависимость (от 100 МГц до 1 ГГц) действительной ε_r' и мнимой ε_r'' частей диэлектрической проницаемости (*а*); температурная зависимость резонансной частоты f_r (*б*)

Заключение

В результате исследований были получены однофазные керамические образцы состава $BaSm_2Ti_4O_{12}$, которые обладают термостабильными СВЧ параметрами. Резонансные частоты полученных материалов лежат в интервале от 6,7 до 8,9 ГГц. Проведенные диэлектрические измерения показали, что малые диэлектрические потери и наиболее высокие значения диэлектрической проницаемости ($\varepsilon \geq 85$) имеют образцы, полученные при $T_{спек}$ =1380°С. Все образцы обладают повышенной термостабильностью резонансной частоты в рабочем интервале температур 20-80°С. Полученный набор СВЧ параметров позволит использовать изученную керамику $BaSm_2Ti_4O_{12}$ в различных областях СВЧ техники.

Список использованных источников

[1] Yang Cheng-Fu. Japanese J. of Applied Physics. (2000) 1430-1434.
[2] Wu Ruifeng [и др.] Materals Letters. 304. (2021) 130683-130685.
[3] Xianli Huang [и др.] J. of the Ceramic Society of Japan. 121/10. (2013) 880-883.
[4] Hoon Cho Kyung [и др.] J. of the European Ceramic Society. 27/2-3. (2007) 1053-1058.
[5] Ping-Shou Cheng [и др.] Ceramics International. 26. (2020) 877-881.
[6] Xianli Cuang [и др.] Engineering Materials. 336-338. (2007) 252-254.
[7] А. И. Акимов, Г. К. Савчук. Керамические материалы (диэлектрические, пьезо-электрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Изд. центр БГУ (2012) 256.
[8] Agilent Technologies. Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials. 5989-2589EN. Application Notes (2013) 32.

Магнитные и магнитотранспортные свойства редкоземельных кобальтитов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ ($0<x\leq0.4$)

О. С. Мантыцкая[1*], Н. В. Терешко[1], М. В. Бушинский[1], А. В. Никитин[1], А. Н. Чобот[1], О. В. Игнатенко[1], С. Н.Пастушонок[2], Е. А. Клевцова[3]

[1] *Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2] *Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь», пр. Независимости, 220, 220057 г. Минск, Беларусь*
[3] *Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 6, 141980 г. Дубна, Россия*

* e-mail: *mantytskaja@physics.by*

Аннотация

Получены однофазные образцы редкоземельных кобальтитов со структурой перовскита $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ ($0<x\leq0.4$). Твердые растворы с $0<x\leq0.2$ характеризуются полупроводниковым типом проводимости с отрицательным магнитосопротивлением при гелиевых температурах. С увеличением содержания ионов Nd^{3+} наблюдается смена характера зависимости электросопротивления от смешанной при x=0.3 до чисто металлического типа проводимости при x=0.4. Синтез под высоким давлением приводит к выраженным изменениям магнитных свойств кобальтитов $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$, что объясняется увеличением содержания кислорода в образцах, приводящем к увеличению концентрации ионов Co^{4+}. Механизм, лежащий в основе роста ферромагнитного состояния, может включать как прямое образование положительных обменных взаимодействий Co^{4+}-O-Co^{3+}, так и/или образование суперпарамагнитных кластеров ниже температуры магнитного упорядочения.

Ключевые слова: перовскиты, кобальтиты, кристаллическая структура, электросопротивление, магнитосопротивление.

Введение

Редкоземельные кобальты с перовскитоподобной структурой представляют большой исследовательский интерес, учитывая перспективные технологические приложения и ряд физических явлений, которые они демонстрируют [1, 2]. Они являются перспективными материалами для использования в качестве твердотельных блоков питания, кислородных мембран, мембранных реакторов для окисления углеводородов, термоэлектрических, газовых датчиков и датчиков магнитного поля. Среди оксидов переходных металлов кобальтиты единственные имеют ярко выраженные изменения спинового состояния, магнитных, электрических и транспортных свойств, вызывающих гигантское магнитосопротивление [3], переход изолятор–металл [4], кроссовер спиновых состояний [5], необычные типы магнитного упорядочения, и др. [6].

Экспериментальная часть

Поликристаллические образцы редкоземельных оксидов кобальта $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ ($0<x\leq0.4$) были получены методом твердофазных реакций по стандартной керамической технологии на воздухе из оксидов чистоты не менее 99.99 %, при температуре 1150-1250 ºС в течение 10 часов. Кроме того, образец $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$ был получен с помощью техники высоких давлений: давление – 4 ГПа, температура –1150°С, время – 5 мин.

Рентгенографические исследования твердых растворов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ были проведены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$-излучения. Расчет параметров элементарной ячейки проводились по методу Ритвельда с применением программного пакета FullProf Suite.

Исследования магнитных и магнитотранспортных свойств были выполнены на вибрационном магнитометре компании «Cryogenic Ltd» (Великобритания) в температурном интервале от 2 К до 320 К и в магнитных полях до 14 Тл. Электропроводность измерялась стандартным четырехконтактным методом.

Результаты и обсуждение

Методом рентгенофазового анализа установлено, что исследуемые образцы редкоземельных кобальтитов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$, во всем интервале концентраций ($0<x\leq0.4$) кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются при комнатной температуре тетрагональной (пространственная группа I4/mmm) элементарной ячейкой $2a_p x 2a_p x 4a_p$.

Рентгеноструктурные исследования образцов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$, ($0<x\leq0.4$), полученных твердофазным синтезом на воздухе, показали, что с ростом концентрации ионов Sr^{2+} наблюдается рост объёма элементарной ячейки, что связано с размерным эффектом. Замещение ионов неодима (r_{Nd}^{3+}=1.27 А) большими по размеру ионами стронция (r_{Sr}^{2+}=1.44 Å), приводит к постепенному увеличению длины связи Co-O и, как следствие, к увеличению параметров элементарной ячейки.

Полевые зависимости намагниченности образцов твердых растворов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ (x=0.1–0.4) и $Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-d}$ приведены на рисунке 1.

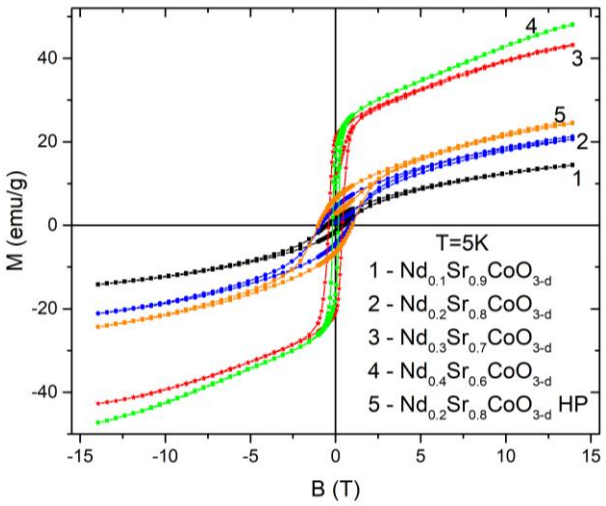


Рисунок 1. Полевые зависимости намагниченности образцов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ при температуре 5К. HP- образц $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$, синтезируемый под высоким давлением

Рост концентрации ионов неодима в образцах серии $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ (x=0.1–0.4), полученных твердофазным синтезом на воздухе, ведет к увеличению значения намагниченности от 14 emu/g для x=0.1 до 48 emu/g для x=0.4 при 14 Тл, при этом насыщение не достигается в поле 14 Тл. Температура магнитного упорядочения с ростом концентрации стронция уменьшается. Для образца с x=0.4 она составляет 200 К, для x=0.3 – 175 К, для x=0.3 она размыта по температуре и составляет примерно 150 К. Образец $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$, полученный в условиях высоких давлений, имеет намагниченность выше, чем такой же образец, полученный по обычной технологии. Температурные зависимости намагниченности образцов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ (x=0.1–0.4) и $Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-d}$ (высокое давление HP и твердофазный

синтез), полученные при нагреве после охлаждения в поле (FC) и после охлаждения без поля (ZFC) показаны на рисунке 2.

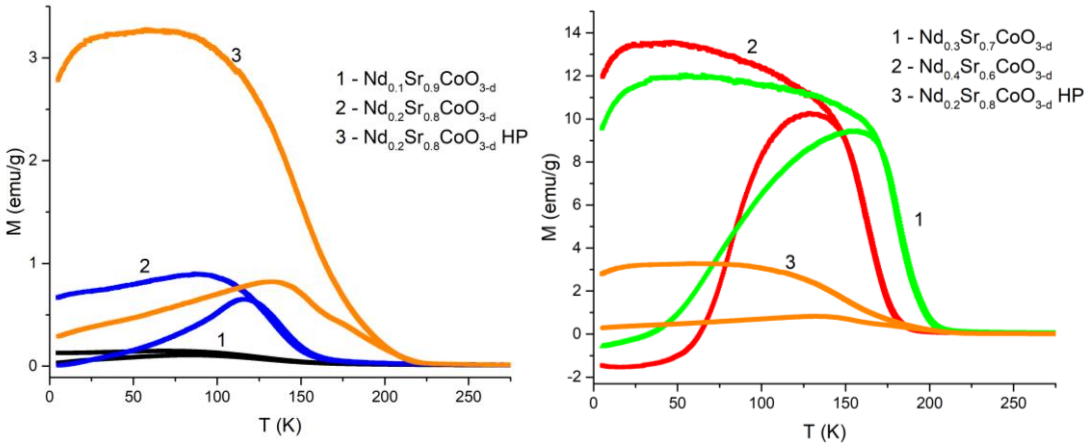


Рисунок 2. Температурные зависимости намагниченности образцов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$, измеренные в поле 0.02 Тл. HP – образец $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$, полученный под высоким давлением

Для образца $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$ HP температура магнитного упорядочения в поле 0.02 Тл существенно выше, чем у образца, полученного твердофазным синтезом на воздухе. Эти резкие изменения магнитных свойств можно объяснить увеличением содержания кислорода при переходе от обычного синтеза к синтезу под высоким давлением.

Температурные зависимости электросопротивления твердых растворов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ показаны на рисунке 3.

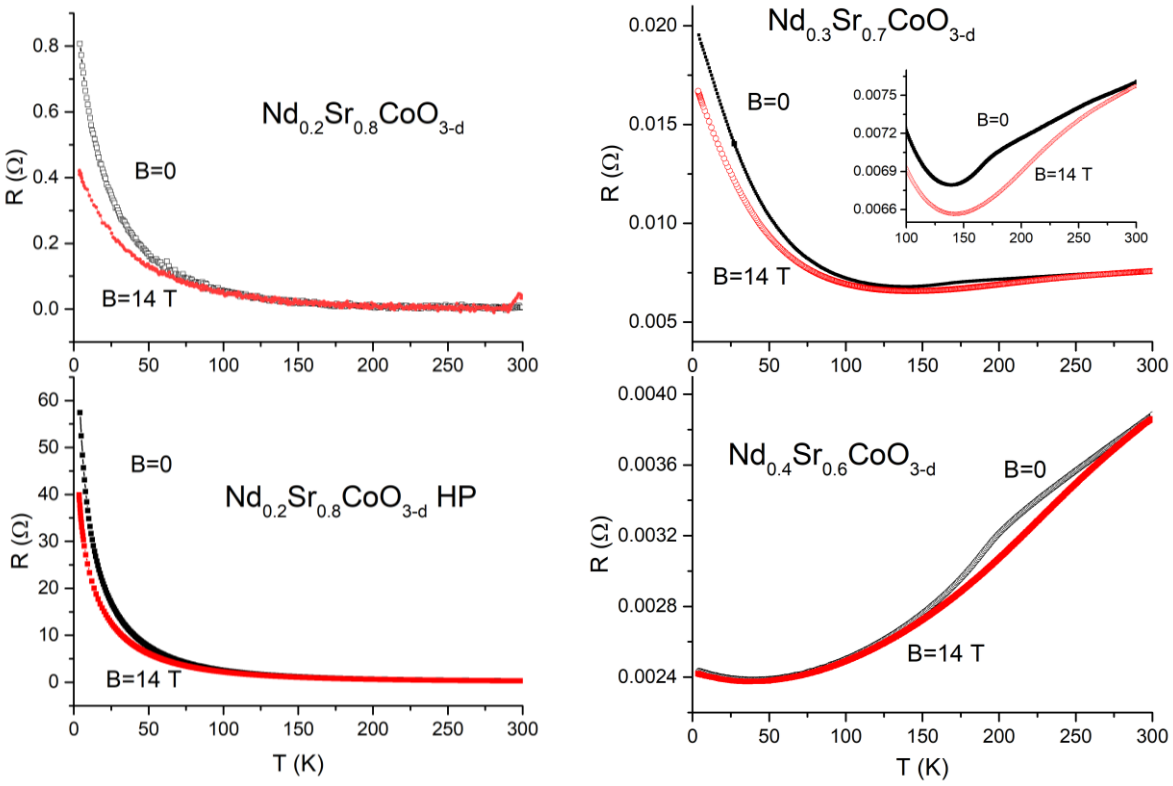


Рисунок 3. Температурные зависимости электросопротивления твердых растворов $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ в полях 0 и 14 Тл. HP – образец, полученный под высоким давлением

Температурные зависимости эленктосопротивления твердых растворов $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$ в интервале температур 0-300 К носят полупроводниковый характер, причем значение электосопротивления для образца, полученного под высоким давлением, на два порядка выше, чем у образца, полученного твердофазным синтезом на воздухе. Кроме того, в интервале температур 0-50 К для этих образцов наблюдается существенный магниторезистивный эффект. Характер зависимости электросопротивления от температуры для образца $Nd_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-d}$, полученного твердофазным синтезом, меняется с полупроводникового на металлический в районе 150 К. Для образца $Nd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-d}$ наблюдается металлический тип проводимости и максимальное значение спонтанной намагниченности (рисунок 1).

Заключение

Исследованные нами твердые растворы $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ ($0<x\leq0.2$) характеризуются полупроводниковым типом проводимости с отрицательным магнитосопротивлением при гелиевых температурах. По мере увеличения содержания редкоземельного иона в $Nd_xSr_{1-x}CoO_{3-d}$ наблюдается смена характера зависимости электросопротивления от смешанной при x=0.3 (меняется с полупроводникового на металлический в районе 150 К) до чисто металлического типа проводимости при x=0.4. Синтез под высоким давлением приводит к выраженным изменениям магнитных свойств кобальтитов $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$, что объясняется увеличением содержания кислорода в образцах, приводящем к увеличению концентрации ионов Co^{4+}. Механизм, лежащий в основе роста ферромагнитного состояния, может включать как прямое образование положительных обменных взаимодействий Co^{4+}-O-Co^{3+}, так и/или образование суперпарамагнитных кластеров ниже температуры магнитного упорядочения.

Список использованных источников:

[1] N. B. Ivanova [и др.] Phys. Usp. 52 (2009) 789 – 810.
[2] B. Raveau [и др.] Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics. Wiley (2012) 341.
[3] I. O. Troyanchuk [и др.] Phys. Rev.Lett. 80 (1998) 3380-3383.
[4] C. Frontera [и др.] Phys. Rev. B. 2002.Vol. 65, № 18. P. 180405(R)-1-4.
[5] Y. Okimoto [и др.] Spin-Crossover Cobaltite: Review and Outlook. Springer (2021) 191.
[6] I. O. Troyanchuk [и др.] Mater. Res. Express. 6 (2018) 026105.

Влияние термообработки на коррозионную стойкость стали 45Г

О. Ф. Минчукова[1]*, А. Л. Желудкевич[1], И. В. Рязанов[1], Т. В. Шёлковая[1], Х. Г. Абдулхаев[2], М. Т. Мансуров[2], К. З. Косимов[3]

[1]ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки 19, 220072 г. Минск, Беларусь
[2]Наманганский инженерно–строительный институт, ул. И. Каримова 12, 160103, г. Наманган, Узбекистан
[3]Андижанский машиностроительный институт, пр. Бобуршах, 56, 170119 г. Андижан,Узбекистан

* e-mail: *orion_minsk@tut.by*

Аннотация

Термообработка стали 45Г проведена при 860° С с последующей закалкой в масло и воду. Изучение коррозионной стойкости проведено методом потенциодинамических исследований с использованием электролита NaCl 3,56% по массе. Коррозионную стойкость оценивали по критическим точкам поляризационных кривых путем расчета электрохимических параметров коррозии. Установлено, что проведенная термообработка стали 45Г незначительно снижает коррозионную стойкость к среде с низким содержанием соли. Скорости локальной коррозии примерно одинаковы для всех образцов и находятся в диапазоне от 0,12 до 0,22 мм/год. Поверхность исходных образцов содержит прожилки и царапины на гладкой поверхности из нержавеющей стали, которые впоследствии становятся центрами коррозии.

Ключевые слова: сталь 45Г, темообработка, коррозионная стойкость.

Введение

Наиболее актуальным вопросом повышения долговечности быстроизнашиваемых деталей сельскохозяйственных машин является коррозионная стойкость сталей, из которых они изготовлены. Эффективность коррозионной защиты определяется целым рядом факторов, как эксплуатационного характера, так химическим и структурно-фазовым составом сплавов, наличием в них специальных легирующих элементов, неметаллических включений особого типа и рядом других. Обеспечение коррозионной стойкости и повышение срока службы сельскохозяйственного оборудования является одной из наиболее острых проблем, стоящих перед изготовителями рабочих органов машин [1, 2]. Основными направлениями увеличения ресурса лемехов плугов являются выбор материала для их изготовления и совершенствование технологии изготовления с использованием современных перспективных технологий, износостойких композиционных материалов и термической обработки. Для эффективного и практического применения различного рода сталей, необходимы надежные сведения об их коррозии при контакте с разнообразными агрессивными средами.

Улучшить свойства сталей можно с помощью применения термической обработки с вариацией способов закалки. Для улучшения физико-механических свойств стали 45Г применяются разнообразные режимы термической обработки, в ходе которых происходит структурная перестройка кристаллической решетки [3–6]. При термообработке очень важно выбрать правильный температурный режим, не допустить перегрева и появления окалины. От скорости нагрева зависит, какие именно характеристики приобретает металл, а качество изделия зависит от среды, в которой проходило его охлаждение. Исходя из вышеизложенного,

целью данной работы является исследование влияния различных режимов термообработки на коррозионную стойкость стали марки 45Г.

Экспериментальная часть

Объектом исследования выбрана широко используемая сталь 45Г, основными легирующими элементами которой являются углерод, кремний и марганец. Термообработка стали осуществлялась в специальных электропечах непрерывного действия. Температура нагрева не превышала 860 °С, нагрев производился со скоростью не больше 3 °С в секунду. Для того чтобы в металле произошло выравнивание структуры, его выдерживали в печи порядка 50 минут. Для проведения сравнительных исследований физических свойств сталь 45Г после нагрева охлаждали путем закалки в воде или масле.

Коррозионные тесты стали марки 45Г до и после термической обработки проведены в трёхэлектродной ячейке (рис.1) с использованием в качестве электролита водного раствора NaCl (3,56% по массе) с помощью потенциостата CORRTEST модель CS310X с программным обеспечением CS Studio. Поверхность образца площадью 1,43 $см^2$ являлась рабочим электродом; вспомогательным электродом — графитовый стержень, а электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод с насыщенным раствором KCl. Подготовка рабочего электрода проводилась по методике стандарта ASTM-G61. Рабочую поверхность зачищали наждачной бумагой, последовательно переходя от крупного зерна к мелкому. Затем обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой двойной очистки, выдерживали в 50% растворе серной кислоты при комнатной температуре в течение 1-2 минут, а после повторно промывали в дистиллированной воде двойной очистки. Перед началом измерений электролит барботировали азотом в течение 60 минут. Температура электролита составляла 21±2 °С. Перед началом поляризации образец выдерживали в электролите до установления стабильного потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) в течение приблизительно 60 мин. Поляризационные кривые получены при развёртке потенциала электрода в интервале от –40 до +40 мВ относительно ПРЦ со скоростью развёртки 0,1 мВ/с. Анализ поляризационных кривых проведён путём аппроксимации экспериментальных данных уравнением электрохимической кинетики Батлера-Фольмера с упрощениями, соответствующими уравнению Тафеля.

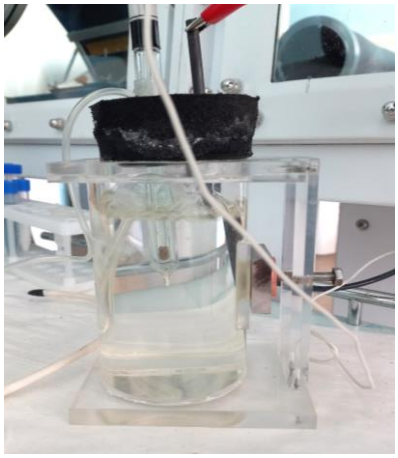


Рис.1. Ячейка для испытаний на электрохимическую коррозию с образцом

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены поляризационные кривые для исходного образца стали 45Г и для образцов после термообработки и закалки в масле и воде, а в табл. 1 – рассчитанные коррозионные параметры для всех образцов.

Таблица 1. – Коррозионные параметры, рассчитанные из поляризационных кривых электрохимических измерений коррозии, для стали 45Г до и после термообработки

Образец	β_a, мВ	β_c, мВ	E_{corr} (мВ)	I_{corr} (μА/$см^2$)	CR (мм/год)
Исходный	51,0	59,0	-483,0	0,704	0,1299
Закалка в масле	39,0	75,0	-485,0	0,999	0,1843
Закалка в воде	49,0	88,0	-477,00	1,200	0,2214

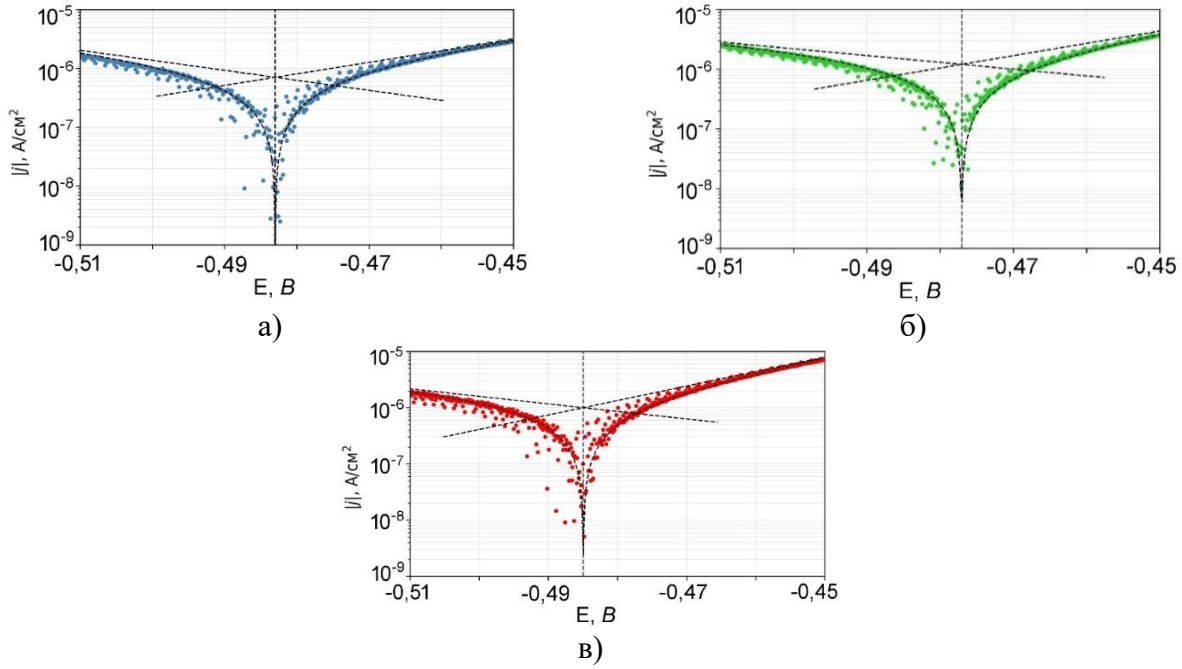


Рис. 2. Поляризационные кривые стали 45Г до и после термообработки:
а) исходный образец сталь 45Г; б) сталь после закалки в масло; в) сталь после закалки в воду

Кривые поляризации и соответствующие рассчитанные из них кинетические данные, представленные на рисунке 2 и в таблице 1, показывают, что термообработка стали 45Г с применением закалки в масле и воде привела к незначительному снижению коррозионной стойкости материала. Поверхность закаленных образцов содержит прожилки и царапины на гладкой поверхности из нержавеющей стали, которые впоследствии становятся центрами коррозии. Скорости локальной коррозии примерно одинаковы для всех образцов и находятся в диапазоне от 0,12 до 0,22 мм/год. Таким образом, установлено, что термообработка при 860° С и закалка стали 45 Г незначительно снижает коррозионную стойкость к агрессивной среде с концентрацией хлорида натрия 3,56%.

Заключение

Проведена модификация стали марки 45Г путем термообработки с применением закалки в воду и масло. Анализ представленых поляризационных кривых стали до и после термообработки показал, что такое температурное воздействие с применением закалки в масле и воде привело к незначительному снижению коррозионной стойкости материала, что может быть обусловлено наличием прожилок и царапин на поверхности из стали, которые впоследствии становятся центрами коррозии. Скорости локальной коррозии для всех образцов и находятся в диапазоне от 0,12 до 0,22 мм/год.

Благодарность (финансирование): работа поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № Т23УЗБ-049).

Список использованных источников:

[1] В.И. Похмурский. Коррозионная усталость металлов. Металлургия (1985) 207 с.
[2] А.В. Помазова [и др.] Изв. Томского полит. универ. 326(5) (2015) 15.
[3] R. Gümrük [и др.] Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 586. (2013) 392.
[4] V. Crupi [и др.] Mater. Des. 135 (2017) 246.
[5] I. Szewczak [и др.] Thin-Walled Structures. 159 (2021) 107295.
[6] В.Ф. Аулов [и др.] Сварочное производство. 5 (2018) 38.

Кинетика полиморфного превращение II→III в монокристалле $K_{0.940}Cs_{0.060}NO_3$

Н. М. Намазова

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
AZ-1000, Баку, Узеира Гаджибейли, 68

e-mail: natella.namazova@gmail.com

Аннотация

Методом оптической микроскопии измерена скорость роста кристалла III-модификации при превращении II→III в монокристалле $K_{0.940}Cs_{0.060}NO_3$. Установлено эмпирическая зависимость скорости от температуры в виде $v = (-0{,}6374\Delta T + 0{,}9212\Delta T^2 - 0{,}01668\Delta T^3) \cdot 10^2 \frac{sm}{san}$, где $\Delta T = T_{np} - T_0$, T_{np} — температура превращения, T_0 — температура равновесия фаз.

Ключевые слова: Модификации, температура превращения, рост кристалла, полиморфизм.

Введение

Изучение структурных превращений в нитратах щелочных металлов имеет большое практическое значение. Этот процесс тесно связан с вопросами технологии получения монокристаллов твердых растворов обладающих полиморфизмом. Кроме того, эти соединения применяются в пиротехнике, в технологии взрывчатых веществ, в медицине, а также в электровакуумной промышленности [1].

Экспериментальная часть

Исследованию механизма полиморфных превращений в нитратах щелочных металлов посвящены многочисленные работы [2–5]. Для выяснения влияний на механизм полиморфного превращения частичного замещения ионов K^+ ионами $Cs^+, Rb^+ Ag^+$ нами запланированы и проведены определенные экспериментальные работы [6, 7].

Для выяснения механизма структурных превращений измерения скорости роста кристаллов при полиморфных превращениях в функции температуры имеет большое значение. В настоящей работе измерялась скорость роста кристалла II (ромбическая модификация) модификации в гексагональную III-модификацию в монокристалле $K_{0.940}Cs_{0.060}NO_3$. Измерения проводились по методике предложенной в [8].

Результаты и обсуждение

Условия, при которых происходит рост кристаллов в твердой фазе, принципиально отличаются от условий при росте кристаллов из раствора, расплава или из пара. В этом случае грани растущего кристалла не сталкиваются со свободными атомами и молекулами, а должны захватывать частицы из прилежащих слоев окружающей матрицы, имеющей кристаллическое строение, в которой каждый из атомов или молекул занимает вполне определенное положение. В результате рост кристалла осуществляется благодаря постоянному движению границы между двумя не сопряжениями областями решетки. Движущийся слой для такого перемещения способствует уменьшении поверхностной свободной энергии.

Полученные экспериментальные данные от 6-и кристаллов обработаны при помощи программы MATLAB, что дает функциональную зависимость скорости роста III-гексагональной фазы от температуры при превращении II→III в виде $v=(-0{,}6374\Delta T+0{,}9212\Delta T^2-0{,}01668\ \Delta T^3)\cdot 10^2$см/сек где $\Delta T=T_{пр}-T_{о,}$ $T_{пр}$ — температура превращения, T_0 — температура равновесия фаз.

Проведенные опыты показавывают, что следует различать две группы поверхностных нарушений. Когда новая фаза растет с четкой линейной границей, наблюдается лишь относительно небольшое число локализованных нарушений, воздействие которых на рост может оставаться одинаковым в течение долгого времени. Малые нарушения этой тонкой структуры приводят к незначительным изменениям скорости роста.

Заключение

При повторном превращении накопления напряжений и деформации искривляют линейную границу раздела фаз. В зависимости от характера встречного дефекта движение границы раздела фаз даже может остановиться. Бывали и случаи, что при этом возникает видимое искривление раздела фаз и перед ней образуются все новые и новые зародыши, в результате чего скорость роста кристалла увеличивается.

Список использованных источников:

[1]. Sastry P.U. Krishna P. S. R., Pakicer L., Shinde A.B., İ. Phys Indian Acad. Sci, 2008, v.71, p.929
[2]. Асадов. Ю.Г., Насиров В.И., Кристаллография, 1972, впк. 17., стр. 991
[3]. Asadov Yu. G., Nasirov V.İ., Jabrailova G.A. J. Cryst Growth. 1972, v. 15., p. 45
[4]. Nimmo J.K., Lukas B.W. Acta Cryist B 1976, V. 32. p. 1968
[5]. Shamsuzzova M., Lukas B. W., Cavad J., Chem. 1988, v.66, p.819
[6]. Nasirov V.I., Bairamov R.B., Amiraslanov I., Cryst. Reports 2018, v. 63, p.1143
[7]. Nasirov V.I., Bairamov R., Nasirov E.V. J Phys. Baku Eng. Inst. 2017, v. 1, p. 186
[8]. Насиров В.И. Полиморфизм в оптически прозрачных кристаллах Баку, 1997, 165 стр.

Влияние оболочки из аморфного SiO_2 на магнитные и электрические свойства наночастиц Fe_3O_4

Е. Д. Мицкевич*, Ю. А. Федотова, И. А. Зур

Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт ядерных проблем», ул. Бобруйская, 11, 220030 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *fcfvvv12@gmail.com*

Аннотация

Покрытые аморфной оболочкой из аморфного оксида кремния магнитные наночастицы (Fe_3O_4@SiO_2) были приготовлены модифицированным методом Стобера с использованием ≈ 20 нм гидрофильных Fe_3O_4 в качестве ядер в системе ядро–оболочка. Наночастицы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии, мёссбауэровской и импедансной спектроскопии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезированные композиты состоят из нестехиометрического магнетитового ядра и оболочки из аморфного оксида кремния. Наночастицы Fe_3O_4@SiO_2 демонстрируют суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре с намагниченностью насыщения ≈ 43.2 э.м.е./г, при намагниченности насыщения Fe_3O_4 без оболочки ≈ 61.8 э.м.е./г. Полученный композитный материал может быть применен в системах адресной доставки лекарственных соединений и, в перспективе, качестве основы для биосенсоров.

Ключевые слова: Fe_3O_4@SiO_2, реакция Стобера, магнитометрия, мёссбауэровская спектроскопия, импедансная спектроскопия.

Введение

За последние несколько лет системы адресной доставки лекарственных соединений активно изучаются для диагностики и лечения новообразований [1]. Данные системы доказали свою повышенную эффективность и безопасность, в сравнении с классическими методами инвазивного ввода лекарственных средств. Принцип работы данных систем основан на 2-х основных этапах: 1– доставка необходимого количества препарата в требующий лечения орган, 2 – высвобождение лекарственных соединений [2]. Наиболее простым и безопасным способом реализации данного механизма являются системы ядро–оболочка, где в ядро помещается магнитный композит, позволяющий провести и обнаружить препарат в организме, и оболочке, в которой посредством ковалентного привития и/или пассивного осаждения в порах находится лекарственное соединение. К основным требованиям, предъявляемых для подобных композитов, относится малый размер, позволяющий проводить капиллярную доставку, высокая намагниченность насыщения (более ≈ 35 э.м.е./г), химически активная и развитая поверхность, хорошая биосовместимость и биоразлагаемость. Всем вышеописанным свойствам соответствует композит ядро (Fe_3O_4) – оболочка (SiO_2). К основному недостатку данной системы можно отнести малую намагниченность насыщения ≈ 25-30 э.м.е./г [1, 2], что сокращает применимость их в качестве препарата для адресной доставки лекарственных соединений. Таким образом, целью данного исследования является разработка метода синтеза композита Fe_3O_4@SiO_2 с повышенной намагниченностью насыщения, а также рассмотрение возможности применения данных систем в качестве биосенсоров под воздействием переменного электрического поля.

Экспериментальная часть

В 80 мл дегазированной дистиллированной воды растворяют при активном перемешивании 1.98 г (0,01 моль) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. При аналогичных условиях в 40 мл воды растворяют 5.41 г (0,02 моль) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. После полного растворения солей растворы объединяют и гомогенную смесь нагревают до 40 ºС в токе аргона перемешивают при этой температуре в течение 0,5 ч. Нагретый также до 40 ºС 60 мл 28 % NH_4OH при перемешивании, в токе аргона, добавляют в течение 15-20 минут к раствору солей. Полученную реакционную смесь, после полного добавления щелочи перемешивают при температуре 40 ºС и в атмосфере аргона, в течение 30 минут. Полученный осадок отделяют методом магнитной декантации и промывают дегазированной дистиллированной водой до pH 7. К полученному по осадку добавляют 180 мл изопропилового спирта и при активном перемешивании барботируют аргоном в течении 30 минут. К полученной суспензии добавляют 40 мл NH_4OH (~28%) и не прекращая подачи аргона перемешивают в течение 0,5 ч. Затем последовательно добавляют 6 мл ТЭОС растворенного в 20 мл изопропилового спирта и перемешивают в течение часа. Методом магнитной декантации осадок промывают (3 х 140 мл) изопропиловым спиртом, фильтруют и сушат до постоянного веса в вакуумном шкафу 45-50 ºС и P ~ 0,1 MPa.

Фазовый состав полученных образцов изучался методом рентгеновской дифракции на дифрактометре в Co$K\alpha$-излучении (Mn-фильтр), λ = 1.78897 Å. Измерения проводили в интервале углов 2θ = 20°–90° с шагом Δ(2θ) = 0.1°. Мёссбауэровская спектроскопия (ядерный гамма-резонанс) проводилась на изотопе ^{57}Fe в геометрии пропускания при температурах образца T = 20±0.1 и 300±0.1 K. Кривые намагничивания образцов $M(B)$ получены методом вибрационной магнитометрии на установке Quantum Design measurement system (MPMS) (Cryogenic Ltd.) при температурах T = 20±0.5 и 300±0.5 K при индукции магнитного поля B_{max} = 14 Тл. Электрические свойства на переменном токе измерялись методом импедансной спектросокпии в диапазоне частот ν = 1-1000 кГц при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Интерпретация полученных рентгенограмм указывает на формирование наночастиц оксида Fe_3O_4 во всех изученных образцах [3]. Как следует из данных рентгенофазового анализа (РФА) в образцах с оболочкой отсутствуют характеристические углы дифракции кристаллического SiO_2, что свидетельствует об аморфном строении оксида кремния [1]. Обработка дифрактограмм проводилась с использованием метода определения области когерентного рассеяния (метода Шеррера). Размер кристаллического ядра Fe_3O_4 составил 8 ± 1 нм для образца без оболочки и 9 ± 2 нм для образца с кремниевой оболочкой.

Экспериментальные ЯГР-спектры образцов Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@SiO_2$ измеренные при температурах 20 K и 300 K аппроксимировались исходя из минимального значения параметра χ^2, параметры приведены относительно калибровочного спектра α–Fe, снятого при T=300K. ЯГР– спектры измеренные при комнатной температуре показывают суперпарамагнитное гало с вкладами 33.8 % для обоих образцов, что говорит об достаточно большом вкладе частиц с размерами менее 11 нм [4, 5]. Аппроксимированные секстеты обладают переходными параметрами между Fe^{+2} и Fe^{+3}, $Fe^{+2.5}$ с изомерным сдвигом (δ=*0.3–0.4 мм/с*) и эффективным магнитным полем 40 – 49 Тл для Fe_3O_4. Мёссбауэровские спектры, полученные при температуре 20K, демонстрируют 3–4 секстета с параметрами близкими для аналогичных частиц, обнаруженных ранее [4, 5]. Результаты обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры сверхтонких взаимодействий, определенные из аппроксимации Мёссбауэровских спектров образца 1: δ ± 0.02, мм/с – изомерный сдвиг, Δ ± 0.02, мм/с – квадрупольное расщепление, $H_{эфф}$ ± 0.5, T – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe, Γ ± 0.005, мм/с – ширина линии на полувысоте, A ± 0.1,% –относительная площадь подспектра. S – уширенный синглет, H_i – подспектр секстет.

***Образец, T*, К (χ2)**	***Подспектр***	***δ*, мм/с**	Δ, мм/с	***Н_{эфф}*, Тл**	*Г*, мм/с	***A*, %**	***Фаза***
Fe_3O_4 300 К (0.8)	S	0.35	–	–	4.292	33.8	СП Fe_3O_4 НЧ
	H_1	0.34	-0.01	47.1	0.368	13.9	Fe_3O_4 / Fe^{3+}
	H_2	0.38	0.00	42.0	0.462	20.4	Fe_3O_4 / Fe^{2+}
	H_3	0.36	0.01	31.0	0.706	31.9	Fe_3O_4 / $Fe^{2.5+}$
Fe_3O_4 20 К (2.6)	H_4	0.31	0.01	51.9	0.346	62.5	Fe_3O_4 / Fe^{3+}(A)
	H_5	0.74	-0.05	52.2	0.344	24.4	Fe_3O_4 / Fe^{2+}(B)
	H_6	0.36	0.09	48.6	0.323	2.3	Fe_3O_4 / Fe^{3+}(B)
	H_7	0.49	0.00	47.4	0.360	10.8	Fe_3O_4 / Fe^{2+}(B)
Fe_3O_4 @SiO_2 300K (0.8)	S	0.37	–	–	6.552	33.9	СП Fe_3O_4 НЧ
	H_1	0.37	0.00	44.3	0.505	28.9	$Fe^{2.5+}$/Fe_3O_4
	H_2	0.40	0.01	37.2	0.685	37.2	Fe^{2+}/Fe_3O_4
Fe_3O_4 @SiO_2 20K (1.9)	H_3	0.30	0.04	51.3	0.349	50.5	Fe^{3+}/Fe_3O_4 (A/B)
	H_4	0.60	-0.07	52.5	0.330	30.6	Fe^{2+}/Fe_3O_4 (B)
	H_5	0.68	-0.07	48.3	0.414	18.9	Fe^{2+}/Fe_3O_4 (B)

Кривые намагничения имеют S – образную форму (см. рисунок 1). При комнатной температуре коэрцитивная сила составила 42 Э и 19 Э для образцов с и без оболочки. Намагниченность насыщения для образца Fe_3O_4 без оболочки составила ≈ 61.8 э.м.е./г, а для образца Fe_3O_4@SiO_2 составила ≈ 43.2 э.м.е./г при T=300K.

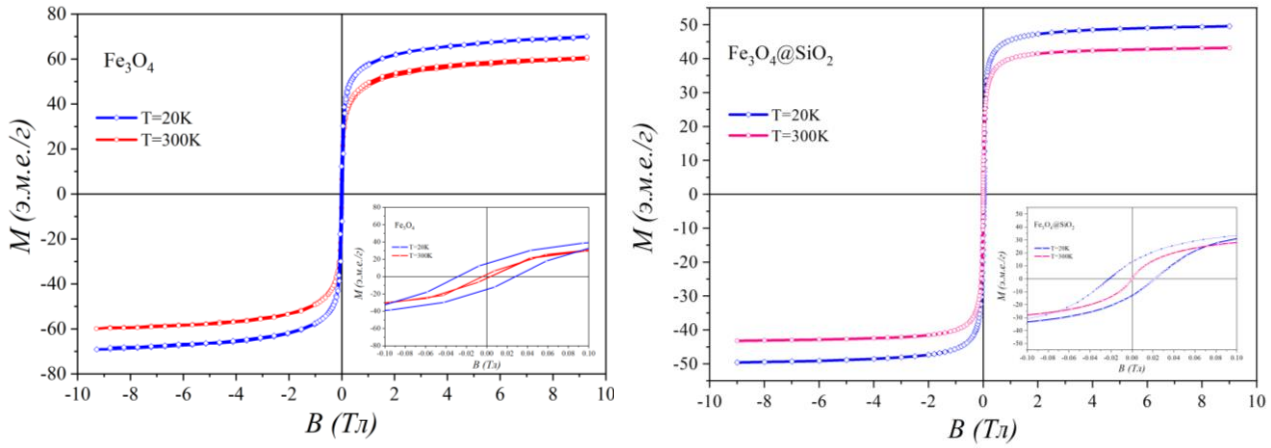


Рисунок 1. Кривые намагничивания для образцов Fe_3O_4 (слева) и Fe_3O_4@SiO_2 (справа). На вставках справа внизу представлены петли гистерезиса в диапазоне магнитного поля -0.1 Тл ≤ B ≤ 0.1 Тл

Имеданс *Z*(ν) образцов Fe_3O_4 и Fe_3O_4@SiO_2 имеет общую тенденцию к уменьшению по мере роста частоты ν зондирующего напряжения (см. рисунок 2). В области высоких частот (ν > 10^5 Гц) *Z*(ν) линеаризуется в двойных логорифмических координатах с показателем $f \approx 0.8$, что указывает на прыжкоый механизм проводимости в соответсвии с моделью Мотта. В низкочастотном диапазоне (ν > 10^5 Гц) $f \approx 0.5$ для образца Fe_3O_4 и 0,3 для Fe_3O_4@SiO_2,

соответственно. Вместе с тем, наблюдается уменьшение угла сдвига фаз φ для обоих образцов, что характерно для структур с диэлектриком. Оболочка SiO_2 слабо влияет на частотные зависимости, что, вероятно, связано с сопоставимыми удельными элекртосопротивлениями наночастиц Fe_3O_4 и аморфного SiO_2.

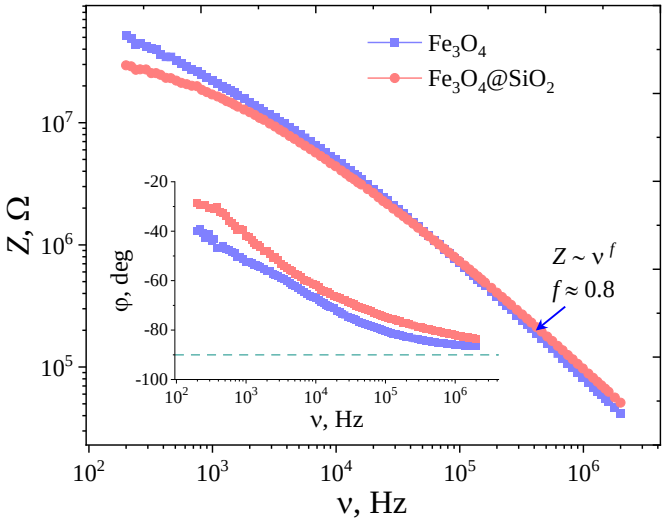


Рисунок 2. Частотная зависимость угла сдвига фаз для образцов Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@SiO_2$. На вставке представлена частотная зависимость импеданса

Заключение

По усовершенствованным методикам, заключающиеся в химическом соосаждении водных растворов смеси солей Fe(II) и Fe(III) в NH_4OH в атмосфере аргона синтезированы и выделены магнитные наночастицы Fe_3O_4 с и без оболочки из аморфного SiO_2. Вышеописанные характеристики, такие как размер (≈ 9 нм), намагниченность насыщения ≈ 43.2 э.м.е./г и импеданс позволяют использовать данные композитные материалы в качестве систем адресной доставки лекарственных соединений.

Методом импедансной спектросокпии зафиксирована отрицательная ёмкость системы ядро-оболочка наночастиц $Fe_3O_4@SiO_2$ и показана принципиальная возможность её использования для анализа состава композита на основе смеси Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@SiO_2$, что может расширить применение данного метода для анализа биосенсоров на основе вышеописанных композитов.

Исследованные наночастицы обладают необходимыми для их использования в биомедицине физическими свойствами.

Список использованных источников:

[1] F. H. Chen [и др.] Nanotech 19 (2008) 165103-165112.
[2] C. Hui [и др.] Nanoscale 3 (2) (2010) 701–705.
[3] Powder Diffraction File (PDF), The International Centre for Diffraction Data, #19-689.
[4] C.E. Johnson [и др.] Hyperfine Interact. 237(1) (2016) 10.
[5] E. Kuchma [и др.] Biomed 6 (3) (2018) 78.

Электропроводность $FeGa_2S_4$ на переменном токе

Н. Н. Нифтиев*

Азербайджанский государственный педагогический университет,
ул. У.Гаджибекова, 34, Az-1000 г. Баку, Азербайджан

* e-mail: *namiq7@bk.ru*

Аннотация

Приведены результаты исследования частотных и температурных зависимостей электропроводности кристаллов $FeGa_2S_4$ на переменном электрическом токе. Установлено, что в температурном интервале 294 − 374 K при частотах 10^4 − $3\cdot10^5$ Гц для электропроводности выполняется закономерность $\sigma \sim f^S$ $(0{,}1 \leq S \leq 1{,}0)$. Согласно модели СВН, электроны в исследуемых материалах перескакивают между энергетическими состояниями, преодолевая потенциальный барьер. Электропроводность $FeGa_2S_4$ связана с двумя механизмами: зонным и прыжковым. Рассчитано энергии активации.

Ключевые слова: электропроводность, частота, зонно-прыжковый механизм, энергия активации.

Введение

Одним из основных источников, расширяющих функциональные возможности полупроводниковой электроники, являются соединения типа AB_2X_4 (A−Mn, Fe, Co, Ni; B−Ga, In; X−S, Se, Te) [1−6]. Эти соединения характеризуются высоким магнитным моментом и спиновой поляризацией, что делает их перспективными в устройствах спинтроники. Синтез и изучение физико-химических свойств этих соединений является одним из актуальных направлений исследований в области современного материаловедения и наноматериалов. Физические свойства соединений типа AB_2X_4 различаются в зависимости от их кристаллической структуры, электронной структуры и химического состава. Актуальность этих соединений обусловлена их применением в ряде технологических и научных областей. Некоторые соединения AB_2X_4 обладают высокими термоэлектрическими свойствами и могут использоваться в процессах преобразования тепла в электричество. Соединения на основе селенидов и теллуридов могут использоваться в фотоэлектрических устройствах с высокой способностью поглощения света.

Экспериментальная часть

В настоящей работе приводятся результаты исследования частотных и температурных зависимостей электропроводности кристаллов $FeGa_2S_4$ на переменном электрическом токе. Образцы $FeGa_2S_4$ получены прямым сплавлением элементов высокой чистоты (99,999%) в стехиометрических количествах. Рентгенографическим методом установлено, что $FeGa_2S_4$ обладает тригональной структурой с параметрами кристаллической решетки a = 3,67 Å, c = 12,07 Å [7]. Для измерения электрических свойств из образцов кристаллов $FeGa_2S_4$ изготавливались пластинки толщиной ~0,5 мм, на которые наносились обкладки из серебряной пасты. Измерения сопротивления проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса E7-20 (частоты 25−10^6 Гц). На образец подавалось измерительное напряжение 1 V.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты измерений зависимости сопротивления соединения $FeGa_2S_4$ от частоты электрического поля при различных температурах. Из зависимости R(T) видно, что вначале сопротивление медленно уменьшается с ростом частоты, а затем, начиная с частоты 10^5 Гц, R начинает уменьшаться быстрее. Согласно выражению $\sigma = \frac{d}{RS}$, с ростом частоты электропроводность σ увеличивается по следующему закону:

$$\sigma \sim f^S \tag{1}$$

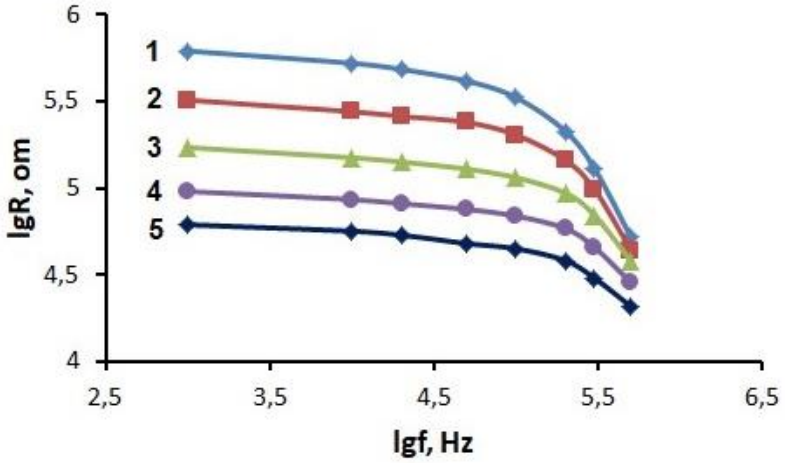


Рисунок 1. Зависимость сопротивления кристалла $FaGa_2S_4$ от частоты электрического поля при различных температурах. T, K: 1−294, 2−314, 3−334, 4−354, 5−374

При температуре 294 K в интервале частот $10^4 - 3 \cdot 10^5$ Гц s получает значение 0,17 − 1,17; а при температуре 374 K такой же частоты s изменяется в области 0,10 − 0,62. Видно, что, при низких температурах значение s исследуемых частот изменяется больше чем при высоких температурах.

Динамика изменения величины степени s в зависимости от температуры является важным фактором при определении типа проводимости материала. Согласно модели CBH (correlated barrier hopping) [8], в электрическом поле электроны совершают прыжки, преодолевая потенциальный барьер:

$$W = W_M - \frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \tag{2}$$

Здесь W_M — максимальная высота потенциального барьера, ε — диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, r — расстояние между двумя положениями носителя заряда, n — число электронов, совершающих прыжок. Формула для проводимости переменного тока в модели CBH:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^3 N^2 \varepsilon\varepsilon_0 \omega R_\omega^6}{24} \tag{3}$$

Здесь N — плотность пар состояний, в которых происходит скачок носителей заряда.

Связь между длиной скачка R_ω и высотой потенциального барьера выражается следующим образом:

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0}\left[W_M - kTln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)\right]^{-1} \tag{4}$$

Здесь τ_0— время релаксации, то есть величина, обратная частоте фонона ν_f. С другой стороны, выражение для связи между показателем степени s и высотой потенциального барьера W_M имеет следующий вид:

$$s = 1 - \frac{6kT}{[W_M - kT/(\omega\tau_0)]}. \quad (5)$$

Формулу (5) можно упростить в первом приближении:

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M} \quad (6)$$

Для определения типа проводимости в исследуемом кристалле по экспериментальным кривым были рассчитаны значения показателей степеней (рисунок 1). Зависимость показателя степени s от температуры представлена на рисунке 2. Уменьшение значения параметра s с ростом температуры на частоте $3{\cdot}10^5$ Гц обусловлено наличием прыжкового механизма проводимости. Согласно модели СВН, электроны переходят из одного энергетического состояния в другое, преодолевая потенциальный барьер.

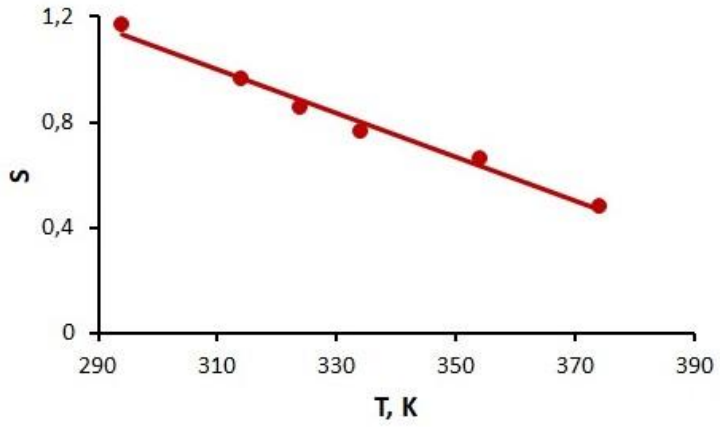


Рисунок 2. Температурная зависимость показателя степени s на частоте $3{\cdot}10^5$ Гц для кристалла $FeGa_2S_4$

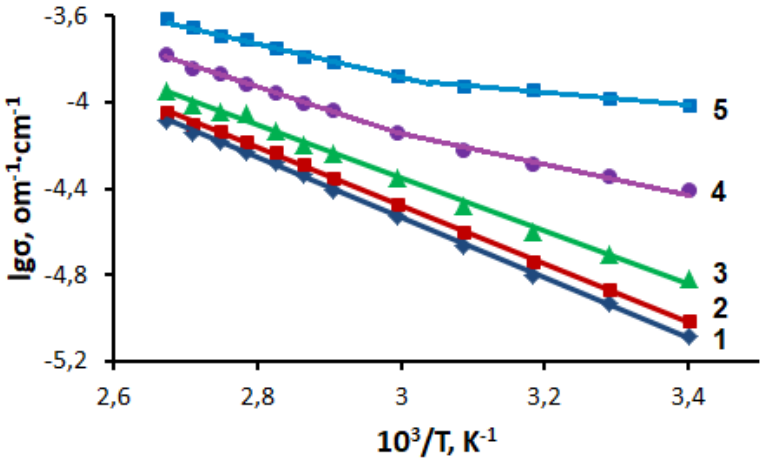


Рисунок 3. Температурная зависимость электропроводности для кристаллов $FeGa_2S_4$ на переменном токе при различных значениях частоты f, Гц: 1–10^3, 2–10^4, 3–10^5, 4–$3{\cdot}10^5$, 5–$5{\cdot}10^5$

На основании полученных экспериментальных данных с использованием уравнений (3)–(6) рассчитаны параметры системы для кристалла $FeGa_2S_4$ при температуре 314 К и частоте $3{\cdot}10^5$ Гц, которые оказались равными s = 0,76; W_M = 0,71 эВ; R_ω = $0{,}65{\cdot}10^{-10}$ m; N = $3{,}35{\cdot}20^{22}$ см$^{-3}$.

На рисунке 3 представлена температурная зависимость электропроводности кристалла $FeGa_2S_4$ при различных значениях частоты в переменном поле. Из рисунка видно, что на низких частотах ($10^3 - 10^5$ Гц) выявляется прямая линия с энергией активации ~ 0,26 эВ (кривые 1; 2; 3). На более высоких частотах ($3\cdot10^5$–$5\cdot10^5$ Гц) зависимость $\lg\sigma \sim 10^3/T$ представляет собой две прямые линии с различным наклоном. Из этих зависимостей были определены энергии активации. В области низких температур значение энергии активации изменяется в диапазоне 0,012 − 0,052 эВ, а в области высоких температур — в диапазоне 0,17 − 0,23 эВ. Как видно, энергия активации в обеих областях меняется в зависимости от частоты. Таким образом, энергия активации является функцией частоты. Этот тип зависимости объясняется зонным и прыжковым механизмами.

Заключение

Приведены результаты исследования частотных и температурных зависимостей электропроводности кристаллов $FeGa_2S_4$ на переменном электрическом токе. Установлено, что при исследуемых температурах в интервале частот $10^4 - 3\cdot10^5$ Гц для электропроводности выполняется закономерность $\sigma \sim f^S$ ($0.1 \leq s \leq 1.0$). Согласно модели СВН, электроны в исследуемых материалах совершают прыжки между энергетическими состояниями, преодолевая потенциальный барьер. Рассчитаны параметры системы для кристалла $FeGa_2S_4$ при температуре 314 К и частоте $3\cdot10^5$ Гц, которые оказались равными s = 0,76; W_M = 0,71 эВ; $R_\omega = 0{,}65\cdot10^{-10}$ m; $N = 3{,}35\cdot20^{22}$ см$^{-3}$. Из температурных зависимостей $\lg\sigma \sim \frac{10^3}{T}$ определены энергии активации. В кристаллах $FeGa_2S_4$ проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом.

Список использованных источников:

[1] N.N. Niftiyev [и др.] Journal of Applied Spectroscopy 91 (2025) 1245–1248.
[2] N.N. Niftiyev [и др.] SPQEO 27 (2024) 189–193.
[3] Y. Hwang [и др.] Current Applied Physics 20 (2020) 212–218.
[4] S.A. Pauliukavets [и др.] Inorg. Mater. Appl. Res. 9 (2018) 207–211.
[5] B.R. Myoung [и др.] Journal of Magnetism and Magnetic Materials 438 (2017) 121–125.
[6] C. Rincón [и др.] Physica B: Condensed Matter. 477 (2015) 123-128.
[7] M.P.Pardo [и др.] Mat. Res. Bull. 16 (1981) 1375-1384.
[8] Р. Кастро [и др.] ФТП 53 (2019) 1664– 1668.

Структурные, электрические свойства кристаллов Cu_2FeSnS_4

Т. Н. Осмоловская[1,2]*, А. В. Станчик[1], В. В. Хорошко[2], Ю. В. Радюш[1], А. С. Дорошкевич[3]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Республика Беларусь, 220072, Минск, ул. Петруся Бровки, д. 19
[2]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь, 220013, Минск, ул. Петруся Бровки, д. 6
[3]Международная межправительственная научно-исследовательская организация Объединенный институт ядерных исследований, Россия, 141980 г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6

* e-mail: *osmolovskayatatsiana@gmail.com*

Аннотация

Поликристаллы Cu_2FeSnS_4 (CFTS) получены однотемпературным методом в вертикальной печи при определенных температурах в диапазоне от комнатной до 1123 К с последующим отжигом при температуре 973 К в течение 240 часов. Определена кристаллическая структура и рассчитаны параметры элементарной ячейки поликристаллов CFTS, а также установлена их температура плавления и значение сопротивления.

Ключевые слова: поликристаллы, Cu_2FeSnS_4, полупроводники, халькогениды.

Введение

В фотоэлектрических технологиях выбор фотоактивных материалов является ключевым фактором для достижения высокой эффективности преобразования солнечного излучения [1]. Неорганическое четверное полупроводниковое соединение Cu_2FeSnS_4 (CFTS) выделяется как многообещающий кандидат для создания светопоглощающего слоя в солнечных элементах благодаря: высокому коэффициенту оптического поглощения ($>10^4$ см$^{-1}$), оптимальной ширине запрещенной зоны (1,0–1,5 эВ), проводимости *p*-типа, хорошей фотопроводимости, стабильности структурны, относительно высокому содержанию элементов в земной коре и их низкой токсичности [2]. Соединение CFTS может быть использовано и в других электронных и оптоэлектронных компонентах, например, диод Шоттки, который позволяет исследовать параметры металла-полупроводника и природу механизма транспортной проводимости, а также в качестве материала для создания фотокатализаторов и анодов с повышенной емкостью литий-ионных аккумуляторов [3, 4].

Однако несмотря на все преимущества, эффективность тонкопленочных солнечных элементов на основе CFTS пока уступает аналогам, Cu_2ZnSnS_4 [5]. Для достижения высоких показателей необходимо сосредоточиться на контроле физико-химических и структурных свойств CFTS, в частности, для предотвращения образования примесных фаз (FeS, Cu_2SnS_3, Cu_2S и SnS) и дефектов. Целью работы является синтез стехиометрических крупноблочных поликристаллов CFTS и исследование их структурных и электрических характеристик.

Экспериментальная часть

Поликристаллы CFTS были получены однотемпературным методом. При выборе режимов их синтеза конечная температура выбиралась на основе температуры плавления для данного соединения, установленной в [6]. Исходные компоненты Cu, Fe, Sn, S чистотой не ниже 99,998%, взятые в соотношении 2:1:1:4,01, загружались в предварительно подготовленную кварцевую ампулу. Сера бралась с избытком для создания давления паров в

ампуле. Ампула откачивалась до 10^{-3} Па. Свободный конец ампулы с исходными компонентами поддерживался при температуре 273 К для предотвращения потерь халькогена.

Ампула размещалась в вертикальной печи с небольшим повышающим градиентом ~ 10 К по предполагаемой длине кристалла и ~ 20 К по длине ампулы.

На начальном этапе температура повышалась от комнатной до 848 К за 3 часа, после чего следовала 6-часовая выдержка, необходимая для реакции серы с другими компонентами. Далее температура повышалась до 1023 К со скоростью 10 К/ч и до 1123 К со скоростью 8 К/ч с последующей 6 часовой выдержкой и включением вибрационного перемешивания на 30 мин для образования CFTS. Охлаждение проводилось со скоростью 5 К/ч до 1053 К (на 30 К ниже предполагаемой точки плавления), далее со скоростью 25 К/ч до 773 К, а далее следовало свободное охлаждение до комнатной температуры. Гомогенизирующий отжиг образцов проводился при температуре 973 К в течение 240 часов.

В процессе синтеза поликристаллов взрывов ампул при росте температуры, а также растрескиваний при охлаждении не происходило. Полученные с помощью данной методики поликристаллы были крупноблочными и визуально однотонными.

Для определения кристаллической структуры и фазового состава синтезированные поликристаллы были исследованы с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α-излучения (λ = 1,5406 Å). Для определения кристаллической структуры проводился анализ по методу Ритвельда с применением FullProf. Данные элементного состава были получены на растровом электронном микроскопе «S-4800» (Hitachi).

Результаты и обсуждение

Рентгенограммы синтезированных поликристаллов CFTS приведены на рисунке 1. Было установлено, что полученные поликристаллы CFTS имеют тетрагональную структуру пространственной группы *I*-42*m* типа станнита (PDF#69-900-4130). Рассчитанные с помощью FullProf значения параметров кристаллической решётки составляют $a = b$ = 5,44 Å и c = 10,73 Å (рисунок 2). Данные рентгеновской дифракции в целом соответствуют результатам других работ [2, 3], но отличаются от данных работы [6], где сообщается об поликристаллах CFTS пространственной группы *P*-4 с параметрами ячейки $a = b$ = 5,4329 Å и c = 5,4104 Å.

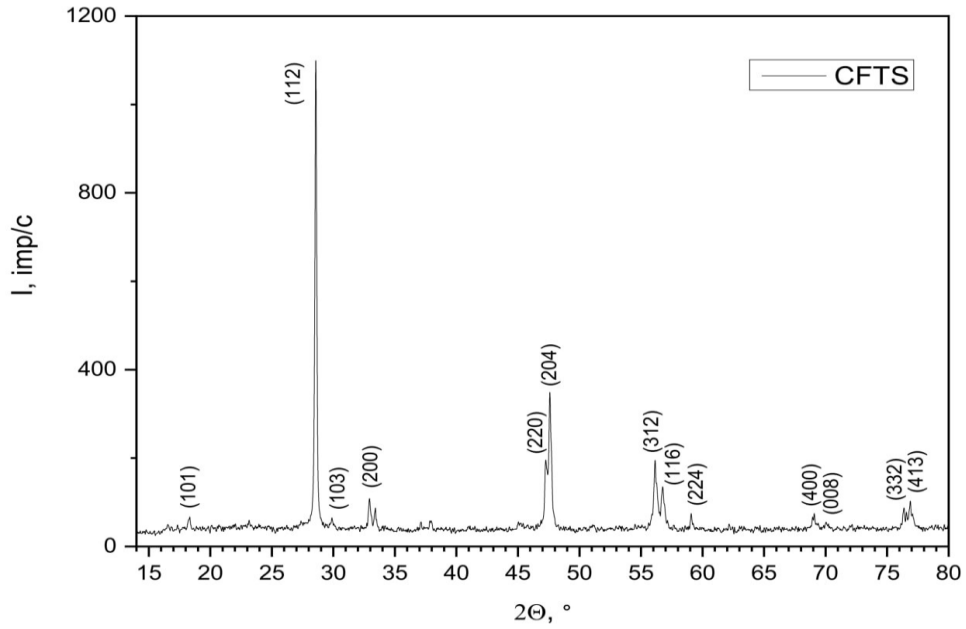


Рисунок 1. Рентгенограмма поликристалла CFTS

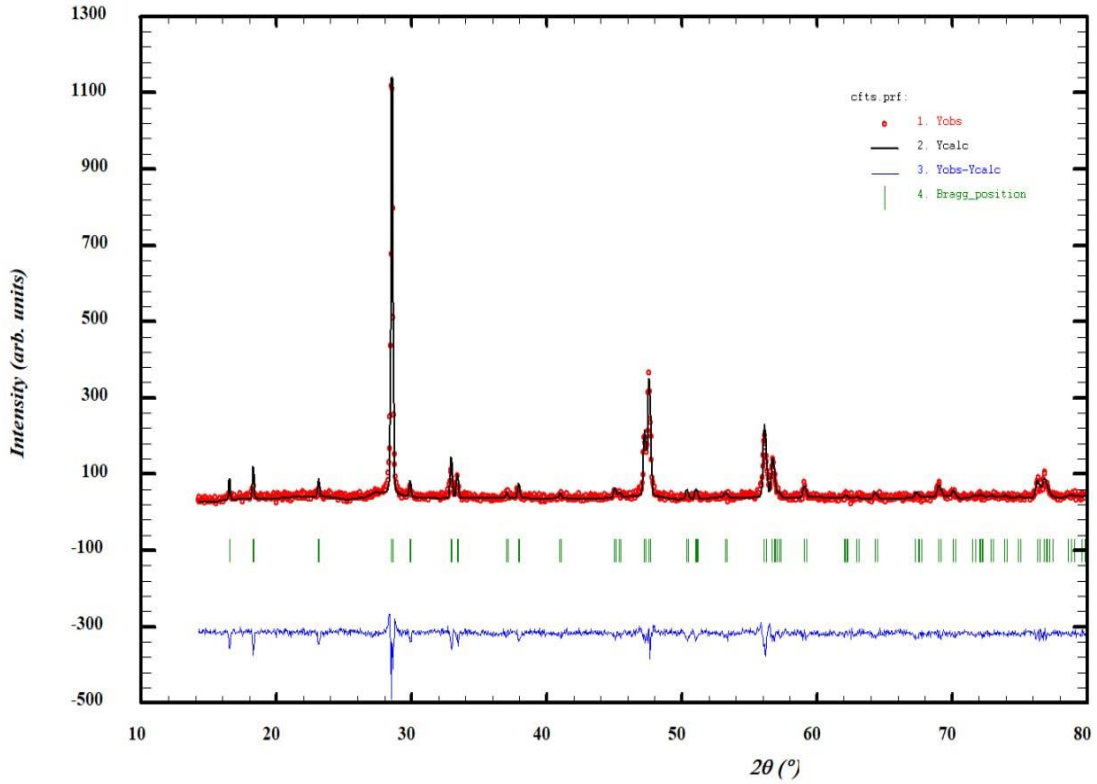


Рисунок 2. Расчёт параметров элементарной ячейки в FullProf для поликристалла CFTS

Энергодисперсионный спектр поликристаллов CFTS приведен на рисунке 3. Видно, что образцы с учётом погрешности метода находились в хорошем соответствии со стехиометрией. По длине синтезированного поликристалла CFTS отличие по составу не превышало 1 ат.%.

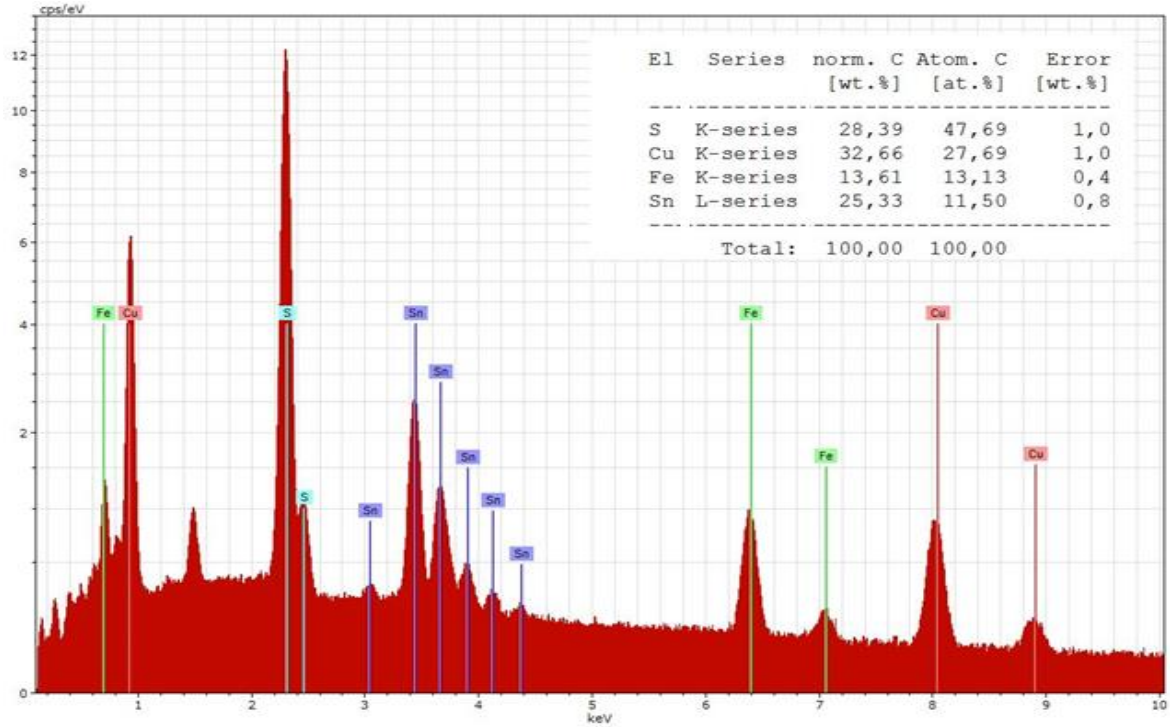


Рисунок 3. Энергодисперсионный спектр и данные элементного состава (вставка) поликристаллов CFTS

Для синтезированных поликристаллов CFTS был проведен дифференциальный термический анализ. Для проведения измерений образцы истирали в порошок и загружали в кварцевые ампулы внутренним диаметром 12 мм, имевшие конусность к низу и подготовленные как для роста монокристаллов методом вертикальной направленной кристаллизации. Рост проводился в ростовой печи, имевшей градиент в зоне роста 30 К/см. Скорость нагревания, составляла 100 К/ч до измеренной точки плавления, далее следовала 10 часовая выдержка для стабилизации конвективных процессов и последующая кристаллизация со скоростью 2 К/ч. Результаты представлены на рисунке 4. Температура плавления составила 1096 К, что близко к имеющимся литературным данным [6].

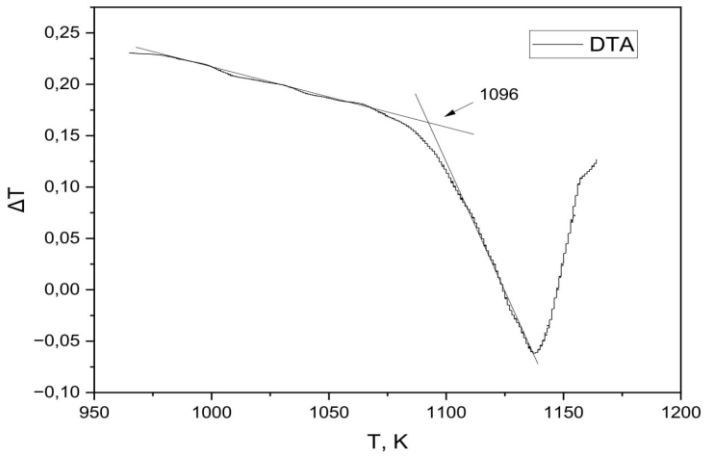


Рисунок 4. Дифференциальный термический анализ поликристаллов CFTS

Полученные образцы CFTS не были монокристаллами по всей длине, однако размеры блоков позволили вырезать монокристаллические фрагменты для измерения электросопротивления. При комнатной температуре сопротивление составило 9,3 Ом × см перпендикулярно оси роста.

Заключение

Установлено, что синтезированные поликристаллы CFTS имели тетрагональную структуру типа станнита (пространственная группа *I*-42*m*) с параметрами кристаллической решётки $a = b = 5{,}44$ Å и $c = 10{,}73$ Å близкими к теоретическим. Синтезированные поликристаллы были однородными и гомогенными по всей длине. Определена температура плавления вещества – 1096 К. Установлено значение сопротивления – 9,3 Ом × см.

Благодарность (финансирование). Работа выполнена в рамках ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» 2021–2025 гг.

Список использованных источников:

[1] M. Shafayet-Ul-Islama [и др.] Next Energy 6 (2025) 100196.
[2] V. Ghemud [и др.] Opt. Mater. 142 (2023) 114123.
[3] O. Khouja [и др.] J. Alloys Compd. 906 (2022) 164379.
[4] B. Bade [и др.] J. Energy Storage 98 (2024) 113126.
[5] S. Ahmadi [и др.] J. Solid State Chem. 339 (2024) 124969.
[6] M. Quintero [и др.] Rev. Latin Am. Metal. Mater. 34 (2013) 28–38.

Феррит кобальта $CoFe_2O_4$, синтезированный на солнечной печи

М. С. Пайзуллаханов[1,2,*], В. Г. Минкина[2], Ж. З. Шерматов[1], О. Т. Ражаматов[1], Ш. Ш. Шосваитов[3]

[1]*Институт материаловедения Академии Наук Республики Узбекистан 102226 п. Солнце, Узбекистан*
[2]*Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова, ул. П. Бровки, 15, 220072 г. Минск, Беларусь*
[3]*Национальный исследовательский институт возобновляемых источников энергии при Министерстве Энергетики Республики Узбекистан, 1-й пр. Ч. Айтматова, 2Б, 100084 г. Ташкент, Узбекистан*

*e-mail: *fayz@bk.ru*

Аннотация

Из смеси оксидов CoO и Fe_2O_3 в условиях концентрированного солнечного излучения при плотности потока 200 Вт/см^2 синтезирован феррит кобальта со структурой шпинели $CoFe_2O_4$. Такой материал использован в качестве катализатора гидролиза борагидрида натрия $NaBH_4$ для получения водорода. Исследована эффективность катализатора при его многократном использовании. Кинетические кривые, полученные после повторного использования катализатора, были качественно схожи – наблюдалось медленное снижение скорости образования водорода. После четырех циклов эффективность катализатора составляет 75% активности и сохраняется после пятого цикла. По-видимому, в результате промывки катализатора после первого эксперимента с его поверхности были удалены какие-то нестабильные компоненты, что изменило сорбционные свойства поверхности.

Ключевые слова: водород, катализатор, солнечной печи, шпинель, гидролиз, генерации.

Введение

Сегодня потребность в топливе и электроэнергии в нашей стране возрастает, а это требует эффективного и целенаправленного использования природных ресурсов. Поэтому поощряется широкое применение водорода и возобновляемых источников энергии для потребления и производства населением. Водород рассматривают в качестве топлива будущего, поскольку он является экологически чистым энергоносителем и играет важную роль в быстро развивающейся технологии различных топливных элементов.

При электро- или фотохимическом расщеплении воды образуются водород и кислород, процессы разложения воды могут служить для получения возобновляемой энергии, однако, как правило, выделение кислорода ускоряет один катализатор, а выделение водорода – другой. Необходимость использования двух катализаторов является существенной проблемой для упрощения процесса – поскольку каждому катализатору требуется свой собственный подход к оптимизации, их интеграцию в единое устройство не всегда просто обеспечить.

В данной работе было исследовано влияние состава на эффективность синтезированного в солнечной печи при излучении с плотностью потока 200 Вт/см^2 катализатора $CoO+Fe_2O_3$ для получения водорода при многократном использовании.

Материалы со структурой шпинели MFe_2O_4 (M – двухвалентный катион) представляют собой многофункциональную керамику и привлекают большое внимание исследователей. Например, шпинели на основе феррита кобальта (II) $CoFe_2O_4$ относятся к магнитным материалам [1,2]. В то же время феррит кобальта может быть использован как электрод литий-ионных источников тока [3], топливных элементов [4]. Предполагается, наблюдаемые

свойства могут быть регулированы варьированием микроструктуры керамического материала. Следовательно, исследование феррита кобальта со структурой шпинели, синтезированного из расплава на солнечной печи представляется актуальным.

Экспериментальная часть

Солнечные технологии, в отличие от традиционных, характеризуются высокой скоростью нагрева, позволяют получить мелкодисперсный однородный материал высокой химической чистоты. В то же время в ферритовых материалах одновременно происходит процесс ферритизации. Такие особенности обуславливают возможности создания усовершенствованной керамики, композитов интерметаллических составов, функционально-градиентных материалов.

Стехиометрические количества исходных компонентов, рассчитанные в мольных процентах, сначала смешивали и измельчали мокрым способом на шаровой мельнице с корундовыми шарами в течение 8 часов. На базе готовой смеси формовались (50кН) образцы стержни диаметром 5 мм и длиной 140 мм, которые устанавливались на фокальную плоскость солнечной печи и расплавлялись под воздействием концентрированного солнечного излучения при плотности потока 200 Вт/см^2. Расплавы охлаждались методом слива в воду, при которой скорость охлаждения составляла порядка 1000 град/с. Затем, материал измельчают мокрым способом до размера 1-10 мкм.

На полученных образцах состава $CoO+Fe_2O_3$ проводили эффективность катализатора при его многократном использовании.

Результаты и обсуждение

Важной характеристикой катализатора является сохранение его эффективности при многократном использовании.

Кинетические кривые экспериментов на воспроизводимость эффективности катализатора приведены на рис. 1–2. Во всех опытах использовалось 0.1 г катализатора феррита кобальта. При проведении тестирования катализатора каждый опыт повторялся 2–3 раза, и погрешность измерений составляла не более 1%.

Первоначально свежий катализатор промывался дистиллированной водой, высушивался при температуре 100°C и промытый образец использовался в процессе гидролиза борогидрида натрия.

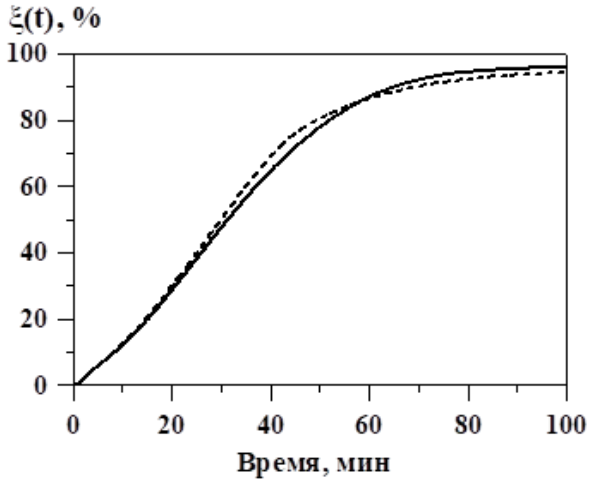


Рисунок 1. Влияние промывки катализатора водой на скорость гидролиза: свежего (сплошная кривая), после промывки (пунктирная кривая)

Из рисунка 1 следует, что кривые гидролиза практически совпадают и вымывание пыли не повлияло на скорость гидролиза.

После каждого циклического испытания использованный катализатор тщательно промывали дистиллированной водой до pH = 6-7, отделяли от раствора, сушили при 100°C и использовали повторно. Полученные при многократном использовании катализатора кинетические кривые качественно подобны, и наблюдается медленное уменьшение скорости генерации водорода (рис. 2). После четырех циклов эффективность катализатора составляет 75% активности и сохраняется после пятого цикла (рис. 3).

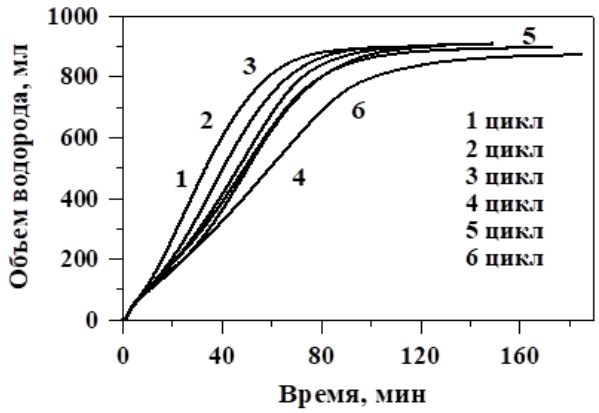


Рисунок 2. Влияние многократного использования катализатора при 30° C на воспроизводимость его эффективности в 1.06 M $NaBH_4$

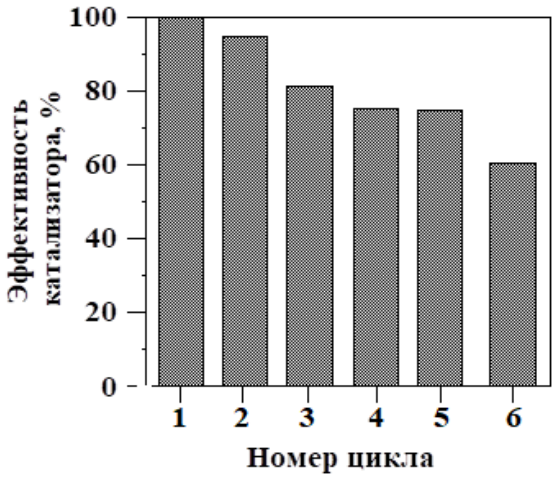


Рисунок 3. Влияние многократного использования катализатора на его эффективность

Одним из причин уменьшения активности является изменение функции распределения частиц по размерам, что при сохранении веса используемого катализатора может вести к уменьшению удельной поверхности катализатора. Чтобы проверить это предположение были измерены функции распределения частиц катализатора по размерам (Q) до и после окончания процесса гидролиза (рис. 4).

По-видимому, в результате промывки катализатора после первого эксперимента с его поверхности были удалены какие-то нестабильные компоненты, что изменило сорбционные свойства поверхности. В свежем катализаторе основная группа частиц имеет размеры от 5 до 10 мкм (~38%), частицы с размерами от 1 до 2 мкм составляют 0.84%, а частицы с размерами от 20 до 50 мкм ~13.17% (рис. 4 a). Частицы с большим размером отсутствуют. После промывки свежего катализатора водой распределение частиц по размерам практически не изменилось (рис. 4 b), что подтверждается результатами, представленными на рисунке 1. В катализаторе после 3 циклов частицы с размерами от 5 до 10 составляют 17.93%, а крупные частицы с размерами от 50 до 100 мкм составляют 2.37% (рис. 4 c). В катализаторе после 6

циклов частицы с размерами от 5 до 10 составляют 8.92%, а крупные частицы с размерами от 50 до 100 мкм составляют 5.44% (рис. 4 d).

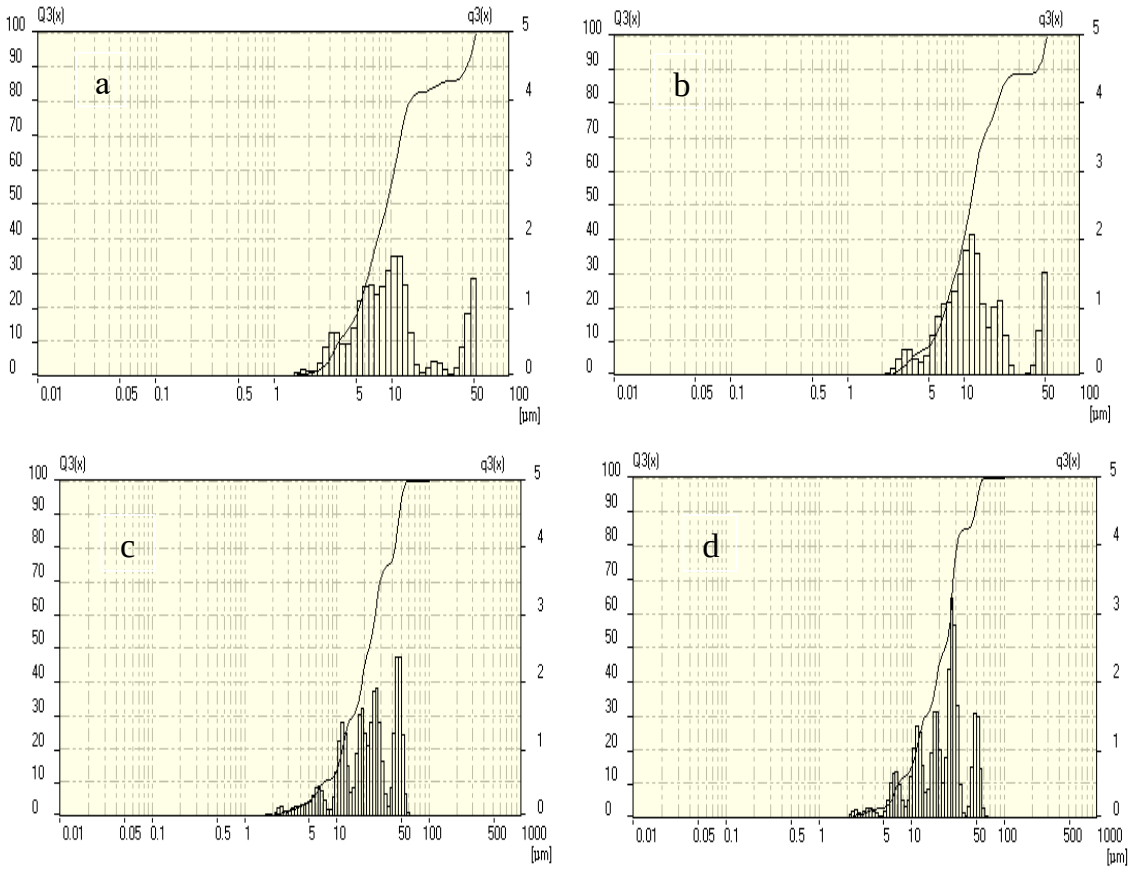


Рисунок 4. Влияние промывки водой и многократного использования катализатора на распределение его частиц по размерам: свежего (a), после промывки (b), после 3 (c), после 6 (d) циклов

Заключение

Из смеси оксидов CoO и Fe_2O_3 в условиях концентрированной солнечной излучении при плотности потока 200 Вт/см^2 синтезирован феррит кобальта со структурой шпинели $CoFe_2O_4$. Такой материал использован в качестве катализатора гидролиза борагидрида натрия $NaBH_4$ для получения водорода. Исследована эффективность катализатора при его многократном использовании. Кинетические кривые, полученные после повторного использования катализатора, были качественно схожи – наблюдалось медленное снижение скорости образования водорода. После четырех циклов эффективность катализатора составляет 75% активности и сохраняется после пятого цикла. Эволюция функции распределения может быть объяснена потерей (вымыванием) частиц определенных размеров. Возможны и другие механизмы потери активности катализатора, например, образование нерастворимого осадка метабората на катализаторе.

Список использованных источников:

[1] Y.Q. Dai [и др.] Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 394 (2015) 287–291.
[2] S. Singh [и др.] Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 386 (2015) 69–73.
[3] S. Tansel [и др.] Journal of Power Sources. 288 (2015) 36–41.
[4] F. Urbain [и др.] Applied Catalysis B: Environmental. 259 (2019) 118055.

Влияние ультрафиолетового излучения на оптические свойства нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном и углеродными нанотрубками

И. Н. Пархоменко[1]*, Л. А. Власукова[1], И. Д. Парфимович[2], А. С. Камышан[2]

[1]*Белорусский государственный университет, ул. Курчатова, 5, 220045 г. Минск, Беларусь*
[2]*НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, ул. Курчатова, 7, 220045 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *parhomir@yandex.by*

Аннотация

Исследовано воздействие УФ-части солнечного спектра на структуру, морфологию и спектральные характеристики эпоксидных композитов, модифицированных углеродными наполнителями «Графен» и «Таунит-МД», содержащих графеновые нанопластинки и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) соответственно. Методами сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии показано, что УФ-облучение вызывает деградацию поверхности, приводя к образованию разветвленных структур, а также увеличение концентрации наполнителя на поверхности вследствие разрушения полимерной матрицы. Наиболее выраженные изменения наблюдаются в образцах с наполнителем «Таунит-МД», что свидетельствует о более слабом межфазном взаимодействии МУНТ с полимерной матрицей. Установлено, что углеродные наполнители частично снижают степень разрушения эпоксидных связей, но не предотвращают образование гидроксильных групп.

Ключевые слова: УФ облучение, эпоксидная смола; графен, многостенные углеродные нанотрубки, спектры поглощения.

Введение

Современные материалы, используемые в аэрокосмической отрасли, должны отвечать требованиям высокой прочности, легкости и устойчивости к негативным факторам околоземной орбиты - радиации, температурным колебаниям, вакууму, УФ-излучению, воздействию атомарного кислорода и др. В этом контексте полимерные композиции на основе эпоксидной смолы, модифицированной такими наноматериалами как графен и углеродные нанотрубки, представляют собой перспективные решения благодаря своим уникальным механическим, электрическим и оптическим свойствам [1-2]. Данная работа посвящена изучению воздействия УФ-части солнечного спектра на структуру и спектральные характеристики эпоксидной смолы, содержащей графеновые нанопластинки (ГН) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Воздействие УФ-излучения приводит к разрыву химических связей в эпоксидной матрице, приводя к деградации материала. Введение наполнителей помогает частично экранировать полимерную матрицу, уменьшая скорость ее разрушения, но при этом сами наполнители могут участвовать в каталитическом фоторазложении. Методом оптической и ИК-Фурье спектроскопии анализируется взаимодействие данных двух наполнителей с эпоксидной матрицей при воздействии УФ-излучения.

Экспериментальная часть

Полимерные композитные материалы изготавливались на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя Этал-45М при соотношении смола/отвердитель 100/50 с добавлением наполнителей (1 вес. %.), содержащих графеновые нанопластинки («Графен») и МУНТ («Таунит-МД») производства компании ООО “НаноТехЦентр” (г. Тамбов, Россия).

Оценка воздействия УФ-части солнечного спектра (185 – 400 нм) проводилась на имитационной установке, источником света в которой служила ртутная лампа с полезной мощностью ~40 Вт, помещенная в вакуумную камеру (5×10^{-6} мм.рт.ст.) вместе с образцами. Площадь равномерного облучения составляла 2×2 см^2, время экспозиции 6 часов. Плотность потока энергии на образце составляла 0,26 Вт/см^2.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 190 – 2500 нм регистрировались на установке LAMBDA–1050 UV-VIS с помощью приставки «Интегрирующая сфера». Спектры отражения в среднем ИК-диапазоне (2 – 25 мкм) регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 3 Optica с помощью приставки 10Spec (Pike Technologies). В работе анализировались спектры поглощения, полученные путем пересчета спектров отражения с применением функции Кубелки-Мунка.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены снимки поверхности «чистой» эпоксидной смолы и смолы, модифицированной углеродными наполнителями до и после воздействия УФ излучения. На исходной поверхности наблюдаются крупные поры округлой формы. Исходная поверхность полимеров с добавлением углеродных наполнителей является более плотной и однородной. Воздействие УФ излучения приводит к растравливанию верхнего слоя полимера с образованием развитого микроструктурированного рельефа. Поверхность образцов с углеродными наполнителями после УФ воздействия становится пористой, что свидетельствует о разрушении полимерной матрицы. Следует отметить, что в случае образца с наполнителем «Таунит-МД» эффект воздействия УФ заметнее, чем для образца с наполнителем «Графен». Можно предположить, что это связано с более слабыми связующими силами между полимерной матрицей и наполнителем в случае МУНТ в сравнении с графеном.

На рисунке 2 а показаны спектры поглощения полимера без наполнителя и образцов эпоксидной смолы с графеном и МУНТ. Во всех спектрах присутствуют полосы при 262 и 315 нм ($\pi\rightarrow\pi^*$ переходы в ароматических группах) [3]. В образце без наполнителя наблюдается полоса при 525 нм, смещающаяся к 383 нм при добавлении наполнителей, а в случае графена – также уменьшающаяся по интенсивности. В чистой эпоксидной смоле длинные молекулярные цепи могут формировать дополнительные донорно-акцепторные комплексы, ответственные за проявление полосы при 525 нм. Голубое смещение при введении углеродных наполнителей можно объяснить укорочением молекулярных цепей и структурными дефектами, влияющими на сопряженность полимерной сети. Более сильное взаимодействие графена с матрицей объясняет снижение интенсивности данной полосы. В БИК-области немодифицированного полимера также выявлены полосы, обусловленные обертонами и составными колебаниями С–Н и О–Н связей.

На рисунке 2 б представлены спектры поглощения в средней ИК области. Для всех образцов как «чистой», так и модифицированной эпоксидной смолы проявилась широкая полоса в области 870 – 1300 см$^{-1}$, обусловленная колебаниями связей С–О, С–С, С–О–С, полоса при 1640 см$^{-1}$, обусловленная «пульсирующими» колебаниями ароматического кольца (С=С связи), а также широкая полоса при 3000 – 3500 см$^{-1}$, связанная с колебаниями О–Н связей в гидроксильных группах [3,4]. При добавлении углеродных наполнителей увеличивается интенсивность поглощения только в области частот 870 – 1300 см$^{-1}$. Так как интенсивность полос, обусловленных функциональными группами С=С и О–Н, не изменяется, можно предположить, что наполнитель не участвует в химических реакциях с матрицей. Увеличение поглощения в области 870 – 1300 см$^{-1}$ можно объяснить увеличением плотности связей С–О–С в эпоксидной матрице за счет межмолекулярного взаимодействия или сорбции полимера на поверхности углеродных частиц.

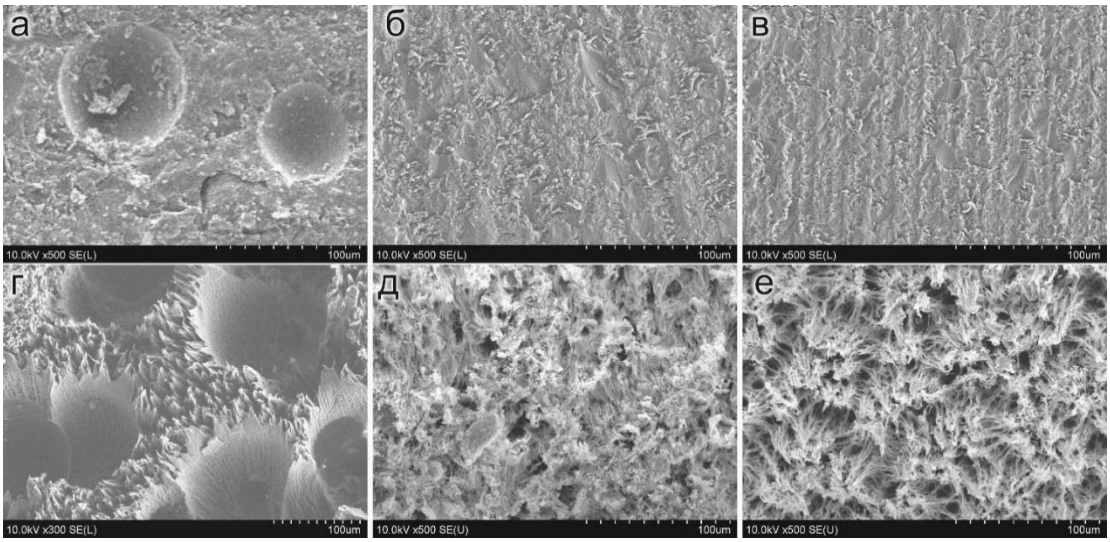


Рисунок 1. СЭМ-изображения образцов эпоксидной смолы без наполнителя (а, г) и с наполнителями «Графен» (б, д) и «Таунит-МД» (в, е) до (а, б, в) и после УФ облучения (г, д, е)

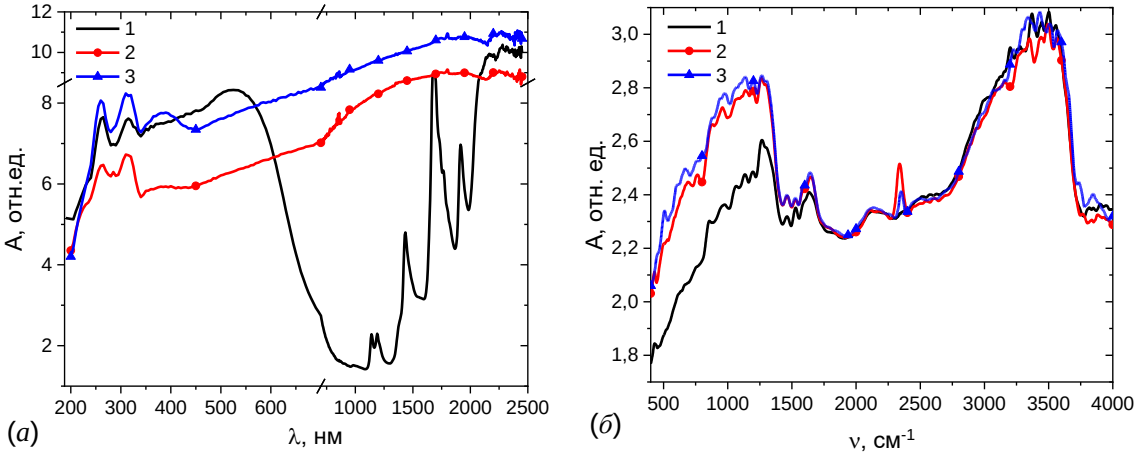


Рисунок 2. Спектры поглощения в УФ-БИК области (а) и в средней ИК области (б) образцов эпоксидной смолы без наполнителя (1) и с наполнителями «Графен» (2) и «Таунит-МД» (3)

На рисунке 3 представлены разностные спектры поглощения полученных образцов (спектры после УФ-облучения с вычитанием спектров исходных образцов). В случае немодифицированной эпоксидной смолы УФ облучение приводит к повышению интенсивности поглощения в области 500 – 680 нм, а также к усилению поглощения в области колебаний связи С–О–С и О–Н. Это свидетельствует о частичной деструкции полимерной матрицы под воздействием УФ облучения, сопровождающейся появлением продуктов, увеличивающих поглощение в видимой области, а также к образованию дополнительных карбонильных и гидроксильных связей. В случае образцов с углеродными наполнителями УФ облучение приводит к усилению поглощения в УФ области (220 – 230 нм) и, главным образом, в БИК области (1000 – 2500 нм), причем этот эффект выражен сильнее для наполнителя «Таунит-МД». В БИК области активно поглощают как графен, так и МУНТ. Усиление поглощения после УФ облучения может быть связано с увеличением концентрации наполнителя в поверхностном слое из-за деградации полимерной матрицы. Более сильный эффект в случае наполнителя «Таунит-МД» свидетельствует о том, что «эррозия» матрицы происходит интенсивнее в присутствии МУНТ, чем в случае графена, что согласуется с данными РЭМ. После УФ облучения в ИК спектрах модифицированных композитов наблюдается увеличение поглощения в области колебаний связи С–О–С, но в меньшей степени, чем для немодифицированного полимера. Аналогичное увеличение поглощения

также наблюдается в области О–Н связей. Это говорит о том, что углеродные наполнители уменьшают степень разрушения эпоксидных связей, но не влияют на процессы образования гидроксильных групп при УФ облучении.

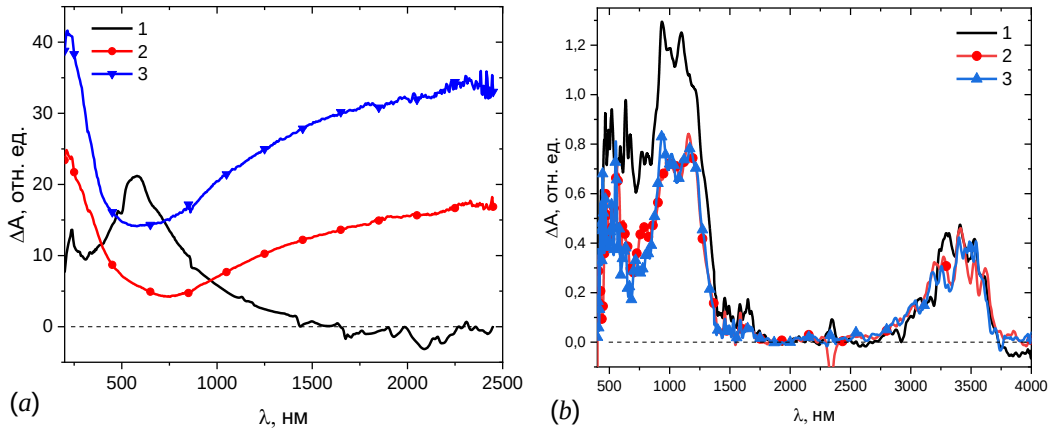


Рисунок 3. Разностные спектры поглощения (после УФ облучения за вычетом спектров исходных образцов) в УФ-БИК области (а) и в средней ИК области (б) образцов эпоксидной смолы без наполнителя (1) и с наполнителями «Графен» (2) и «Таунит-МД» (3)

Заключение

Изучены изменения морфологии поверхности и спектральные характеристики эпоксидных композитов, модифицированных графеновыми нанопластинками (наполнитель «Графен») и МУНТ (наполнитель «Таунит-МД»), под воздействием УФ-облучения. Спектральный анализ показал, что в исходных модифицированных образцах межфазное взаимодействие «наполнитель - матрица» более сильное в случае наполнителя «Графен», чем для «Таунита-МД». УФ-облучение приводит к деградации поверхности немодифицированной эпоксидной смолы, сопровождающейся увеличением поглощения в оптическом диапазоне, а также в области колебаний связей С–О–С и О–Н. Введение углеродных наполнителей в эпоксидную матрицу изменяет характер ее фоторазрушения, снижая степень деградации эпоксидных связей, что подтверждает защитный эффект наполнителей, но при этом не препятствует образованию гидроксильных групп. Более выраженные изменения выявлены в образцах с наполнителем «Таунит-МД», чем с наполнителем «Графен», что объясняется более слабым межфазным взаимодействием МУНТ с матрицей по сравнению с графеном.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований «Конвергенция – 2025» (задания 3.07.1.2, № ГР 20211910 и 3.07.1, № ГР 20211235).

Список использованных источников:

[1] B. Earp [и др.] Carbon 78 (2014) 108874.
[2] L. Yue [и др.] Composites Part B 219 (2021) 268-278.
[3] F. Noreen [и др.] Journal of Elastomers & Plastics 53(4) (2020) 1-13.
[4] A. Doblies [и др.] Polymers 11 (2019) 1-16.

Структурные, магнитные и термодинамические характеристики стронций-замещённого двойного перовскита

А. В. Блохин[1] , Е. Н. Степурко[1], А. В. Петров[2]*, С. К. Лазарук[3], S. Munkhtsetseg[4], D. Sangaa[5]

[1]*Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, 220050 г.Минск, Беларусь*
[2]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220092 г.Минск, Беларусь*
[3]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г.Минск, Беларусь*
[4]*Монгольский национальный университет, Улаабаатар хот-46, Бага тойру-49, 13330 г. Улан-Батор, Монголия*
[5]*Институт физики и технологии МАН, ул. Мира 5В, 13330 г. Улан-Батор, Монголия*

* e-mail: *petrov@physics.by*

Аннотация

По результатам магнитных измерений показано, что наноразмерные порошки ферромолибдата бария-стронция, полученные цитрат-гель методом и имеющие высокое сверхструктурное упорядочение катионов Fe/Mo (~92%), обладают магнитной многофазной структурой. Теплоемкость образцов ферромолибдата бария-стронция измерена методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5 – 370 K. В интервале 240 – 350 K наблюдается аномалия, связанная с фазовым переходом второго рода – переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Обнаружено, что теплоемкость в области низких температур не подчиняется закону *T*-кубов Дебая и имеет аномалии, обусловленные некооперативными магнитными превращениями.

Ключевые слова: ферромолибдат бария–стронция, рентгенофазовый анализ, намагниченность, термодинамические свойства, теплоемкость.

Введение

За последние 15 лет двойные перовскиты $A_2FeMoO_{6\pm\delta}$ (A = Ba, Ca, Sr, La) привлекли внимание исследователей как высококоррелированные системы с полуметаллическим поведением, повышенной температурой Кюри и зависимостью свойств от структурного упорядочения и состава [1]. В качестве объекта исследования выбран твёрдый раствор $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ (SBFMO), где введение бария усиливает магнитосопротивление, намагниченность насыщения и магнитокалорический эффект при комнатной температуре, что коррелирует со снижением температуры Кюри [2]. Однако влияние наноразмерных зёрен на магнитные параметры (коэрцитивную силу, температуру упорядочения) и особенности намагничивания полидисперсного порошка остается неясным.

Дополнительной задачей данной работы стало изучение ранее не исследованных термодинамических свойств ферромолибдата бария-стронция [3]. Методом адиабатической калориметрии в диапазоне 5 – 370 K определена теплоёмкость, а также рассчитаны приведённые энтальпия, абсолютная энтропия и приведенная энергия Гиббса.

Таким образом, целью данной работы был комплексный анализ структурных, магнитных и термодинамических характеристик соединения $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$, направленный на установление взаимосвязи между дефектной структурой, наноразмерными эффектами и функциональными свойствами материала.

Экспериментальная часть

Для синтеза $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6SrCO_3$ модифицированным цитрат-гель методом в качестве исходных компонентов использовались $BaCO_3$, Fe_2O_3 и MoO_3 [9]. Фазовый состав и степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo в образцах SBFMO определялись с использованием базы данных ICSD–PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения PowderCell, FullProf [4, 5] методом Ритвельда на основе данных рентгенофазового анализа (XRD). Дифрактограммы снимались при комнатной температуре со скоростью 60 °/ч в диапазоне углов $2\Theta = 10–90°$. В результате использования комбинированных режимов синтеза, при длительности отжига в течение 25 часов при температуре 1370 K было получено однофазное соединение ферромолибдата бария-стронция с наличием сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo P~ 92% .

Магнитные свойства полидисперсного нанопорошка SBFMO изучались с помощью универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System» фирмы «Cryogenic Ltd» в температурном диапазоне 4,2 – 300 K.

Теплоемкость образца $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ исследовалась в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (ЗАО «Термис», г. Москва, Россия) в температурном интервале 5 – 370 K. Конструкция калориметра, методика измерений и результаты градуировки и поверки установки описаны ранее [6, 7].

Результаты и их обсуждение

В результате исследований температурных зависимостей намагниченности нанопорошка $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$, выполненных в режимах “zero-field cooling” / “field-cooling” *(ZFC/FC)*, обнаружено, что при включении магнитного поля с магнитной индукцией B = 0,01 Тл при T = 4,2 K с последующим их нагревом, на зависимостях *ZFC* происходит резкое увеличение намагниченности порошка (M) до T_B, а при $T<T_B$ наночастицы находятся в метастабильном суперпарамагнитном состоянии и замороженном ферримагнитном состоянии (рис. 1).

При дальнейшем увеличении температуры наблюдается плавное уменьшение M и при T_H (температура необратимости) кривые зависимостей *ZFC* и *FC* сходятся. Данное обстоятельство указывает на магнитное двухфазное состояние нанопорошка SBFMO с наличием смеси суперпарамагнитных и ферримагнитных частиц.

Теплоемкость ферромолибдата бария-стронция до температуры 240 K монотонно увеличивается с повышением температуры (рис. 2), однако в интервале 240 – 350 K наблюдается аномалия, связанная с фазовым переходом второго рода – переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Этот фазовый переход воспроизводим, что было подтверждено экспериментальными значениями, полученными в двух сериях измерений. За температуру перехода $T_{tr} = (312,9 \pm 0,1)$ K принято значение, соответствующее максимальной величине избыточной теплоемкости в области превращения.

Значения избыточной теплоемкости рассчитывались согласно уравнению:

$$\Delta_{изб}C_P = C_P(эксп) - C_P(рег) \quad (1),$$

где $C_P(эксп)$ – экспериментальные значения теплоемкости вещества в области фазового перехода; $C_P(рег)$ – регулярная составляющая теплоемкости в области перехода, определенная по аппроксимирующему уравнению, полученному методом наименьших квадратов из экспериментальных данных в интервале (207 – 240) K и (350 – 370) K:

$$C_{p,m}(рег) / Дж\cdot K^{-1} \cdot моль^{-1} = -25,65 + 1,553\,(T/K) - 2,850 \cdot 10^{-3}\,(T/K)^2 + 1,726 \cdot 10^{-6}\,(T/K)^3 \quad (2)$$

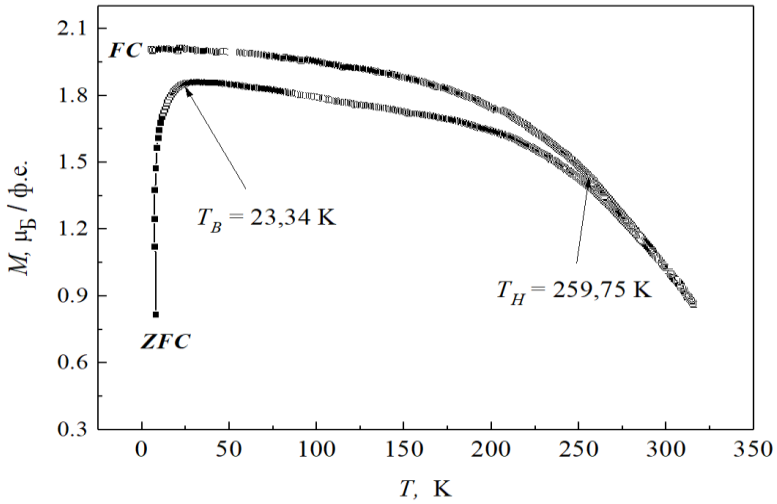


Рисунок 1. Температурная зависимость намагниченности нанопорошка $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ в магнитном поле 0,01 Тл

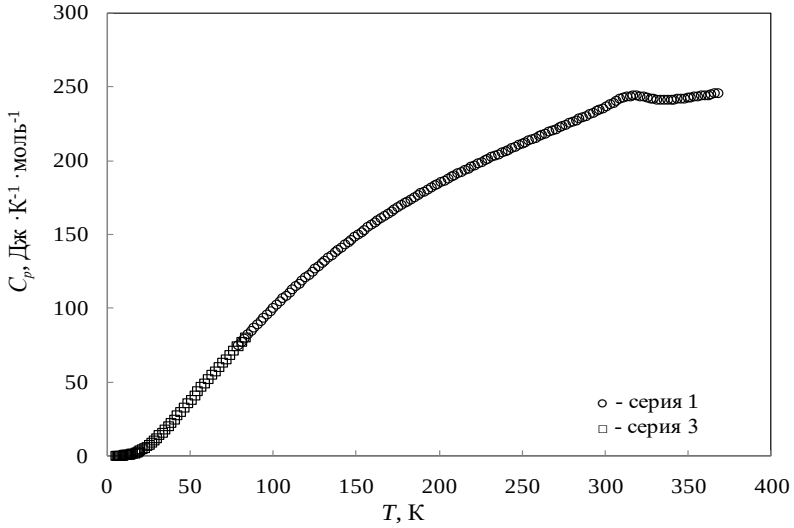


Рисунок 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ в температурном интервале 5 - 370 K

Избыточные энтальпия и энтропия фазового перехода получены интегрированием избыточной теплоемкости и приведенной избыточной теплоемкости по температуре и составили: $\Delta_{изб}H_m = (380,4 \pm 0,4)$ Дж $\cdot$ моль$^{-1}$ и $\Delta_{изб}S_m = (1,253 \pm 0,001)$ Дж $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ моль$^{-1}$.

Установлено, что теплоемкость исследованного соединения SBFMO в области низких температур не подчиняется закону T-кубов Дебая (рис. 3). Экстраполяция теплоемкости к $T \to 0$ K выполнена на основании эмпирического уравнения вида:

$$C_P = \alpha T + \beta T^3 + \gamma T^5 = 0,01749T + 1,3464 \cdot 10^{-5} T^3 + 3,374 \cdot 10^{-6} T^5 \quad (3),$$

где α – коэффициент, который описывает вклад электронов проводимости, β и γ – вклад колебаний решетки.

Рассчитаны стандартные термодинамические функции соединения в конденсированном состоянии в интервале (0 – 370) K. В таблице 1 приведены значения теплоемкости, абсолютной энтропии и приведенных энтальпии и энергии Гиббса при температуре 298,15 K.

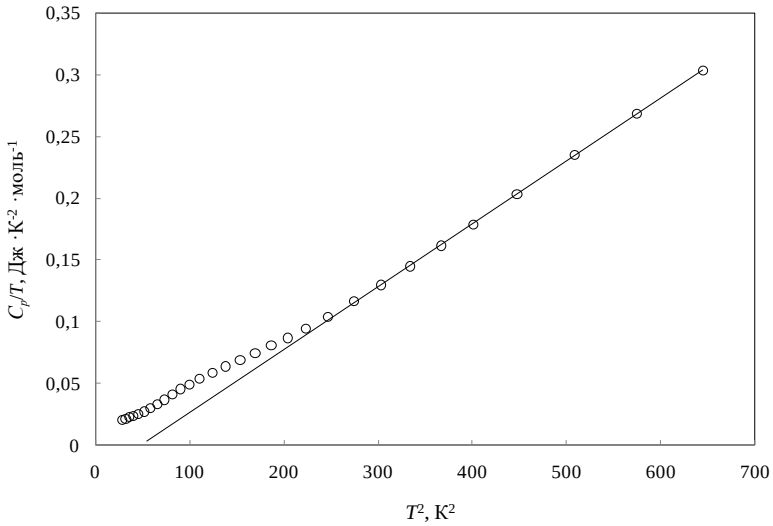


Рисунок 3. Зависимость приведенной теплоемкости $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ от квадрата температуры в интервале 5 – 25 K

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ при 298,15 K

$C^\circ_{p,\mathrm{m}}$	$\Delta^{\mathrm{T}}_0 H^\circ_{\mathrm{m}}/T$	$\Delta^{\mathrm{T}}_0 S^\circ_{\mathrm{m}}$	Φ°_{m}
229,7 ± 0,9	132,0 ± 0,5	243,9 ± 1,0	111,9 ± 1,1

Заключение

По результатам магнитных измерений показано, что наноразмерные порошки $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_{6-\delta}$, полученные цитрат-гель методом и имеющие высокое сверхструктурное упорядочение катионов Fe/Mo (~92%), являются полидисперсными и обладают магнитной многофазной структурой.

Методом адиабатической калориметрии впервые получены значения теплоемкости для ферромолибдатабария-стронция $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ в интервале 5 – 370 K. На температурной зависимости теплоемкости образца обнаружена аномалия, связанная с обратимым переходом материала в парамагнитное состояние; определены избыточные энтальпия и энтропия, а также температура фазового перехода. Установлено, что теплоемкость изученного образца в области низких температур не подчиняется закону T-кубов Дебая и имеет аномалии, обусловленные некооперативными магнитными превращениями, что свидетельствует о реализации суперпарамагнитного состояния в двойном перовските. Рассчитаны стандартные термодинамические функции $Sr_{0,2}Ba_{1,8}FeMoO_6$ в интервале (0 – 370) K.

Благодарность (финансирование)

Исследования выполнены в рамках 1.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021-2025 гг.) и проекта БРФФИ № Ф24МН-009.

Список использованных источников:

[1] D.Serrate [и др.] J. Phys.: Condens. Matter. 19 (2007) 023201
[2] V.Pandey [и др.] J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 2239-2244
[3] T. Shimada [и др.] Chem. Mater. 15 (2003) 4494–4497
[4] W.Kraus [и др.] Journ. of Appl. Crystallography 29 (1996) 301–303
[5] J. Rodríguez-Carvajal, Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. 26 (2001) 12–19
[6] A.V. Blokhin [и др.] J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 1377–1388.
[7] G.J. Kabo [и др.] J. Chem. Thermodyn. 131 (2019) 225–246.

Температурные зависимости свойств сегнетоэлектрических композитов в микроволновом диапазоне

Л. А. Близнюк[1], Н. В. Любецкий[2], В. В. Михайлов[1], В. И. Каско[1], Т. П. Петроченко[1*]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, д. 19, г. Минск, Республика Беларусь
[2] Белорусский государственный университет, кафедра радиофизики и цифровых медиа технологий, ул. Курчатова, 1, г. Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *tanya-petr@physics.by*

Аннотация

В данной работе представлены температурные зависимости электрофизических свойств объемных керамических образцов на основе сегнетоэлектрических (СЭ) твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST). Экспериментальные исследования выполнены с использованием микроволновой полосковой линии, коаксиальной измерительной ячейки и емкостного преобразователя в частотном диапазоне от 0,1 до 8,5 ГГц при температуре 20 °С.

Исследованы амплитудно-частотные характеристики коэффициента прохождения (S_{21}) микроволновой полосковой линии с образцом при его нагреве от 20 °С до 60 °С с интервалом 10 градусов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, керамические образцы, диэлектрическая проницаемость.

Введение

Сегнетоэлектрические материалы, такие как титанат стронция $SrTiO_3$ и титанат бария – стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, имеют значительные нелинейные свойства, что позволяет разрабатывать и создавать на их основе электрически управляемые микроволновые устройства. В настоящее время электрически управляемые компоненты на основе сегнетокерамики BST находят широкое применение в ускорительной технике [1]. Созданные электрически управляемые структуры с изменяющимся волновым сопротивлением на основе сегнетоэлектрических слоев позволили создать устройства для изменения направления излучения в миллиметровом диапазоне длин волн [2], а также для модуляции поляризации [3]. В работе [4] представлены результаты исследований электрофизических свойств объемных керамических образцов на основе сегнетоэлектрических твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ в микроволновом диапазоне.

Диэлектрическую проницаемость можно изменять с помощью электрических полей, магнитных полей, света, температуры. Среди материалов электронной техники перестраиваемые диэлектрические материалы демонстрируют более высокую перестраиваемость и более короткое время отклика.

Целью данной работы является получение зависимостей свойств сегнетоэлектрических композитов при температурах от 20 °С до 60 °С в микроволновом диапазоне.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований по обычной керамической технологии были изготовлены сегнетоэлектрические образцы в виде дисков толщиной 2 мм и диаметром 10 мм, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав сегнетоэлектрических образцов

Наименование образца	**bst 1**	**bst 2**	**bst 3**	**bst 4**	**srto**
$BaTiO_3$, %	10	30	50	70	0
$SrTiO_3$, %	90	70	50	30	100

Исследование свойств сегнетоэлектрических композиционных материалов на основе $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ проводилось с использованием векторного анализатора цепей Agilent E5071C и микрополосковой линии, которые показаны на рисунке 1. Для экспериментальных исследований была выбрана микрополосковая линия, так как она работает во всем указанном частотном диапазоне. На рисунке 1 также показан отрезок металлического волновода с сечением 90 х 45 мм^2, с помощью которого осуществлялось измерение свойств образцов в частотном диапазоне от 1,8 до 3,2 ГГц при использовании метода волноводно-диэлектрического резонанса. При этом контролируемый образец использовался как диэлектрический резонатор (ДР). Резонансная частота ДР, измеренная с помощью векторного анализатора, зависит, главным образом, от диэлектрической проницаемости материала образца и его объема.

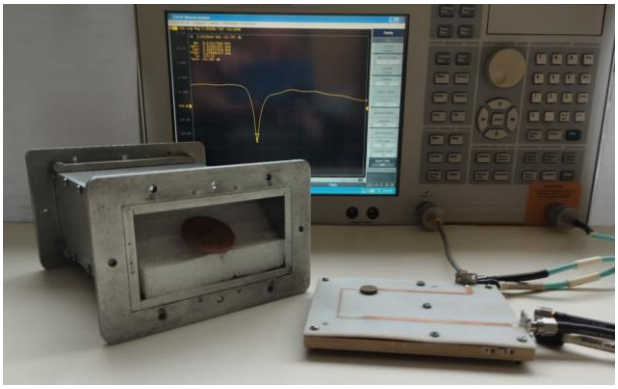


Рисунок 1. Экспериментальная установка для измерения электрофизических свойств сегнетоэлектрических материалов на базе векторного анализатора Agilent E 5071C и микрополосковой линии

Микрополосковая линия была изготовлена на ситалловой подложке и подключена между входом и выходом анализатора, на котором устанавливался режим измерения S_{21} (на проход). На полосковую линию устанавливался контролируемый образец, который в данном случае использовался как диэлектрический резонатор. По амплитудно - частотной характеристике ДР (на экране анализатора) определялась резонансная частота и добротность резонатора, по которым рассчитывалась диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, используя зависимость, приведенную в [5]. Для проведения температурных исследований, микрополосковая линия с контролируемым образцом помещались в камеру тепла, холода и влаги серии Bench-TopSU-261 (производства ESPEC Corp., Япония), в которой осуществлялся ее нагрев до 60 °C. В камере имелись технологические отверстия, через которые с помощью коаксиальных кабелей микрополосковая линия подключалась к векторному анализатору.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 а) приведены измеренные амплитудно-частотные зависимости коэффициента прохождения (S_{21}) микроволновой полосковой линии с образцом **srto** при его нагреве от 20 °C до 60 °C.

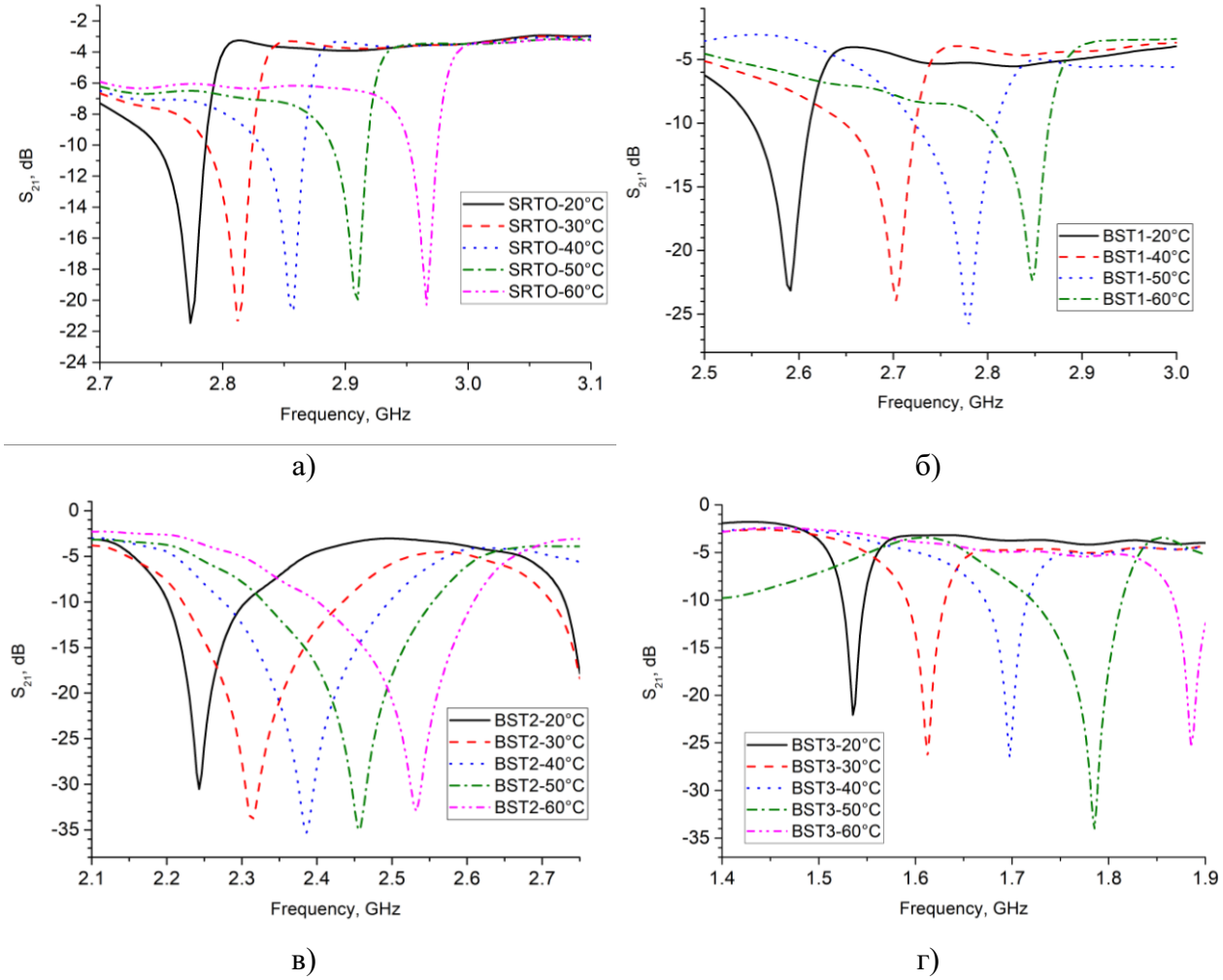


Рисунок 2. Амплитудно-частотные зависимости коэффициента прохождения (S_{21}) микроволновой полосковой линии в температурном интервале 20-60 °С с образцом: а) **srto**; б) **bst1**; в) **bst2**; г) **bst3**

Из амплитудно-частотных характеристик, показанных на рисунке 2 а) видно, что при температуре 20 °С резонансная зависимость имеет частоту равную F_{p20} = 2,774 ГГц. По значению этой резонансной частоты и геометрическим размерам образца **srto,** используя зависимость, приведенную в работе [5], была рассчитана его диэлектрическая проницаемость. Величина диэлектрической проницаемости при температуре 20 °С была равна ε_{20} = 210. При нагревании образца **srto** частотные зависимости сдвигаются вправо и при температуре 60 °С резонансная зависимость имеет частоту равную F_{p60} = 2,965 ГГц , при этом диэлектрическая проницаемость равна ε_{60} = 180. При увеличении температуры образца **srto** с 20 до 60 °С его резонансная частота увеличилась на ΔF = 191 МГц, а диэлектрическая проницаемость изменилась на 14,23%.

На рисунке 2 б) приведены измеренные амплитудно-частотные зависимости коэффициента прохождения (S_{21}) микроволновой полосковой линии с образцом **bst1** при его нагреве от 20 °С до 60 °С. При температуре 20 °С образец **bst1** имеет резонансную частоту равную F_{p20} = 2,59044 ГГц. При этом его диэлектрическая проницаемость равна ε_{20} = 263. При нагревании образца **bst1** до температуры 60 °С его резонансная частота увеличилась до значения F_{p60} = 2,85163 ГГц , при этом диэлектрическая проницаемость равна ε_{60} = 218. При увеличении температуры образца **bst1** с 20 до 60 °С его резонансная частота увеличилась на ΔF= 261 МГц, а диэлектрическая проницаемость изменилась (уменьшилась) на 17,1%.

На рисунке 2 в) приведены измеренные амплитудно-частотные зависимости коэффициента прохождения (S_{21}) микроволновой полосковой линии с образцом **bst 2** при его

нагреве от 20 °С до 60 °С. При температуре 20 °С образец **bst2** имеет резонансную частоту равную F_{p20} = 2,23271 ГГц. При этом его диэлектрическая проницаемость при температуре 20 °С равна ε_{20} = 349. При нагревании образца **bst2** до температуры 60 °С его резонансная частота увеличилась до значения F_{p60} = 2,54011 ГГц , при этом диэлектрическая проницаемость равна ε_{60} = 267. При увеличении температуры образца **bst2** с 20 до 60 °С его резонансная частота увеличилась на ΔF = 307,4 МГц, а диэлектрическая проницаемость изменилась на 23,49%.

На рисунке 2 г) приведены измеренные амплитудно-частотные зависимости коэффициента прохождения (S_{21}) микроволновой полосковой линии с образцом **bst 3** при его нагреве от 20 °С до 60 °С. При температуре 20 °С образец **bst3** имеет резонансную частоту равную F_{p20} =1,53145 ГГц. При этом его диэлектрическая проницаемость при температуре 20 °С равна ε_{20} = 656. При нагревании образца **bst3** до температуры 60 °С его резонансная частота увеличилась до значения F_{p60} = 1,8911 ГГц, при этом диэлектрическая проницаемость равна ε_{60} = 431. При увеличении температуры образца **bst3** с 20 до 60 °С его резонансная частота увеличилась на ΔF = 359,65 МГц, а диэлектрическая проницаемость изменилась на 34,29%.

При установке образца **bst4** на полосковую линию резонансные зависимости отсутствовали и наблюдалось сильное поглощение электромагнитных волн.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что с ростом содержания титаната бария в составе BST происходит смещение резонансных пиков в область более низких частот. У образцов с содержанием титаната бария 50% и более наблюдается сильное поглощение электромагнитных волн и резонансные зависимости отсутствуют.

Показано, что с ростом температуры резонансная частота образцов композитных материалов BST смещается в область более высоких частот. Данная зависимость может быть использована в различных системах и устройствах для изменения коэффициента отражения и фазы электромагнитной волны.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии», п/п «Наноструктура» (задание 2.13.3).

Список использованных источников:

[1] Е.А. Ненашева [и др.] Физика твердого тела. 51 (2009) 1468-1471.
[2] Р.А. Платонов [и др.] Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 3 (2016) 67—70.
[3] N.V. Lubetsky. MSMW 2001 Symposium Proceedings. Kharkov, Ukraine (4-9.06.2001) 630-632.
[4] Л.А. Близнюк [и др.] Сборник докл. 10 МНК «Актуальный проблемы физики твердого тела», г. Минск (22–26.05.2023) 283-286.
[5] G.J. Karonis [и др.] Progress in Electromagnetics Research 2 (1999)187–219.

Кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$

Г. С. Римский[1*], А. Л. Желудкевич[1], Н. А. Дубинин[1], И. И. Макоед[2], Доан Фан Тао Тиен[3]

[1]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь
[2]Брестский государственный университет им. А.С.Пушкина, г. Брест, Беларусь
[3]Нячангский институт технологических исследований и приложений Вьетнамской академии наук и технологий, г. Нячанг, Вьетнам

* e-mail: *grigorij.rimskij@mail.ru*

Аннотация

В работе исследуется система ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$, где варьируется содержание Yb (x = 0 – 0.1). Установлено влияние замещения катионов Fe^{3+} катионами Yb^{3+} на кристаллическую структуру, параметры элементарной ячейки, магнитные свойства (температуру Кюри, намагниченность) и взаимосвязь между составом и функциональными характеристиками ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$.

Ключевые слова: кристаллическая структура, ферриты, шпинель, иттербий.

Введение

Ферриты со структурой шпинели, такие как Ni-Zn ферриты, широко применяются в радиоэлектронике и высокочастотных устройствах благодаря их уникальному сочетанию физических свойств [1, 2]. Их общая формула $MeFe_2O_4$ (где Me – двухвалентные металлы, например, Ni, Zn, Co) позволяет варьировать состав для управления магнитными и электрическими характеристиками [3, 4]. Особый интерес представляет легирование редкоземельными элементами (например, Yb), которое может существенно влиять на кристаллическую структуру и магнитные свойства ферритов [5]. Редкоземельные ионы Yb^{3+} обладают большими магнитными моментами и способны изменять обменные взаимодействия между подрешётками, что приводит к модификации температуры Кюри, коэрцитивной силы и намагниченности насыщения [6].

Цель работы – изучить влияние замещения катионов Fe^{3+} на катионы Yb^{3+} на кристаллическую структуру, параметры элементарной ячейки, магнитные свойства (температуру Кюри, намагниченность) и взаимосвязь между составом и функциональными характеристиками ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$.

Методы эксперимента

Образцы ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ синтезированы золь-гель методом. Стехиометрические количества исходных соединений нитратов смешивали в дистиллированной воде до получения гомогенного раствора. После чего в раствор добавляли лимонную кислоту с мольным соотношением нитратов 2:1. Уровень pH раствора доводили до значения 7 с помощью 35% раствора аммиака. Раствор при постоянном перемешивании выдерживали 8 часов при 80 ˚C до образования геля. Полученный сухой гель сжигали при температуре 600 ˚C в течение 4 часов.

Исследование кристаллической структуры проведено с использованием метода рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре. Для обработки спектров дифракции использовали FullProf. Химический состав предоставленных образцов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Температурные зависимости намагниченности исследовались пондеромоторным методом в поле 0,86 Тл.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1, *а* на примере $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,95}Yb_{0,05}O_4$ представлена типичная рентгегонграмма образцов ферритов. Все дифракционные рефлексы описываются в рамках кубической симметрии с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. В такой структуре катионы A^{2+} и B^{3+} занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции и описываются формулой $[A^{2+}]^A[Fe^{3+}Fe^{3+}]^BO^{2-}$. Других рефлексы, связанных с примесями, в пределе обнаружения рентгеноструктурного анализа не наблюдается. Значения структурных параметров представлены в таблице 1. Средние размеры кристаллитов *D* и значения микродеформации *ε* в соединениях $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$ определены по данным рентгеновской дифракции с использованием уравнения Уильямсона-Холла (рис. 1, *б*). Средний размер кристаллитов уменьшается при замещении из-за подавления роста кристаллов, вызванного дефектами и границами зерен, что приводит к увеличению значений микронапряжений.

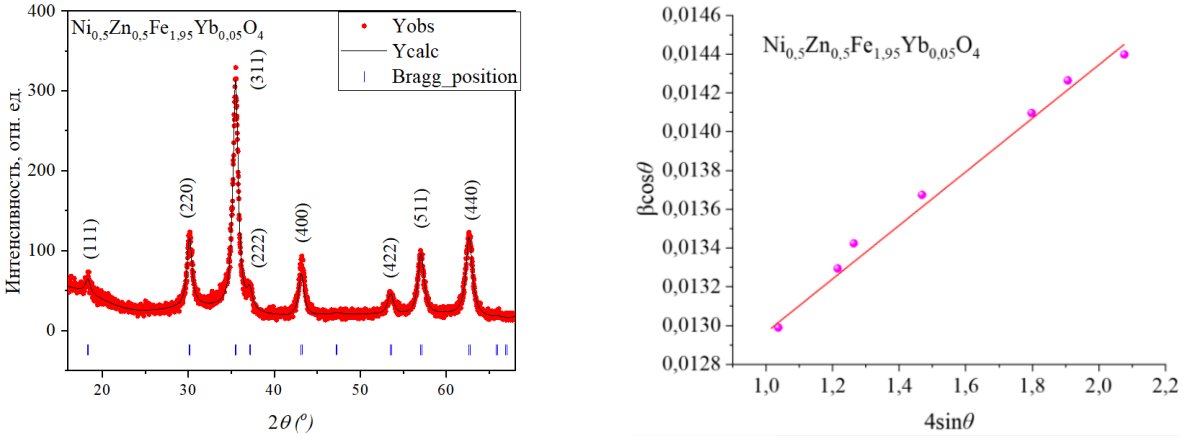


Рисунок 1. Рентгенограмма феррита $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,95}Yb_{0,05}O_4$ (*а*) и зависимость β cosθ от 4sinθ

С помощью ЭДС оценены элементные составы. Экспериментальный состав элементов хорошо согласуется с номинальным, что подтверждает что все образцы кристаллического феррита формируются в исходном виде без существенных потерь каких-либо ингредиентов и без следов каких-либо дополнительных элементов в пределах обнаружения.

Таблица 1. Численные значения параметра *a*, объёма *V* элементарной ячейки, среднего размера кристаллитов *D*, микродеформации кристаллической решетки *ε*, средних магнитных моментов при 80 K μ_{80K} исследуемых ферритов системы $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$

Состав	***a*, Å**	***V*, Å^3**	***D*, nm**	***ε*, 10^{-3}**	**μ_{80K}, μ_B**
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	8,3827	589,056	24,15	0,63	4,04
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,975}Yb_{0,025}O_4$	8,3851	589,564	12,21	0,65	3,01
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,95}Yb_{0,05}O_4$	8,3888	590,347	11,89	1,15	2,27
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,925}Yb_{0,075}O_4$	8,3904	590,674	10,85	1,48	1,76
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,9}Yb_{0,1}O_4$	8,3932	591,274	8,59	1,74	1,34

Результаты измерений температурных зависимостей удельной намагниченности ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$ показаны на рисунке 2. Анализ температурных зависимостей удельной намагниченности ферритов свидетельствует, что магнитную структуру ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Re_xO_4$ можно косвенно охарактеризовать ферримагнитным упорядочением, при котором магнитные моменты катионов Fe^{3+} в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) позициях антипараллельны, но не компенсируют друг друга полностью, что приводит к возникновению спонтанной намагниченности. Катионы Yb^{3+} занимая позиции катионов Fe^{3+} в кристаллической решетке, приводят к локальным искажениям и нарушению обменных взаимодействий. С увеличением концентрации замещения наблюдается снижение удельной

намагниченности, что связано с ослаблением обменных взаимодействий. Кроме того, температура фазового перехода «магнитный порядок-магнитный беспорядок», соответствующая фазовому переходу из ферримагнитного в парамагнитное состояние, также уменьшается с ростом концентрации редкоземельных элементов. Это снижение может быть обусловлено нарушением обменных взаимодействий Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}, которые являются основой ферримагнитного порядка в шпинелях.

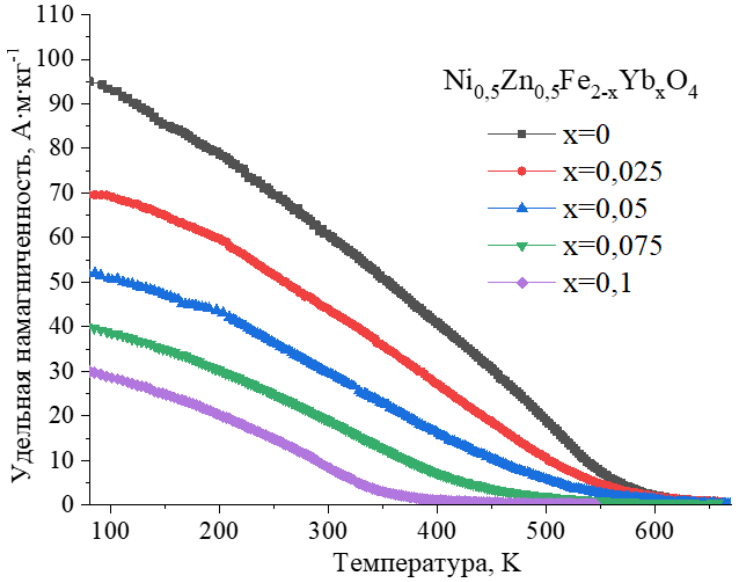


Рисунок 2. Температурные зависимости удельной намагниченности $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$

Заключение

Золь-гель методом получены образцы ферритов $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Yb_xO_4$. Выявлено увеличение параметров кристаллических ячеек исследуемых образцов, обусловленное различием величин радиусов катиона Fe^{3+} и катионов Yb^{3+}, а также локальными искажениями кристаллических решеток. Средний размер кристаллитов уменьшается при замещении из-за подавления роста кристаллов, вызванного дефектами и границами зерен, что приводит к увеличению значений микронапряжений. Из анализа температурных зависимостей удельной намагниченности ферритов установлено, что катионы Yb^{3+} занимая позиции катионов Fe^{3+} в кристаллической решетке, приводят к локальным искажениям и нарушению обменных взаимодействий, что приводит к снижению удельной намагниченности и температуры фазового перехода «магнитный порядок-магнитный беспорядок».

Благодарность (финансирование).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № Т24В-003.

Список использованных источников:

[1] M. N. Akhtar [и др.] Ceramics International. 9 (2021) 11878–11886.
[2] R. Kesavamoorthi [и др.] J. Supercond. Nov. Magn. 30 (2017) 1207–1212.
[3] S. G. Jamdade [и др.] Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2 (2023) 254–263.
[4] A.-H. El Foulani [и др.] Journal of Alloys and Compounds. 774 (2019) 1250–1259.
[5] J. Lin [и др.] Molecules 28 (2023) 6280–6298.
[6] C. E. Housecroft [и др.] Inorganic chemistry. Pearson (2018) 1297.

Наноструктурированные чувствительные покрытия на основе полиметилметакрилата для емкостных датчиков анализа содержания катионов цинка в воде

Д. В. Сапсалёв[1,2]*, Г. Б. Мельникова[1], А. С. Баранова[1], А. В. Аксючиц[3], Т. Н. Толстая[1], Д. А. Котов[3], С. А. Чижик[1]

[1]*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072 г. Минск, Республика Беларусь*
[2]*Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, ул. Советская, 18, 220030 г. Минск, Республика Беларусь*
[3]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г. Минск, Республика Беларусь*

* e-mail: *dsapsalev@list.ru*

Аннотация

Разработаны емкостные датчики анализа содержания катионов цинка в воде с чувствительными наноструктурированными покрытиями на основе полиметилметакрилата, сформированными методом спин-коатинга. Показано, что введение в структуру полимерного слоя селективного реагента (дитизона) позволяет снизить предел обнаружения катионов цинка до 10^{-5} мМ (≈ 6,5 10^{-4} мг/дм^3; ПДК Zn^{2+} в питьевой воде – 5 мг/дм^3), что позволяет считать разработанные сенсоры перспективными устройствами анализа качества воды.

Ключевые слова: емкостные датчики, полимерные нанокомпозиты, спин-коатинг, полиметилметакрилат, анализ качества воды.

Введение

Электрохимические датчики широко используются для количественного определения различных загрязнителей воды (пестицидов, антибиотиков, тяжелых металлов и пр.). Данный тип сенсорных устройств характеризуется быстрым откликом, высокой чувствительностью и простотой эксплуатации [1, 2]. Среди электрохимических сенсорных систем емксотные датчики становятся все более полпулярными благодря относительной простоте в разработке и практичности. Кроме того, их производство менее затратно по сравнению с системами, реализующими другие способы детектирования (вольтамперометрия, кондуктометрия и пр.), что открывает перспективы серийного производства [2].

Большим потенциалом применения в качестве чувствительных слоев емкостных датчиков, обеспечивающих улучшенные эксплуатационные характеристики, обладают полимерные и нанокомпозиционные полимер-неорганические покрытия [3].

Экспериментальная часть

Емкостной датчик встречно-штыревого типа представляет собой слой никеля заданной топологии, сформированный методом ионно-лучевого распыления (установка ВУ-1БСп, СССР) на ситалловой подложке с предварительной очисткой в плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении (система генерации плазмы при атмосферном давлении, ЦМИ НИЧ БГУИР, Республика Беларусь) [4].

Покрытия полиметилметакрилата (ПММА, Sigma-Aldrich, M_r = 10000) формировали методом спин-коатинга из раствора в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл. Композиционные покрытия формировали из суспензии, полученной смешиванием (1 : 1 по объему) раствора полимера (с = 2 мг/мл) и взвеси наночастиц диксида кремния (SiO_2, Sigma-Aldrich, d = 10–20 нм) в хлороформе (с = 0,5 мг/мл), с последующей обработкой ультразвуком в течение 10 мин [4].

Функционализированные покрытия, содержащие селективный реагент – дитизон (ДТЗ, Интерхим, квалификация ч.д.а.), наносили из суспензий, полученных смешиванием раствора ПММА (с = 2 мг/мл) с предварительно полученной суспензией SiO_2/ДТЗ (1 об. ч. SiO_2 (с = 2 мг/мл) в хлороформе + 1 об. ч. насыщенного при 20 °С раствора ДТЗ в этаноле, ультразвуковая обработка в течение 10 мин). После добавления к раствору полимера суспензии наночастицы/краситель (объемное соотношение 1 : 1) повторяли процедуру обработки ультразвуком в течение 5 мин.

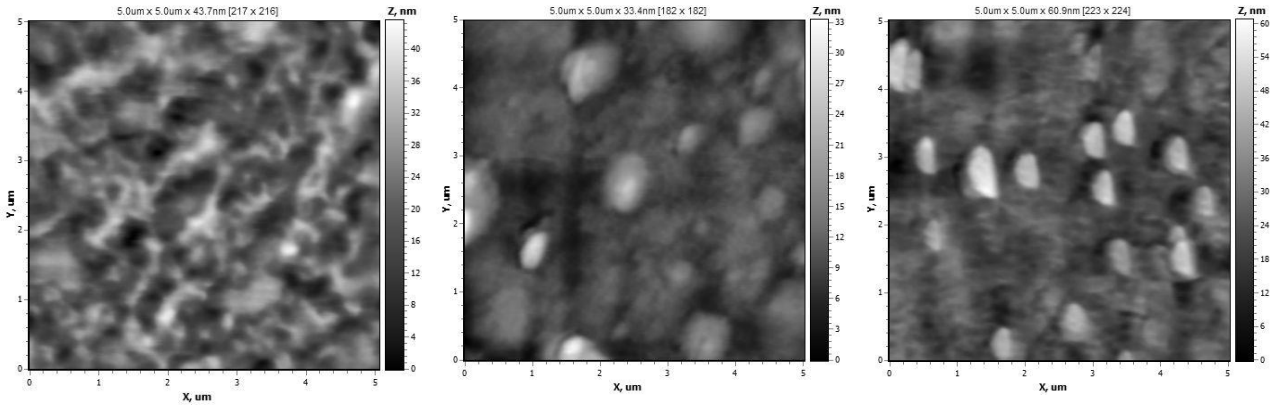
Структуру поверхности сформированных покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) с использованием кремниевых кантилеверов FMG 01 (TipsNano, Российская Федерация).

Оценку емкостных характеристик датчиков (измеритель иммитанса Е7-25, Республика Беларусь) проводили при выдерживании в растворах $ZnSO_4$ с различными концентрациями в течение 10 мин, рабочая частота – 120 Гц [4].

Калибровочные растворы готовили из $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (квалификация х.ч.) растворением навески в дистиллированной воде с последующим разбавлением. Объем анализируемой пробы составлял 60 мл.

Результаты и обсуждение

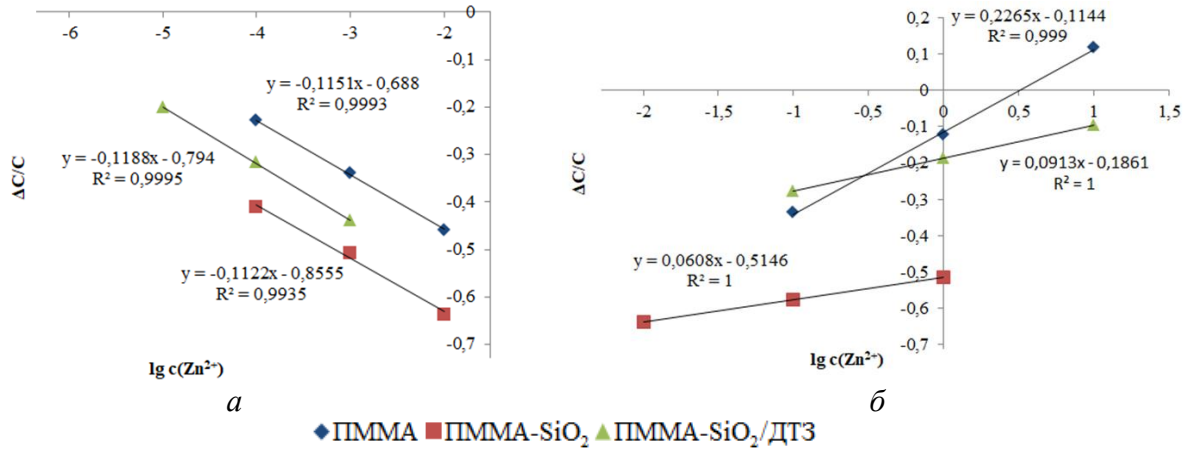
Данные АСМ-анализа чувствительных покрытий, сформированных методом спин-коатинга на поверхности никелевых электродов, представлены на рисунке 1. Показано, что пленка ПММА имеет ячеистую структуру (рисунок 1, *а*). Нанокомпозиционные покрытия, сформированные из суспензий ПММА–SiO_2 и ПММА–SiO_2/ДТЗ, плотные с относительно равномерным распределением конгломератов сферической и элипсовидной форм (рисунок 1, *б, в*).



а *б* *в*

Рисунок 1. Структура чувствительных покрытий ПММА – *а*, ПММА–SiO_2 – *б* и ПММА–SiO_2/ДТЗ – *в*, сформированных методом спин-коатинга на поверхности никелевых электродов

На основании данных изменения емкости в растворах сульфата цинка с различной концентрации показано, что датчики с чувствительными полимерным и нанокомпозиционными слоями демонстрируют два линейных диапазона (ЛД) определения катионов цинка (рисунок 2) в области малых (от 10^{-5} мМ до 10^{-2} мМ) и больших (от 10^{-1} мМ до 10 мМ) концентраций.



а *б*

$c(Zn^{2+}) = 10^{-5}$ мМ – 10^{-2} мМ – *а*; $c(Zn^{2+}) = 10^{-2}$ мМ – 10 мМ – *б*

Рисунок 2. Относительные емкостные характикистики датчиков (при 120 Гц) с чувствительными покрытиями ПММА, ПММА–SiO_2 и ПММА–SiO_2/ДТЗ, сформированными методом спин-коатинга на поверхности встречно-штыревых никелевых электродов

Введение в структуру чувствительного покрытия селективного реагента (дитизона) позволяет снизить предел обнаружения (ПО) катионов цинка до 10^{-5} мМ (≈ 6,5 10^{-4} мг/дм^3; ПДК Zn^{2+} в питьевой воде – 5 мг/дм^3 (СанПиН 10-124 РБ 99)).

В области больших концентраций датчики, модифицированные покрытиями ПММА и ПММА–SiO_2/ДТЗ, имеют одинаковый ЛД (10^{-1} мМ – 10 мМ). ЛД сенсора с покрытием ПММА–SiO_2 составляет 10^{-2} мМ – 1 мМ (рисунок 2).

Следует отметить существенные отличия коэффициента пропорциальности линейных дипизонов датчиков в области больших концентраций, что обсуловлено влиянием природы чувствительных слоев на параметры протекания полимолекулярной адсорбции катионов цинка.

Заключение

Разработаны емкостные датчики встречно-штыревого типа с чувствительными покрытиями ПММА, ПММА–SiO_2 и ПММА–SiO_2/ДТЗ. Показано, что введение в структуру сенсорного слоя селективного реагента (дитизона) позволяет на порядок снизить предел однаружения катионов Zn^{2+} (до 10^{-5} мМ) по сравнению с датчиками, модифицированными покрытиями ПММА и ПММА–SiO_2. Емкостные сенсорные системы с чувствительными полимерными и нанокомпозиционными полимер-неорганическими покрытиями могут быть использованы для анализа качества воды.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Энергетические и ядерные процессы и технологии», подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» (задание 2.25).

Список использованных источников:

[1] M. Li [и др.] ACS Sustainable Chemistry & Engineering 1(7) (2013) 713–723.
[2] T. Hu [и др.] Sensors 23 (2023) 4125.
[3] A. Shakeel [и др.] Chemosphere 30(1) (2022) 134923.
[4] Д. В. Сапсалёв [и др.] Докл. Нац. акад. наук Беларуси 68(3) (2024) 247–254.

Структура и механические свойства a-C покрытий, осажденных импульсным испарением графита

К. А. Саховский*

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», ул. Советская, 104, 246019 г. Гомель, Беларусь

*e-mail: *sakhovskij.kirill.07@gmail.com*

Аннотация

Проведен анализ структуры и механических свойств углеродных покрытий, осажденных из сепарированных потоков углеродной плазмы при различных напряжениях разряда. Методом АСМ установлена зависимость шероховатости и размера зерна от напряжения разряда. Показано, что твердость и модуль упругости покрытий, зависит от фазового состава покрытий, который определяется отношением как sp^2/sp^3 гибридизированных атомов углерода, так и размером, количеством и степенью структурой упорядоченности Csp^2 кластеров. Установлена зависимость между режимами испарения катода и свойствами покрытий. Определены оптимальные режим работы источника позволяющие достичь требуемый комплекс функциональных свойств.

Ключевые слова: покрытия, углерод, напряжение разряда, структура, механические свойства.

Введение

Современные технологии требуют создания материалов с поверхностными слоями, обладающими уникальными свойствами: высокой твердостью, износостойкостью, низким трением и устойчивостью к агрессивным средам. Углеродные покрытия достаточно широко применяются в микроэлектронике, медицине, аэрокосмической и автомобильной промышленности, в MEMS устройствах [1]. Однако их свойства сильно зависят от структуры, которая, в свою очередь, определяется условиями и режимами формирования плазменного потока. Существует проблема связи между технологическими параметрами (например, энергией ионов, напряжением плазмы) формирования ионного потока и структурными характеристиками, свойствами покрытий, что ограничивает возможность оптимизации структурно-фазового состава и механических свойств для решения для конкретных задач [2,3]. Сепараторы, интегрированные в разрядный контур, играют ключевую роль в управлении энергетическими и временными параметрами углеродной плазмы, генерируемой в импульсных системах, и напрямую влияют на структуру и свойства формируемых покрытий [4, 5].

Целью данной работы является установление структуры и свойств углеродных покрытий, осажденных при различных режимах испарения.

Экспериментальная часть

Углеродные покрытия осаждали из потоков импульсной углеродной плазмы при частоте следования импульсов 5 Гц и различных напряжениях (U, В) разряда. Количество импульсов составляло 3000. В качестве сепаратора использовали свободновисящий соленоид, расположенный внутри вакуумной камеры и выполненный в виде четверти тора с углом поворота на 90° и включенный в анодную цепь испарителя [6].

Морфологию поверхности покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с участка поверхности размером 4×4 мкм (Solver-PRO P47, Россия). В результате были получены значения шероховатости Ra (нм) и размер зерна $D_{ср}$ (нм).

Исследование структуры углеродного покрытия проводились при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (Senterra 2, Bruker). Полученные спектры математически обрабатывали с использованием программного продукта Opus (Bruker).

Триботехнические испытания проводили по схеме «сфера-плоскость» при возвратно поступательном перемещении плоскости, с нормальной нагрузкой 1 Н на индентор диаметром 5 мм, изготовленном из стали ШХ15, при скорости 0,067 м/с. Величину объемного износа контртела j и значения коэффициента трения μ определяли расчетным методом.

Измерения твердости и модуля упругости проводили методом наноиндентирования в режиме с линейной разверткой прикладываемой силы нагружения (НаноСкан 4D, Россия) при нагрузке 40мН. С целью обеспечения метрологически достоверных значений измеренных параметров на каждом образце покрытий проводилось по 15 измерений при идентичных условиях нагружения, затем результаты измерений статистически обрабатывали.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены спектры КР осажденных углеродных покрытий.

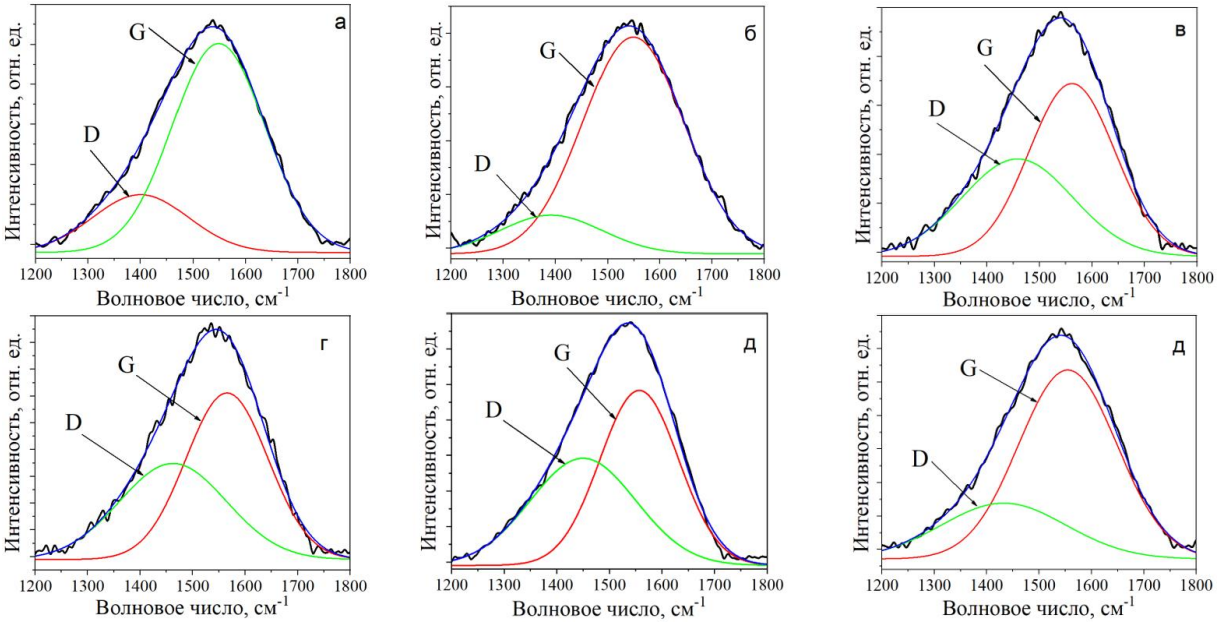


Рисунок 1. Спектры КР покрытий, осажденных при различных U (В) разряда:
а - 200; б- 250; в- 300; г- 350; д - 400; е- 450

Интенсивности D (~1350 см$^{-1}$) и G пиков (~1500–1600 см$^{-1}$), их положение и полуширина позволяют получить информацию об отношении sp^2 и sp^3 связей, а также о размере кластеров (La), образованных атомами углерода с sp^2 связями. Для расчета размера кластеров La часто используется отношение, предложенное в работе [6]. Согласно работам [7-9] между параметрами спектров КР и структурой покрытий существует следующая зависимость:

1. Увеличение содержания sp^3 фазы → снижение I_D/I_G отношения, смещение G пика в область низких волновых чисел, увеличение полуширины G пика.
2. Графитизация т.е. рост sp^2 фазы → увеличение I_D/I_G отношения, смещение положения G пика в область высоких волновых чисел, уменьшение полуширины G пика.

Результаты математической обработки спектров КР осажденных покрытий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры спектров КР осажденных покрытий

$U_{разряда}$, В	Полуширина G пика, $см^{-1}$	Центр G пика, $см^{-1}$	I_D/I_G отношение	La, нм
200	206 ± 2	1550 ± 2	0,31	3,1
250	228 ± 3	1549 ± 3	0,18	5,4
300	195 ± 6	1561 ± 4	0,71	1,4
350	184 ± 7	1566 ± 4	0,15	6,5
400	176 ± 3	1557 ± 2	0,82	1,2
450	221 ± 5	1554 ± 4	0,38	2,6

Анализ результатов, позволяет сделать следующие выводы о структуре покрытий:

1. При формировании покрытий с напряжением разряда (200–250 В): доля sp^3 атомов углерода не превышает ~40%, в структуре покрытий преобладают кластеры крупного размера (La > 3 нм), т.е. структура покрытий аморфна с преобладанием sp^3 атомов углерода [10].

2. Напряжение разряда находится в диапазоне (300–350 В): происходит снижение sp^3 х связей (<30%), что определяет протекание процессов графитизации углеродной матрицы, при этом размер кластеров (La~1,2–1,4 нм) достигает минимальных значений. Однако при напряжении разряда 350 В происходит существенное увеличение размера кластера La, что можно объяснить наличием электромагнитного сепаратора, включенного в разрядную анодную цепь испарителя, что приводит к значительному увеличению длительности разряда и, как следствие этого, изменению энергии поступающих на подложку ионов.

3. Область напряжений разряда от 400 В до 450 В: происходит увеличение концентрации атомов углерода в состоянии с sp^3 гибридизированными связями. Такое изменение структуры определятся реимплантаций ионов углерода в поверхностный слой растущего покрытия. Структура покрытий является неоднородной и представляет собой сочетание sp^2 и sp^3 фаз. Такая структура характерна для аморфного углеродного покрытия.

Увеличение длительности импульсного разряда приводит к тому, что ионы дольше находятся в плазменном потоке и ускоряются электрическим полем, что может привести к увеличению их энергии. Если энергия ионов возрастает, они сильнее взаимодействуют с поверхностью подложки, нагревая ее. Более высокая температура подложки увеличивает подвижность адсорбированных атомов и это может способствовать образованию более крупных кластеров, путем коалесценции адсорбированных атомов углерода [11]. Важно упомянуть, что изменение энергии ионов влияет на процессы нуклеации и роста кластеров. Высокоэнергетические ионы могут вызывать большее уплотнение покрытия, но также способствуют образованию дефектов, являющихся центрами образования кластеров.
Результаты анализа морфологий сформированных покрытий приведены в таблице 2

Таблица 2. Механические свойства и параметры поверхностей морфологии

U, В	μ	j, 10^{-16} $м^3/(Н·м)$	H, ГПа	E, ГПа	Ra, нм	$D_{ср}$, нм
200	0,15	3,9	13	159	7,9	52
250	0,19	0,4	12	151	4,6	16
300	0,15	0,4	14	149	3,5	14
350	0,14	0,2	21	167	2,6	12
400	0,15	0,5	17	159	0,6	5
450	0,17	1,2	14	158	11,2	32

Шероховатость Ra покрытий, осажденных при низком напряжении (до 250 В) максимальна, что связано с минимально толщиной покрытий и возможно островковой поверхностной структурой покрытий, при увеличении напряжения наблюдается ее снижение с достижением минимальных значений при напряжении разряда 400 В. Минимальная шероховатость (Ra =0,6) при 400 В достигается формированием плотной наноструктуры с

однородными зернами, где коалесценция уравновешена скоростью осаждения новых частиц. Рост шероховатости при 450 В (Ra=11,2 нм) связан с агрегацией крупных зерен и пористостью Увеличение шероховатости покрытия при достижении напряжения разряда 450 В, можно объяснить увеличением количества микрочастиц в потоке, захватываемых более плотным плазменным потоком. Размер зерна монотонно снижается с ростом напряжения разряда [12]. Минимальный коэффициент трения наблюдается для покрытия, осажденном при напряжении 400 В – это можно объяснить большим содержанием sp^2 фазы, а также низкой поверхностной шероховатостью. Максимальный коэффициент трения установлен для покрытия, осажденном при напряжении 250 В – это объясняется высокой степенью разупорядоченности и, соответственно, большим содержанием sp^3 фазы. Износ контртела определяется рядом параметров, таких как отношение sp^2/sp^3 гибридизированных атомов углерода, размер графитовых кластеров, параметрами поверхностной морфологии и имеет сложную зависимость от их значений. Установлено, что изменения твердости и модуля упругости соответствуют изменению микроструктуры и, в нашем случае, достигают максимальных значений при напряжении разряда 350 В. Неконтролируемый рост зерен (как при напряжении разряда 450 В) ухудшает механические свойства [13, 14].

Заключение

Проведен анализ изменения структуры, поверхностной морфологии углеродных покрытий, осажденных из сепарированных потоков углеродной плазмы при различном напряжении разряда. Показано что изменение структуры и свойств неоднозначно связано, и определяется не только содержанием sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов углерода, но и размером кластеров. Полученные результаты подчеркивают важность управления процессом генерации углеродной плазмы для получения покрытий с заданными характеристиками. Это критично для применений в микроэлектронике и машиностроении, где требуются сверхтвердые или сверхгладкие поверхности.

Благодарность (финансирование). Работа выполнена в рамках ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (НИР № 20212075)

Список используемых источников

[1] J. Vetter. Surface and Coatings Technology 257 (2014) 213–240.
[2] E. J. Tochitsky [и др.] Surface and Coatings Technology 47 (1991) 292–298.
[3] A. Anders. Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 319–330.
[4] P. J. Fallon [и др.] Phys. Rev. B 48 (1993) 4777–4782.
[5] Д. Г. Пилипцов [и др.] Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого 4 (2023) 40-51.
[6] F. Tuinstra. J. of Chem. Phys. 53 (1970) 1126–1130.
[7] J. Robertson. Material Science and Engineering 37 (2002) 129–2811.
[8] J. Robertson. Pure and Appl. Chemistry 66 (1994) 1789–1796.
[9] J. Robertson [и др.] Phys. Rev. B 35 (1987) 2946–2957.
[10] Tsai Pi-Chuen [и др.] Surface and Coatings Technology 202 (2008) 5350–5355.
[11] J. Koskinen [и др.] J. of Appl. Physics. 84 (1998) 648–650.
[12] Y. Yamada [и др.] Tribology Intern 169 (2022) 107486.
[13] H. Ito [и др.] J. of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 1–7.
[14] A. Shakil [и др.] Tribology Letters 69 (2021).

Синтез и электрофизические свойств пленок оксида цинка для датчиков газа

Т. В. Свистова[1]*, Е. С. Рембеза[2], Н. Н. Кошелева[1], Белых М.А.[1], М. Д. Конев [1], Д. В. Чурилов[1]

[1]*Воронежский государственный технический университет,*
ул. 20-летия Октября, 84, 394006 г. Воронеж, Россия
[2] *Воронежский государственный университет,*
Университетская пл., 1, 394006 г. Воронеж, Россия

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

Аннотация

Работа посвящена синтезу пленок оксида цинка методом спрей-пиролиза из золь-геля и исследованию их электрофизических (толщина, поверхностное сопротивление, ширина запрещенной зоны), оптических (пропускание, поглощение) и газочувствительных свойств.

Ключевые слова: оксид цинка, спрей-пиролиз, золь-гель, газовая чувствительность

Введение

Пленки оксида цинка (ZnO) обладают высокой устойчивостью к атмосферным воздействиям, высокой прозрачностью в области видимого и инфракрасного спектра, благодаря чему широко используются в изготовлении полупроводниковых устройств в качестве прозрачных проводящих покрытий и для создания электрических контактов тонкопленочных солнечных элементов. Кроме того, оксид цинка используют в качестве материала для чувствительных элементов химических сенсоров газов с высокой чувствительностью, селективностью и стабильностью [1].

Цель работы – исследование электрофизических свойств и газовой чувствительности тонких пленок оксида цинка, изготовленных методом спрей-пиролиза из золь-геля, и оценка возможности их применения в качестве чувствительного элемента датчика газа.

Экспериментальная часть

Нелегированные пленки оксида цинка и пленки оксида цинка, легированные алюминием 0,5 - 1 мол. % (ZnO : Al), изготовлены на стеклянных подложках методом спрей-пиролиза из золь-геля. Для приготовления золя использовались: дигидрат ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), пропанол, диэтиламин и наногидрат нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Пропанол и диэтиламин выполняют роль растворителя и стабилизатора соответственно [2]. Для нанесения раствора создавался аэрозоль при помощи аэрографа OPHIR AC004A, имеющего сопло диаметром 0,3 мм, давление воздуха для аэрографа создавалось безмасляным поршневым компрессором AS186. Нанесение растворов методом спрей-пиролиза производилось на предметное стекло для микропрепаратов (ГОСТ 9284-75) размером 26×76×1 мм. Стеклянная подложка нагревалась ИК керамическим нагревательным элементом размером 245×60 мм. Подложка располагалась вдоль нагревателя по центру для того, чтобы добиться равномерного нагрева. Температура поверхности измерялась пирометром HoldPeak hp-1500. Нанесение пленок производилось при температурах 150 - 400 °C. Пленки ZnO и ZnO : Al (20, 40, 100, 200 и 260 слоев; 1 слой предполагает 1 проход аэрографа) были нанесены при температуре 400 °C.

Толщина плёнок измерялась на интерференционном микроскопе МИИ-4.

Оптические параметры исследовались на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М. Экспериментально измерена зависимость коэффициента пропускания T от длины волны λ, затем рассчитан коэффициент поглощения α и построена зависимость в координатах $(\alpha h\nu)^2 =$

$f(h\nu)$ для прямых переходов и в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ для непрямых переходов, из которых определялся тип оптических переходов и оценивалась ширина запрещенной зоны.

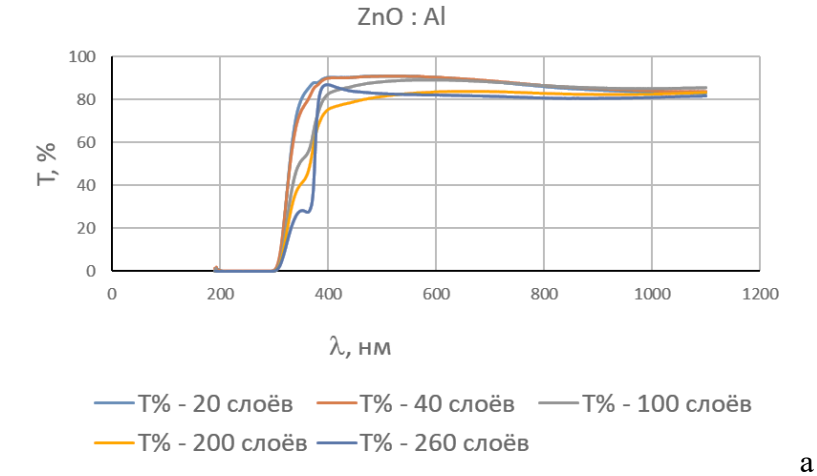
Поверхностное сопротивление измерялось на вычислительно-измерительном комплексе для измерения удельного и поверхностного электросопротивления четырехзондовым методом ВИК-УЭС.

Газовая чувствительность определялась как отношение сопротивления пленки в парах исследуемого вещества ($R_г$) к сопротивлению пленки в чистом воздухе ($R_в$): $S_g = \frac{R_г}{R_в}$.

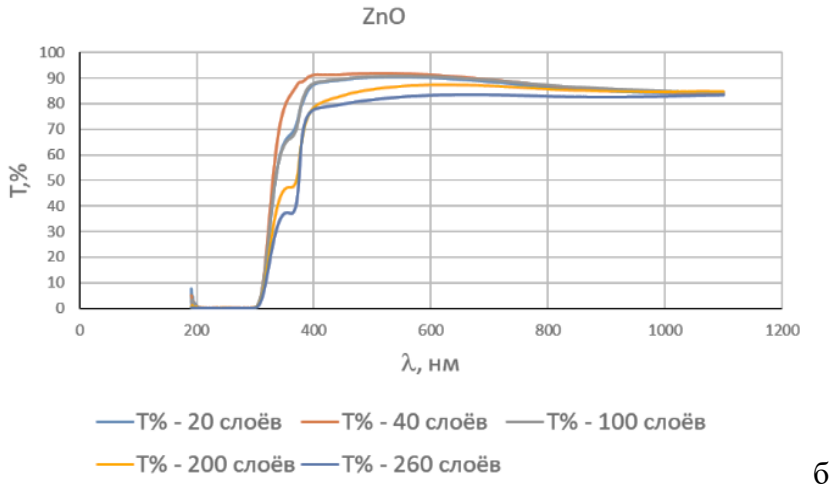
Результаты и обсуждение

Пленки ZnO (20, 40 и 100 слоёв) и ZnO : Al (20, 40 и 100 слоёв) имеют толщину от 0,5 до 1,1 мкм и поверхностное сопротивление от 285,2 кОм/□ до 229,5 кОм/□ для плёнок ZnO и от 404,1 до 196,7 кОм/□ для плёнок ZnO : Al в зависимости от количества слоев. Установлено, что с увеличением числа слоёв толщина плёнки и оксида цинка, и оксида цинка, легированного алюминием, возрастает, а поверхностное сопротивление пленок уменьшается.

Оптические свойства пленок оксида цинка оценивались с точки зрения их прозрачности в видимом диапазоне света и значений ширины запрещенной зоны. Были исследованы оптические свойства плёнок ZnO и ZnO : Al 20, 40, 100, 200 и 260 слоев. Установлено, что пленки ZnO и ZnO : Al независимо от количества слоев обладают оптическим пропусканием 80 – 90 % (рис. 1).



а



б

Рисунок 1. Спектры оптического пропускания пленок ZnO : Al (а) и пленок ZnO (б)

Спектры поглощения пленок лучше спрямляются в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, что соответствует непрямым оптическим переходам, а ширина запрещенной зоны имеет величину

порядка 3,7 эВ (рис. 2), что немного больше ширины запрещенной зоны монокристаллов ZnO (ΔE = 3,36 эВ) и может быть следствием нестехиометрии состава синтезированных пленок оксида цинка. Измерены температурные зависимости сопротивления пленки ZnO : Al (260 слоев) при нагреве и охлаждении (рис. 3).

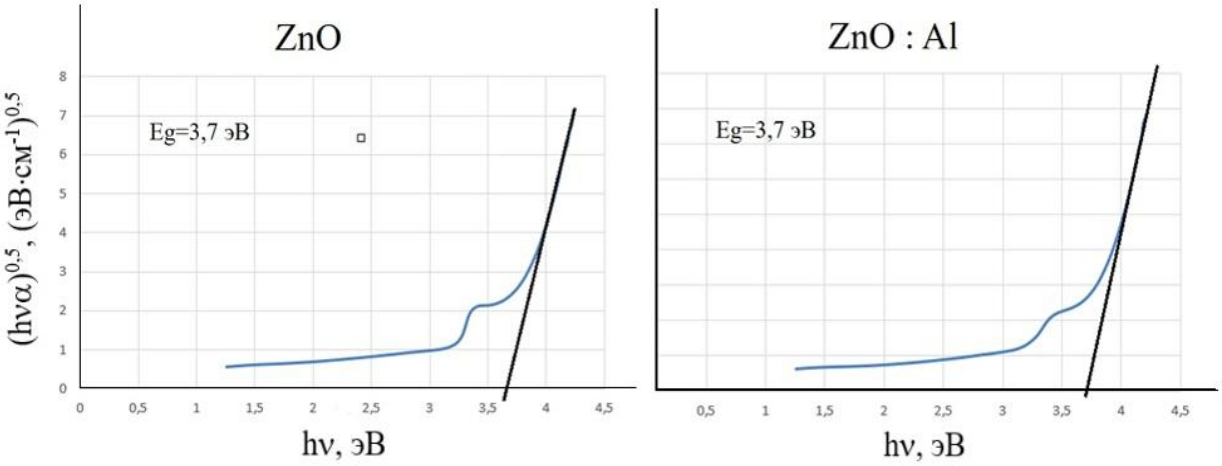


Рисунок 2. Определение ширины запрещенной зоны пленок ZnO и ZnO : Al

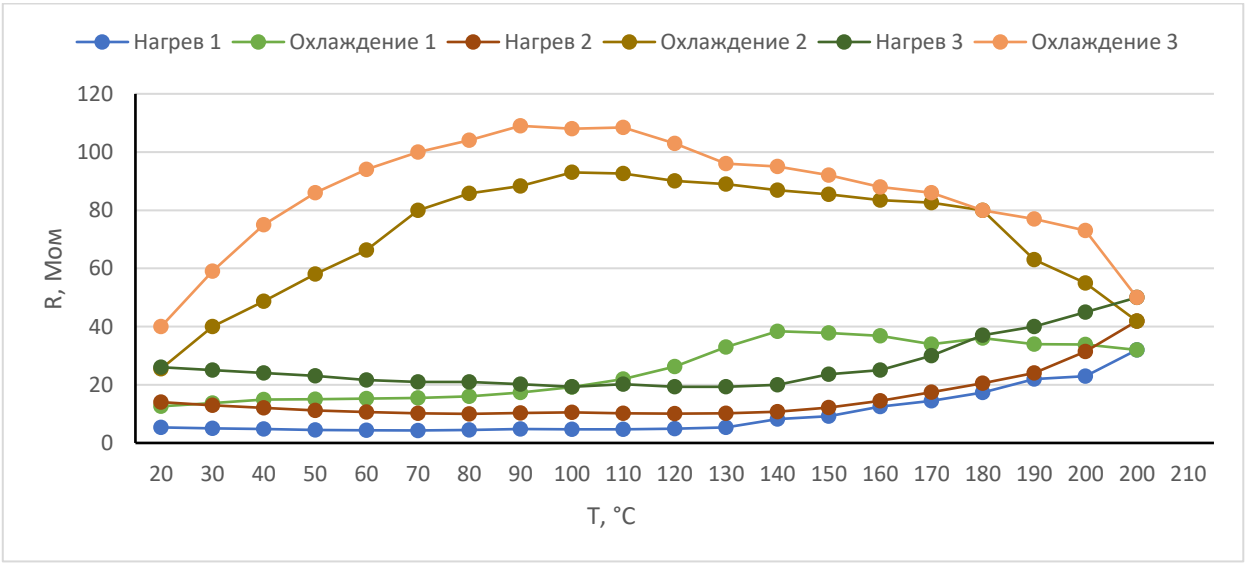


Рисунок 3. Температурные зависимости поверхностного сопротивления пленок ZnO : Al (260 слоев) в процессе трех циклов нагрева и охлаждения

Установлено, что температурые зависимости поверхностного сопротивления пленок ZnO : Al при нагревании и охлаждении не обладают обратимостью. Процесс изменения сопротивления пленок при нагреве состоит из двух участков: до достижения температуры порядка 90 °C сопротивление пленки уменьшается , т.е. пленка ведет себя как полупроводник, но при дальнейшем повышении температуры наблюдается рост сопротивления, вызванный изменением свойств хемосорбционных центров кислорода, которые трансформируются из O^- в O^{2-}.

Исследовалась температурная зависимость газовой чувствительности пленок к парам этилового спирта (3470 ppm), аммиака (5690 ppm), ацетона (2760 ppm), изопропилового спирта (2650 ppm) в воздухе (рис. 4).

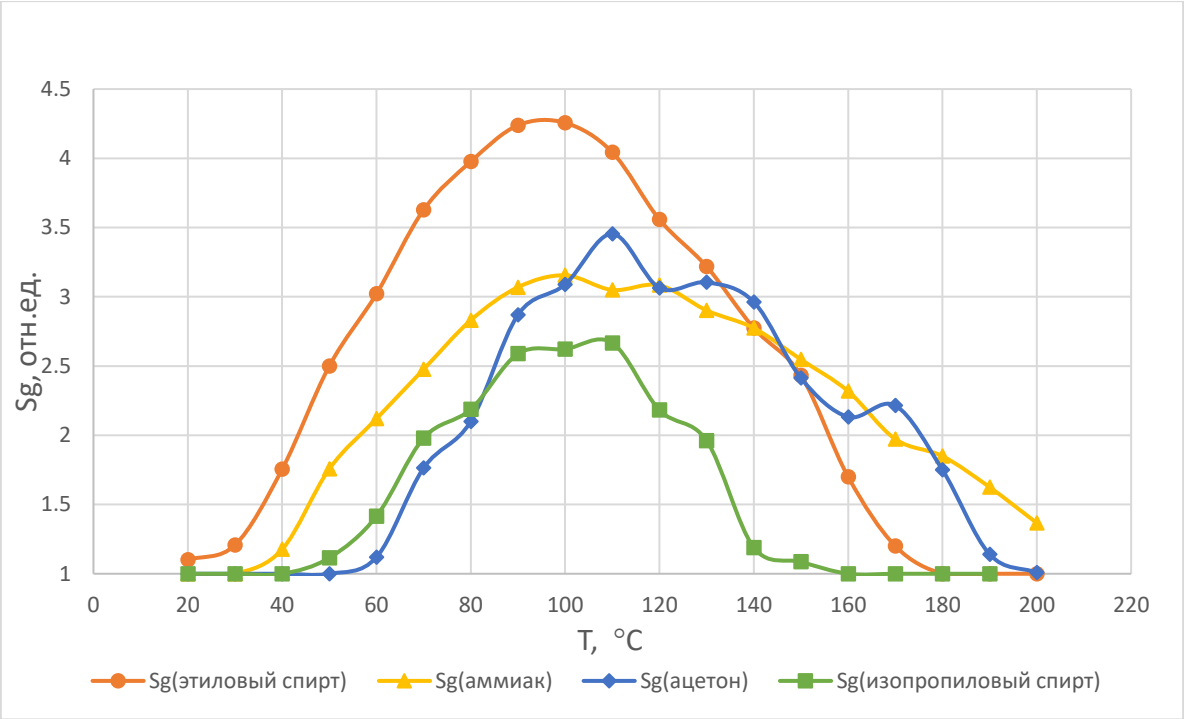


Рисунок 4. Температурные зависимости газовой чувствительности пленки ZnO : Al (260 слоев) к парам различных веществ в воздухе

Проанализировав экспериментальные данные, обнаружили, что пленки ZnO : Al (260 слоев) обладают температурой максимальной газовой чувствительности к парам этилового спирта – 100 °С, газовая чувствительность – 4,25 отн. ед.; к парам аммиака – 100 °С, газовая чувствительность – 3,16 отн. ед.; к парам ацетона – 110 °С, газовая чувствительность - 3,45 отн. ед.; к парам изопропилового спирта – 110 °С, газовая чувствительность - 2,7 отн. ед. Температура максимальной газовой чувствительности пленок оксида цинка, легированного алюминием, значительно ниже, чем температура максимальной газовой чувствительности пленок нелегированного оксида цинка. Например, повышенный селективный отклик на ацетон и этанол у нелегированных пленок оксида цинка наблюдается при 300 °С [3]. Более низкая температура максимальной газовой чувствительности пленок ZnO : Al (260 слоев) и простота изготовления делает их перспективным материалом для чувствительных элементов химических сенсоров газов.

Заключение

Таким образом, синтезированные пленки оксида цинка, легированные алюминием, можно использовать в качестве чувствительных элементов датчиков газов. Но требуются дополнительные исследования по выбору режимов синтеза пленок, режимов стабилизации сопротивления пленок, более детальные исследования газочувствительных свойств пленок.

Список использованных источников:

[1] С.И. Рембеза [и др.] Синтез и свойства металлооксидных пленок. Изд-во ВГТУ (2017) 178.
[2] T. Jannanea [et al.] J. Mater. Environ. Sci. 8 (2017) 160 – 168.
[3] А.С. Мокрушин [и др.] Журнал неорганической химии. 67 (2022) 1891 – 1900.

Рентгеновская дифракция соединений (Ag,Cu)$GaSe_2$

А. В. Станчик[1*], В. В. Ракитин[2], М. В. Гапанович[2], Д. С. Луценко[2]

[1]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2]*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, просп. Академика Семенова, 1, 142432 г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

* e-mail: *alena.stanchik@bk.ru*

Аннотация

Представлены результаты исследования кристаллической структуры и фазового состава полученных двухэтапным методом синтеза соединений $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ при $0,0 \le x \le 1,0$ с помощью рентгеновской дифракции. Установлено, что крайние составы $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ при концентрации $x < 0,3$ и $x > 0,7$ кристаллизуются в тетрагональной структуре типа $CuGaSe_2$ и $AgGaSe_2$, соответственно, тогда как структура сплавов $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ в диапазоне концентраций $0,3 < x < 0,7$ имеет смесь фаз.

Ключевые слова: $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$, кристаллическая структура, фотокатоды.

Введение

В настоящее время активно развивается экологически чистая водородная энергетика. При этом наиболее чистым методом получения водорода является электролиз водных растворов электролитов. Однако стоимость водорода, полученного с помощью электролиза, по-прежнему значительно выше, чем у ископаемого топлива. Альтернатива данному методу – прямое разложение воды под действием света в фотоэлектрохимических ячейках. Эффективность фотолиза воды в случае использования полупроводников группы III-V в качестве фотокатодов может превышать 19% в условиях освещения AM1,5 и до 31% в условии концентраторов солнечной энергии (x42 AM1,5) [1]. Однако производство таких фотокатодов весьма дорогое, к тому же они содержат токсичный мышьяк в своем составе. По данным работы [2] возможная альтернатива таким соединениям – более дешевые соединения группы I-III-VI, имеющие структуру халькопирита. В литературе сообщается, что тонкие пленки (Ag,Cu)$GaSe_2$ (ширина запрещенной зоны 1,68–1,8 эВ) являются альтернативным материалом для создания фотокатодов для прямого расщепления воды. Однако при этом ряд вопросов остается неисследованным. В литературе имеются единичные научные публикации по данным соединениям для применения их в качестве фотокатодов.

Известная первая работа по изготовления фотокатодов на основе пленок $CuGaSe_2$ опубликована в 2007 г. [3]. Позже было сообщено, что химически осажденный слой CdS значительно увеличивает фототок в фотокатоде $CuGaSe_2$ [4]. Авторы сделали предположение, что это связано с разделением зарядов, вызванным поверхностным *p-n* переходом с соответствующим выравниванием полос и поглощением фотонов CdS, которые не использовались для восстановления воды. Электрод Pt/CdS/$CuGaSe_2$ генерировал стабильный фототок в течение более 10 дней при облучении видимым светом. Из заявленных потенциалов валентной зоны и зоны проводимости, оцененных с помощью фотоэлектронной спектроскопии на воздухе, было подтверждено, что зонная структура $CuGaSe_2$ подходит для генерации водорода. Перспективность применения фотокатодов на основе твердых растворов (Ag,Cu)$GaSe_2$ впервые сообщается в 2014 г. [5]. Было установлено, что фотокатоды на основе таких твердых растворов, в которых ~5% меди замещено серебром, демонстрируют значительно больший фототок по сравнению с аналогами на основе $CuGaSe_2$. При этом не наблюдается их существенной деградации в течение 55 часов. В [6] электронная структура

$AgGaSe_2$ в качестве применения в фотокатодах была исследована с помощью теоретических расчетов. Результаты показали, что положение краев полос для $AgGaSe_2$ охватывают окислительно-восстановительные потенциалы воды. Из расчета смещения зон обнаружено, что легирование $AgGaSe_2$ медью сдвигает максимум валентной зоны вверх. Более того, $AgGaSe_2$ образует подходящее соединение со смещением полос II-типа, что облегчает разделение электронов и дырок.

Целью работы является исследование порошков соединений $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ при $0,0 \le x \le 1,0$ с помощью рентгеновской дифракции для получения фундаментальных данных для дальнейшего формирования тонких пленок твердых растворов $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ со свойствами и кристаллической структурой удовлетворяющими для применения их в качестве фотокатодов.

Экспериментальная часть

Синтез соединений $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ при $0,0 \le x \le 1,0$ проводился в две стадии. На первом этапе были получены соединения $Cu_{1-\delta}GaSe_2$ и $Ag_{1-\delta}GaSe_2$, где δ = 0, 0,1, 0,2, 0,3. Для этого простые вещества (Cu, Ag, Ga и Se) смешивались в необходимых соотношениях и помещались в кварцевые ампулы, которые запаивались под вакуумом. Затем ампулы помещались в печь на 100 ч при температуре 1100 °C. На втором этапе, полученные вещества перетирались в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Затем смешивались в необходимых количествах для синтеза $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ с x в диапазоне от 0,0 до 1,0 с шагом 0,1. Полученные смеси гомогенизировались путем перетирания в агатовой ступке, затем помещались в кварцевые ампулы, которые запаивались под вакуумом. Ампулы снова помещались в печь на 100 ч и выдерживались при 650 °C.

Исследование порошков соединений $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ с помощью рентгеновской дифракции осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α-излучения (λ = 1,5406 Å). Фазовый состав образцов определялся путем сопоставления экспериментально полученных данных со стандартными данными Powder Diffraction File (PDF) базы данных The International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены рентгенограммы синтезированных порошков соединений $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ с x в диапазоне от 0,0 до 1,0. Полученные образцы крайнего состава $CuGaSe_2$ являются однофазными и имеют структуру халькопирита. На рентгенограмме $CuGaSe_2$ присутствуют рефлексы, характерные для тетрагональной кристаллической структуры пространственной группы $I\bar{4}2d$ (PDF#31-0456) с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (112). Расщепление рефлексов (220)/(204), (312)/(116) и (332)/(413) для однофазного $CuGaSe_2$ является показателем упорядоченности в тетрагональной фазе материала. Кроме того, высокая интенсивность рефлексов при их малой ширине свидетельствует о хорошей кристалличности полученных образцов.

Для составов $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ при x = 0,1 и = 0,2 на рентгенограммах отчетливо видно уменьшение интенсивности основного рефлекса (112) и рефлексов (220), (204), (312), (400), (424) по мере замещения Cu на Ag. При этом их положения, включая рефлекс (112), претерпевают небольшой сдвиг в сторону малых углов ($\Delta 2\theta < 0,5^o$).

Обнаруженный рефлекс при $2\theta \approx 27^o$, а также рефлексы при $2\theta \approx 45^o$, 54°, 66°, 72°, 82° на рентгенограммах порошков $Ag_{0,1}Cu_{0,9}GaSe_2$ и $Ag_{0,2}Cu_{0,8}GaSe_2$ (отмечены звездочкой *), могут указывать на наличие примесной фазы AgSe (PDF#65-2878), $Cu_{1,8}Se$ (PDF#88-2046) и/или $Cu_{2-x}Se$ (PDF#06-0680).

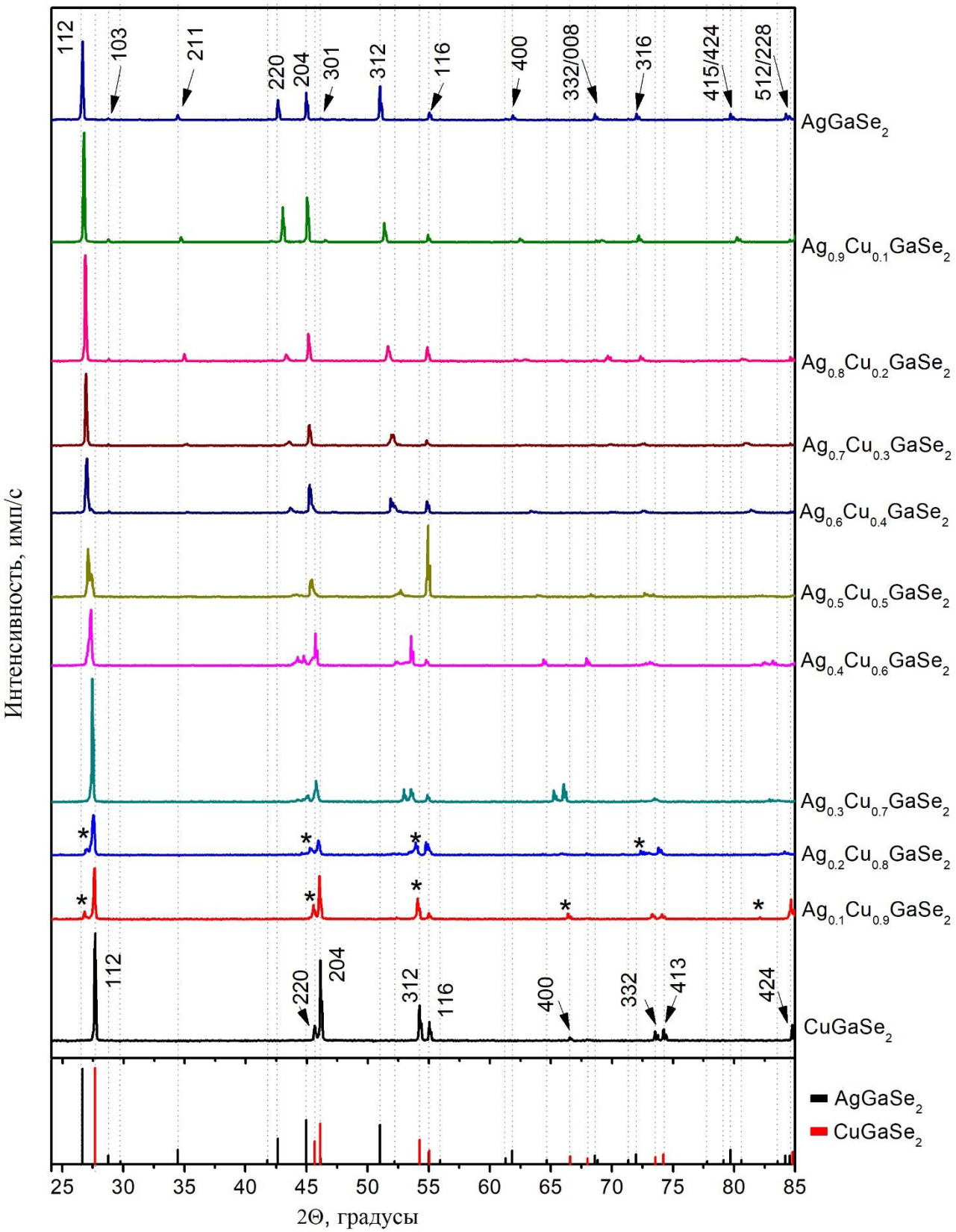


Рисунок 1. Рентгенограммы порошков соединений $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ ($0{,}0 \le x \le 1{,}0$) в сравнении с Powder Diffraction File (PDF#31-0456 для $CuGaSe_2$, PDF#31-1240 для $AgGaSe_2$) из базы данных ICDD. Рефлексы, отмеченные звездочкой на рентгенограммах образцов при $x = 0{,}1$ и $0{,}2$, могут быть отнесены к фазе AgSe (PDF#65-2878), $Cu_{1,8}Se$ (PDF#88-2046) и/или $Cu_{2-x}Se$ (PDF#06-0680)

В работе [7] обнаружено сосуществование примесной фазы $Cu_{1,8}Se$ наряду с основной тетрагональной фазой $CuGaSe_2$ в порошках твердых растворов $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ при $x = 0,1$. Авторы работы предложили использовать йод (I) при синтезе порошков $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ для предотвращения образования примесной фазы $Cu_{1,8}Se$, что удалось сделать только для состава $Ag_{0,1}Cu_{0,9}GaSe_2$, тогда как при $x = 0,2$, 0,3 и 0,38 с добавлением йода происходило формирование примесной фазы AgI. При этом авторы сообщают о сосуществовании фазы AgSe в тонких пленках твердых растворов $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ при x в диапазоне $0,2 \le x \le 0,38$. В другой работе [8] примесная фаза $Cu_{2-x}Se$ была обнаружена в пленках $CuGaSe_2$ с соотношением Cu/Ga = 1,17, тогда как при меньших значениях соотношения Cu/Ga эта фаза не была обнаружена. Авторы работы [9] отметили, что существование фазы $Cu_{2-x}Se$ хорошо согласуется с фазовой диаграммой соединения $CuGaSe_2$ и при соотношении элементов Cu/Ga в их составе, равном примерно 1:1, образуются однофазные пленки $CuGaSe_2$. В нашем случае трудно определить какая из возможных примесных фаз присутствует в образцах $Ag_{0,1}Cu_{0,9}GaSe_2$ и $Ag_{0,2}Cu_{0,8}GaSe_2$ из-за одного четко видимого рефлекса и близости положений остальных рефлексов, характерных для этих фаз и основной фазы $CuGaSe_2$ на рентгенограммах. При дальнейшем замещении меди серебром – от $x = 0,3$ до $x = 0,6$, происходят незакономерные изменения на рентгенограммах: увеличение и уменьшения интенсивности рефлексов, включая основного (112)-рефлекса, а также ассиметричное уширение (112)-рефлекса. При этом для состава $Ag_{0,5}Cu_{0,5}GaSe_2$ характерно изменение кристаллографической ориентации. Однако во всех случаях отчетливо наблюдается смещение всех рефлексов на рентгенограммах в сторону меньших углов. Согласно [10], система $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ частично смешана с фазовым разделением в диапазоне $0,3 < x < 0,6$, тогда как при $x < 0,3$ и $x > 0,6$ эта система демонстрирует решеточную матрицу типа $CuGaSe_2$ и $AgGaSe_2$, соответственно. Это хорошо согласуется с нашими результатами рентгеновской дифракции. Для составов $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ с x в диапазоне от 0,7 до 0,9 характерно увеличение интенсивности всех рефлексов, присутствующих на рентгенограммах, и их сдвиг в сторону малых углов. При полном замещении меди серебром, т.е. для крайнего состава $AgGaSe_2$, основной (112)-рефлекс претерпевает сдвиг до $2\theta \approx 26,64°$ и незначительное уменьшение интенсивности. При этом на рентгенограмме данного крайнего состава присутствуют рефлексы, характерные только для тетрагональной кристаллической структуры $AgGaSe_2$ пространственной группы $I\bar{4}2d$ (PDF#31-1240).

Заключение

Двухэтапным методом синтезированы соединения $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ $(0,0 \le x \le 1,0)$ со структурой халькопирита. Установлены особенности формирования кристаллической структуры и фазового состава синтезированной системы $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Т23РНФМ-029) и РНФ (Соглашение №24-43-10003).

Список использованных источников:

[1] J. Tournet [и др.]ACS Energy Lett. 5 (2020) 611−622.
[2] Yubin Chen [и др.] Nanophotonics 5(4) (2016) 468–491.
[3] B. Marsen [и др.] Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 974 (2007) 0974-CC09–05.
[4] M.Moriya [и др.] Journal of the American Chemical Society 135(10) (2013) 3733–3735.
[5] L. Zhang [и др.] Chem. Sci.6 (2015) 894.
[6] D. Huang [и др.] Europhysics Letters 105(3) (2014) 37007.
[7] M. E. Beck [et al.] Thin Solid Films 361-362 (2000) 130–134.
[8] B. Mahmoudi [и др.] Electrochimica Acta 367 (2021) 137183.
[9] L. Zhang [и др.] Chinese Physics B 17(8) (2008) 3138–3142.
[10] M. Robbins [и др.] J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 1205.

Низкоразмерные материалы для высокоскоростной и энергонезависимой логической памяти

А. В. Станчик*, В. Ф. Гременок, А. В. Труханов

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П.Бровки, д. 19, 220072 г.Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *alena.stanchik@bk.ru*

Аннотация

2D-материалы в настоящее время являются предметом пристального интереса из-за их превосходных химических и физических свойств, которые делают их перспективными для электронных и оптоэлектронных устройств нового поколения. Существование энергетической щели Ван-дер-Ваальса в зонной структуре 2D-материалов делает возможным осуществлять интеркаляцию, что может значительно улучшить их свойства и расширить применение. В настоящей работе представлен краткий обзор прогресса и некоторых потенциальных направлений исследований низкоразмерных самоинтеркалированных дихалькогенидов переходных металлов (TiS_2, MoS_2).

Ключевые слова: магнитные материалы, дихалькогениды переходных металлов, интеркаляция, дисульфид молибдена, дисульфид титана.

Введение

В эпоху пост Мура разработка высокопроизводительных электронных устройств со сверхвысокой степенью интеграции стала стратегическим направлением для стран всего мира. В этом отношении большой интерес представляют низкоразмерные материалы из-за их способности проявлять разнообразные физические и химические свойства. При этом используя такие методы, как: инженерия кристаллической структуры, пакетирование, легирование и интеркаляция, становится возможным точно контролировать физические и химические свойства низкоразмерных материалов. Примерами этих уникальных свойств являются: изоляторы Мотта, квантовая спиновая жидкость, волна зарядовой плотности, высокотемпературные сверхпроводники и изинговский ферромагнетизм [1–3]. Среди них интеркаляция выделяется как мощный метод настройки физических и химических свойств низкоразмерных материалов. В последние годы исследователи из разных стран мира провели обширные исследования в области роста и оптимизации производительности низкоразмерных материалов, включая интеркалированные, получив плодотворные результаты. Например, интеркалированные дихалькогениды переходных металлов с химической формулой T_xMX_2, где M – переходной металл, такой как Cr, Ti, Mo, X – халькоген, такой как S, Se, а T – интеркалирующий элемент, такой как Cr, Ti, Mo, Fe, показали богатый набор физических свойств и функциональных возможностей в области наноэлектроники, оптоэлектроники, фотодетектирования, фотовольтаики и фотокатализа [4–7]. В частности, гетероструктуры, состоящие из различных магнитоэлектрических интеркалированных материалов T_xMX_2, предлагают разнообразные структуры интерфейса и, соответственно, физические свойства, что делает их идеальными для изучения интерфейсного магнетизма и поляризационной связи в коррелированных электронных материалах и для создания высокопроизводительных устройств хранения информации нового поколения.

Известно, что кристаллическая решетка объемных дихалькогенидов переходных металлов MX_2 образована ковалентно связанными гексагональными трехмерными слоями X-M-X 2D, которые слабо связаны с соседними слоями посредством сил Ван-дер-Ваальса [5]. В каждом слое электроны и дырки вертикально ограничены, что приводит к многочисленным экзотическим физическим явлениям, особенно на границе монослоя. При расслоении до монослоя запрещенная зона MX_2 переходит из непрямой в прямую из-за квантового ограничения, что влечет за собой довольно эффективное поглощение и излучение света.

Одними из перспективных представителей семейства дихалькогенидов переходных металлов MX_2 являются дисульфид молибдена (MoS_2) и дисульфид титана (TiS_2).

Дихалькогенид MoS_2 проявляется в широком спектре полиморфных модификаций, наиболее распространенными из которых являются полупроводниковый 1H-MoS_2, полуметаллический 1T′-MoS_2 и металлический 1T-MoS_2, в которых различный порядок внутрислойной укладки, то есть то, как слой S уложен относительно слоя Mo в одной элементарной ячейке, делает их структурно различными [8]. MoS_2 обладает способностью, как отмечалось выше, перехода от непрямозонного к прямозонному полупроводнику при уменьшении толщины слоя до монослоя и настраиваемой шириной запрещенной зоны (1,8 эВ для монослоя и 1,2 эВ для объемного) [5–7]. Однослойный и малослойный MoS_2 были впервые получены с помощью метода механического отслаивания (сверху-вниз), который обычно используется для графена [9]. В [6] отмечено, что многие научные группы сосредоточены на получении изолированных монослойных доменах MoS_2 с помощью, не только метода механического отслаивания, но и химического осаждения из паровой фазы. Однако данные методы хотя и эффективны для производства высококачественных 2D-материалов, но страдают от низкого выхода и трудностей в масштабировании. Например, типичные размеры доменов, полученные данными методами, редко превышают несколько десятков микрометров, поэтому крупномасштабный и низкотемпературный синтез 2D-MoS_2 с полупроводниковыми характеристиками остается проблемой [6]. Для решения которой были применены методы роста снизу-вверх: физическое осаждение из паровой фазы (термическое испарение или магнетронное распыление), сульфуризация оксидов молибдена, гидротермальный синтез и электрохимические процессы [5,7,10]. Ранее метод магнетронного распыления использовался для роста 2D-материалов нечасто, особенно для дихалькогенидов переходных металлов. Главным препятствием, как отмечено в [5], возможно, является сложность управления источниками халькогена. Тем не менее, различными авторами было сообщено об успешном синтезе 2D-MoS_2 магнетронным распылением [5,7,10]. Так, в [5] с помощью данного метода были синтезированы высокооднородные и кристаллизованные слои MoS_2; более того, авторы отметили, что могут быть получены однородные монослои в масштабе пластины. В [10] авторы сообщили о подходе по управлению ориентацией текстуры и получению преимущественно (002)-ориентированных поликристаллических пленок MoS_2 толщиной в несколько слоев путем управления энергией и плотностью потока осаждения при импульсном магнетронном распылении. Для улучшения кристалличности и формирования полупроводниковых характеристик пленок MoS_2, успешно полученных магнетронным распылением при комнатной температуре, применялся лазерный отжиг [7].

Дисульфид титана (TiS_2) в объемной форме вызвал большой интерес еще во второй половине 70-х годов с момента его применения в литий-ионных аккумуляторах [11–14]. На сегодняшний день рассмотрен широкий диапазон применения наноструктурированного TiS_2: солнечная энергетика, каталитические и электронные устройства включая термоэлектрические устройства, высокомощные лазеры, устройства памяти, генерацию ультраимпульсов и полностью оптические пороговые устройства, а также биомолекулярные детекторы и ионные детекторы [7]. TiS_2 аналогично MoS_2 может проявлять полуметаллический или полупроводниковый характер в зависимости от его формы: объемной или монослойной структуры [12]. В [15] на основе экспериментальных измерений и теоретических расчетов сделан вывод, что TiS_2 является типичным полуметаллическим материалом в подавляющем большинстве, поскольку рассчитанная плотность состояний не может достичь окрестности нулевого уровня Ферми. Помимо этого, измерения эффекта Холла показали, что TiS_2 имеет носители *n*-типа при высокой концентрации электронов, а его удельное сопротивление уменьшается с понижением температуры из-за увеличения подвижности носителей. Тем не менее, в [12,13] теоретические расчеты показали, что зонную структуру монослоя TiS_2 можно настраивать с помощью деформационной инженерии, поскольку для него характерно частичное перекрытие минимума зоны проводимости и максимума валентной зоны. Полупроводниковое поведение TiS_2 может также наблюдаться и в виде монослоя в условиях отсутствия деформации. Небольшая нестехиометрическая особенность может вызывать расхождение электронной структуры для TiS_2

между теоретическими и экспериментальными данными. В [7] отмечено, что физические свойства TiS_2 зависят также от количества слоев и, соответственно, электронную структуру TiS_2 можно настраивать, регулируя ими. Атомный слой Ti в TiS_2 зажат между двумя плотно расположенными атомными слоями S, которые затем образуют структурную морфологию S-Ti-S [16]. Однослойный TiS_2, полученный из естественной объемной формы, может иметь октаэдрическую (1T) или гексагональную (2H) фазу [14]. С помощью расчетов теории функционала плотности было показано, что фаза 1T более энергетически стабильна, чем фаза 2H. В [17] отмечено, что было проведено несколько экспериментальных и теоретических исследований для всего семейства TiX_2 (X = S, Se, Te) с целью понимания влияния тригонального искажения на электронную структуру в этих системах. Поскольку, как правило, искажение кристаллической решетки играет ключевую роль в определении основных электронных состояний материалов. Результаты, полученные с помощью поляризационно-зависимой рентгеновской абсорбционной спектроскопии в сочетании с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и расчетами мультиплетных кластеров, однозначно показали несостоятельность стандартной ионной конфигурации и искаженной картины кристаллического поля в прогнозировании основных электронных состояний и, тем самым, раскрыли ключевое значение гибридизации металл-лиганд между ионами титана и халькогена и электронными корреляциями в определении их электронных свойств [17]. В [18] сообщалось об энергонезависимом устройстве памяти на основе 2D-нанопленки TiS_2 со структурой Al/TiS_2-PVP/ITO/PET. Изготовленное резистивное запоминающее устройство показало хорошее время удержания более 10^4 с и циклическую долговечность (100 циклов). Значения напряжения установки и сброса устройства менее 2 В. Доминирующим механизмом проводимости с низким сопротивлением является эффект Пула-Френкеля, тогда как при высоком сопротивлении – в основном контролируется уравнением Шокли.

2D-материалы обладают энергетическим зазором Ван-дер-Ваальса между слоями и ковалентными связями внутри слоя, что делает возможным осуществлять интеркаляцию. Сочетание собственных характеристик 2D-материалов с интеркалирующими элементами приводит к улучшению или появлению новых экзотических физических свойств [19]. Разработанные на сегодняшний день различные стратегии для реализации интеркалированных 2D-материалов можно разделить на два типа: гетерогенно-интеркалированные и самоинтеркалированные [19]. Например, металлический калий (K) может эффективно внедряться в промежуточный слой MoS_2 (гетерогенная интеркаляция), при этом вызывая фазовый переход структуры 2H в 1T [20]. Это происходит потому, что ионная связь K-S снижает энергетический барьер перехода фазы 1T, повышая его стабильность. В частности, когда количество интеркалированных электронов превышает верхний предел, фазовый переход структуры 2H в 1T становится необратимым [19]. Аналогично, большое количество Li может привести к фазовому переходу 2H-MoS_2 в 1T-MoS_2; большие молекулы четвертичного аммония могут ограничивать количество встроенных молекул, таким образом получая нанолисты чистой фазы 2H-MoS_2 [21].

По сравнению с интеркаляцией инородных атомов (гетерогенной) в MX_2, интеркаляция собственных атомов (самоинтеркаляция) – тех, которые присутствуют в самом MX_2, получила мало внимания [19,22]. Самоинтеркалированные T_xMX_2 могут существовать как локальные энергетические минимумы в области фазовой диаграммы интеркаляции, в которой стехиометрия, богатая металлом, поддерживается условиями роста, включающими атомы металла при высоком химическом потенциале. Однако окно роста T_xMX_2, использующее высокие химические потенциалы металла, до сих пор остается относительно неизученным [22]. В [22] показано, что самоинтеркаляция является общей для широкого класса кристаллов Ван-дер-Ваальса, и она предлагает мощный подход, с помощью которого можно преобразовать 2D-материалы в сверхтонкие, ковалентно связанные 2D-кристаллы с ферромагнитными свойствами. Так, авторы наблюдали, что 14 синтезированных конфигураций– Ti_8S_{12}, Ti_8Se_{12}, Ti_8Te_{12}, Co_7S_{12}, Co_7Se_{12}, Co_7Te_{12}, Nb_7S_{12}, Nb_7Se_{12}, Nb_7Te_{12}, Mo_7S_{12}, Mo_7Se_{12}, Ta_7S_{12}, Ta_7Se_{12} и Ta_7Te_{12} – имеют ферромагнитный порядок при самоинтеркаляции, тогда как соответствующие объемные MX_2 являются неферромагнитными. 2D-MX_2 группы V-VI демонстрируют сильный ферромагнетизм после самоинтеркаляции [22]. В [23] отмечено, что самоинтеркаляция собственных магнитных атомов в энергетической

щели Ван-дер-Ваальса 2D-MX_2 обеспечивает многообещающий способ исследования библиотеки материалов со свойствами, зависящими от состава, созданных из существующих слоистых материалов. Используя эту библиотеку, свойства материалов можно настраивать, изменяя покрытие и пространственное расположение интеркалантов. Однако, при изучении взаимосвязи структуры и свойств этих систем одной из ключевых проблем является достижение стехиометрического контроля из сложных фазовых диаграмм, поскольку интеркалированные соединения могут иметь более низкие энергии образования, чем дихалькогениды. Поэтому понимание влияния интеркалантов на структурные фазовые превращения и их производные магнитные свойства вызывает большой интерес для изучения экзотического магнетизма в 2D-системах.

Таким образом, потенциал самоинтеркалированных 2D-T_xMX_2, в частности, MoS_2 и TiS_2, до сих пор не полностью изучен. Существует множество проблем, с которыми в настоящее время они сталкиваются. Одна из самых больших проблем заключается в том, как синтезировать 2D-T_xMX_2 с воспроизводимыми желаемыми структурными характеристиками, поскольку свойства и области применения T_xMX_2 тесно связаны со структурными характеристиками: размер, количество слоев, легирование, дефекты, вакансии, межслоевое расстояние, кристалличность и фаза. Помимо этого, для облегчения интеграции 2D-T_xMX_2 в макроскопические электронные устройства, важно разработать технологию выращивания большой площади, совместимую с текущими процессами микро- или нанопроизводства.

Благодарность.
Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ и ГКНТ (грант №Т24КИТГ-013).

Список использованных источников:

[1] W. Lu [и др.] Angew. Chem. Int. Ed. 62 (2023) 202219344.
[2] W. Ruan [и др.] Nat. Phys. 17 (2021) 1154–1161.
[3] S. H. Sung [и др.] Nat. Commun. 13 (2022) 413.
[4] M. Chhowalla [и др.] Nature Chemistry 5(4) (2013) 263–275.
[5] J. Tao [и др.] Nanoscale 7 (2015) 2497–2503.
[6] B. Sirota [и др.] Vacuum 160 (2019) 133–138.
[7] Y. Jiang [и др.] Progress in Natural Science: Materials International 33 (2023) 133–150.
[8] X. Zhao [и др.] Adv. Mater. (2018) 1802397.
[9] B. Radisavljevic [и др.] Nat. Nanotechnol. 6 (2011) 147–150.
[10] C. Muratore [и др.] Thin Solid Films 517 (2009) 5605–5610.
[11] G. L. Holleck [и др.] Electrochim. Acta 22 (1977) 647.
[12] A. Chaturvedi [и др.] ChemistrySelect 3 (2018) 524.
[13] L. Wang [и др.] Energy Storage Mater. 12 (2018) 216.
[14] J. Zeb [и др.] J Mater Sci. 56 (2021) 6891–6902.
[15] Z. Zhu [и др.] Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 1793.
[16] A. Stoliaroff [и др.] Inorg. Chem. 58 (2019) 1949.
[17] B. Pal [и др.] Scientific Reports 9 (2019) 1896.
[18] D. Lyu [и др.] Curr. Appl. Phys. 19 (2019) 458.
[19] Y. Yang [и др.] Small Methods 7 (2023) 2201585.
[20] S. Park [и др.]Adv. Mater. 32 (2020) 2001889.
[21] J. Tan [и др.] Sci. Bull. 67 (2022) 1649.
[22] X. Zhao [и др.] Nature 581 (2020) 171–179.
[23] R. Guzman [et al.] ACS Nano 17 (2023) 2450−2459.

Структура, электрофизические и магнитные свойства тонких пленок ферромолибдата стронция

С. С. Старухина[1]*, Т. С. Ильина[1], А. С. Быков[1], Н. А. Каланда[2], А. В. Петров[2], Д. А. Киселев[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр., д. 4, стр. 1, 119049 г.Москва, Россия
[2]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.Петруся Бровки, д.19, 220072 г.Минск, Беларусь

* e-mail: *sofya.starukhina@mail.ru*

Аннотация

Тонкие пленки ферромолибдата стронция Sr_2FeMoO_6 (SFMO) исследованы, как перспективный материал для спинтроники. Методами рамановской спектроскопии, атомно-силовой, кельвин-зондовой и магнитно-силовой микроскопии изучены структурные, электрофизические и магнитные свойства пленок SFMO, полученных ионно-лучевым распылением на подложках Al_2O_3 с последующим отжигом в восстановительной атмосфере. Установлено влияние времени отжига (0,5; 1 и 1,5 часа) на шероховатость, электрофизические свойства и доменную структуру SFMO. Наилучшие структурные характеристики наблюдались для отжига 1 час, четкая доменная структура – для 1,5 часа. Результаты способствуют оптимизации SFMO для применений в спинтронике.

Ключевые слова: пленки ферромолибдата стронция, сканирующая зондовая микроскопия, вольт-амперные характеристики, магнитно-силовая микроскопия

Введение

Двойной перовскит ферромолибдат стронция Sr_2FeMoO_6 (далее SFMO) – перспективный материал для спинтроники, благодаря высокой температуре Кюри (410 – 450) К, отрицательному магнитосопротивлению при низких температурах (~ 40%) и практически 100% спиновой поляризации электронов проводимости [1]. Пленки SFMO демонстрируют высокую намагниченность насыщения, перспективные магнитные и электрофизические свойства, что делает их потенциальными кандидатами для использования в устройствах спинтроники (магнитоэлектрической памяти, сенсоров, логики) [2, 3]. Для оптимизации свойств SFMO необходимо изучение их структурных, электрофизических и магнитных характеристик.

В работе представлены результаты исследования тонких пленок SFMO с применением рамановской спектроскопии, атомно-силовой, кельвин-зондовой и магнитно-силовой микроскопии, а также вольт-амперных измерений. Полученные данные расширяют знания о свойствах пленок SFMO и их потенциале для спинтронных применений.

Экспериментальная часть

Пленки SFMO были нанесены ионно-лучевым методом на поликоровую подложку Al_2O_3 с помощью вакуумной установки Z-400 фирмы "Leybold-Heraeus", оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного насоса. Выбор подложки обусловлен несколькими факторами – высокой адгезионной способностью Al_2O_3 и химической инертностью к соединению. Исходная мишень состава SFMO распылялась ионами аргона с энергией (1800 – 2400) В при токе 30 мА. Отжиг пленок осуществлен на поликоровую подложку при 900 °С в течении 0,5; 1; 1,5 часов в атмосфере 5%H_2/Ar. Газообразная восстановительная смесь 5% H_2/Ar была выбрана в связи с тем, что при приготовлении в этой

смеси эффекты старения пленок незначительны [4]. Таким образом, получены образцы SFMO 0,5 ч; SFMO 1 ч; SFMO 1,5 ч.

Исследование структуры производилось на рамановском спектрометре EnSpectr532 Olympus BX51M с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, объективом 50X и номинальной мощностью лазера 50 мВт. Измерения были проведены в режиме детектирования стоксового сдвига.

Анализ поверхности нанесенных тонких пленок SFMO проводился с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на нанолаборатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). АСМ-сканирование различных размеров в полуконтактном режиме проводилось при комнатной температуре. Шероховатость поверхности пленок определялась как среднее значение (Ra) и среднеквадратичное значение (R_{MS}).

Результаты и обсуждение

Рамановская спектроскопия информативна о структуре, фазовой чистоте и электрон-фононном взаимодействии [5, 6]. Можно отметить, что рамановская спектроскопия SFMO изучена в меньшей степени, несмотря на обширные исследования, проведенные по этой системе. Впервые для объемного SFMO ее применили Сон и соавт. [7], далее для пленок SFMO на $LaAlO_3$ – Чжан и соавт. [8]. Марроккелли и соавт. также исследовали объемный SFMO [9]. Чжан и Марроккелли наблюдали особенность Фано [8, 9]. В данной работе рамановские спектры получены для пленок SFMO на Al_2O_3. На спектрах (рис. 1) наблюдается присутствие побочной фазы $SrMoO_4$ (317 $см^{-1}$, 876 $см^{-1}$) [9] и Al_2O_3 (415 $см^{-1}$) [10].

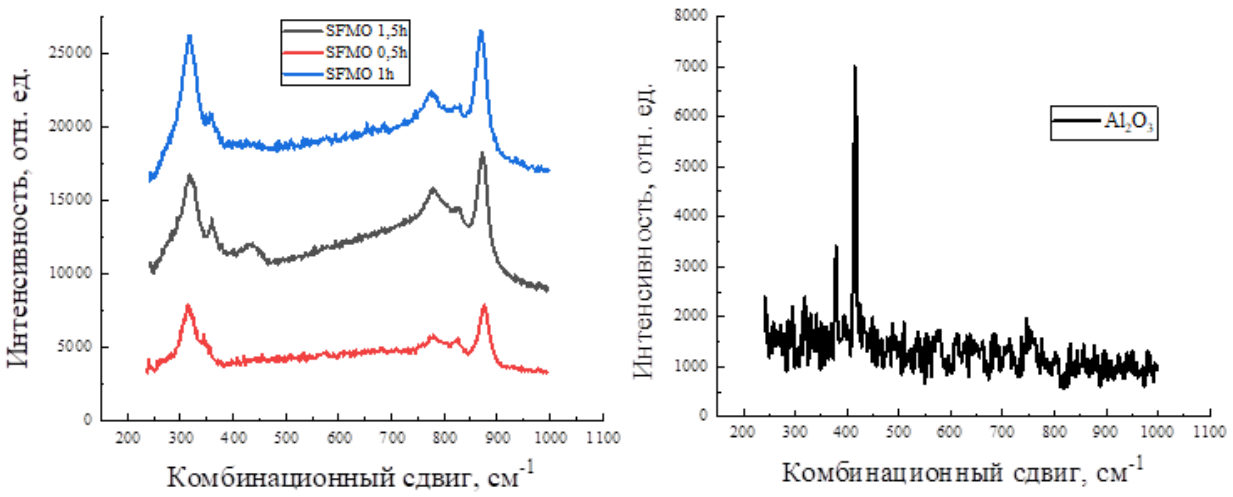


Рисунок 1. Рамановские спектры комбинационного рассеяния света для образцов SFMO и подложки

Получены изображения сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) размером (5 × 5) $мкм^2$ поверхностей исследуемых образцов SFMO. Сканирование проводилось кантилевером NSG10 в полуконтактном режиме для оценки состояния и степени шероховатости (таблица 1) поверхности тонких пленок SFMO. Обработка изображений проводилась в программе Gwyddion (рис. 2). Образец SFMO, отожженный 1 час, показал наименьшую шероховатость (менее 1% от толщины).

Таблица 1. Средняя Ra и среднеквадратичная Rms шероховатость

Образец	SFMO 0,5 ч	SFMO 1 ч	SFMO 1,5 ч
Ra, нм	8,2	3,9	19,3
Rms, нм	11,1	4,8	24,5

Кельвин-зондовая силовая микроскопия (KPFM) использовалась для получения изображений распределения контактной разности потенциалов (чувствительной к составу и дефектам) и определения локальной работы выхода электронов на поверхности SFMO. Получены KPFM-изображения (25 × 25 мкм²) топографии и поверхностного потенциала (рис.3).

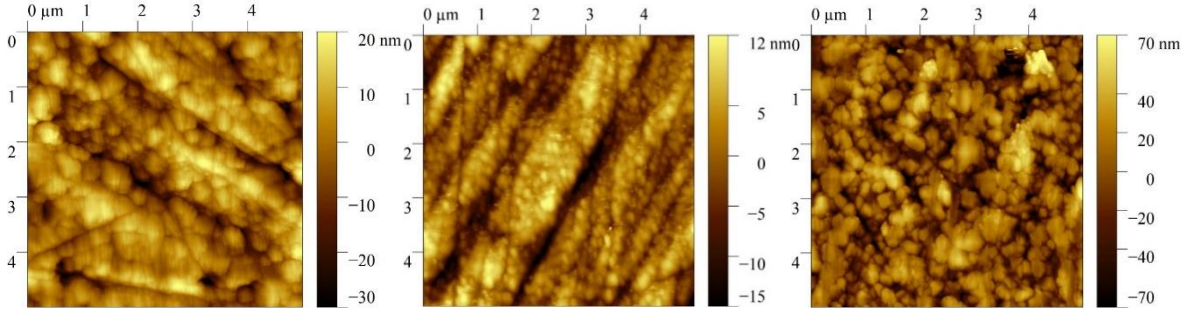


Рисунок 2. СЗМ изображения поверхности для SFMO 0,5 ч; SFMO 1 ч; SFMO 1,5 ч соответственно

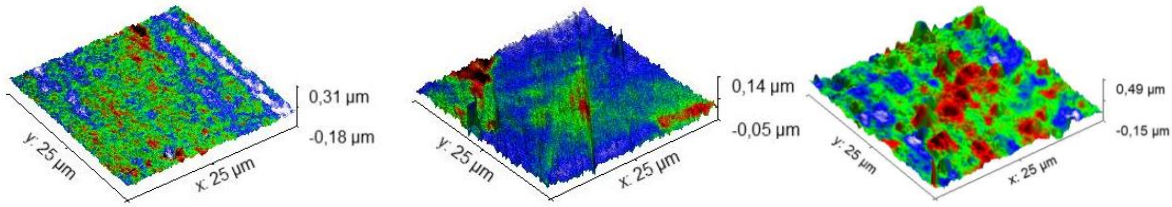


Рисунок 3. Наложение сигнала поверхностного потенциала на топографию SFMO 0,5 ч; SFMO 1 ч; SFMO 1,5 ч соответственно

Для получения токовых изображений измерялся ток между зондом и поверхностью SFMO (с Ag-контактом). Вольт-амперные характеристики (±10В) демонстрируют зависимость электрофизических свойств SFMO от времени отжига (рис. 4).

Магнитная силовая микроскопия (MFM) широко используется для исследования магнитных свойств пленок SFMO на наноуровне. В режиме магнитно-силовой микроскопии получено изображение поверхности и магнитной фазы кантилевера MFM_LM на втором проходе, обусловленное действием магнитного момента исследуемого участка поверхности для SFMO. Для образца SFMO 1,5 ч отчетливо видны магнитные домены при втором проходе на расстоянии dZ = 200 nm (рис. 5).

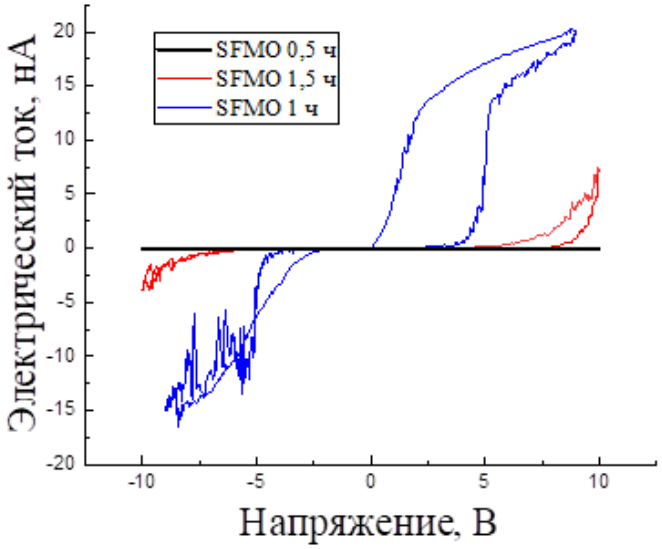


Рисунок 4. Вольт-амперные характеристики SFMO

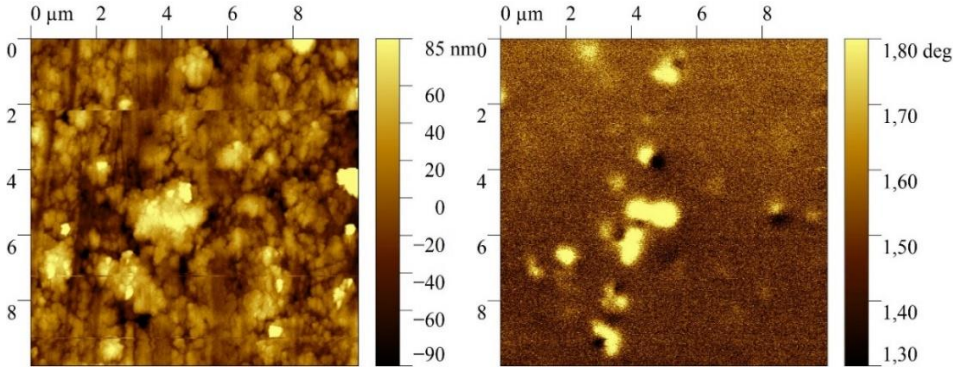


Рисунок 5. Изображения топографии поверхности и фазы магнитного сигнала образца SFMO 1,5 ч

Заключение

В представленной работе всесторонне исследованы структурные, электрофизические и магнитные свойства тонких пленок SFMO, полученных ионно-лучевым распылением с последующим отжигом в восстановительной атмосфере. Показано, что время отжига существенно влияет на свойства пленок. Образец, отожженный в течение 1 часа, демонстрирует наименьшую шероховатость поверхности, а образец, отожженный в течение 1,5 часов, характеризуется четкой доменной структурой, визуализированной методом магнитно-силовой микроскопии. Результаты KPFM и вольт-амперных измерений также подтверждают сильную зависимость электрофизических свойств от времени отжига. Таким образом, установлена взаимосвязь между условиями термической обработки и комплексом свойств тонких пленок SFMO, что имеет важное значение для оптимизации их характеристик и применения в спинтронных устройствах. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение влияния других параметров синтеза и отжига, а также на разработку устройств на основе полученных пленок SFMO.

Благодарность (финансирование). Исследования методами рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00729, https://rscf.ru/project/24-19-00729

Список использованных источников:

[1] Y. Tomioka [и др.] Phys. Rev. B 61 (2000) 422.
[2] K.I. Kobayashi [и др.] Nature 395 (1998) 677.
[3] M. Bibes [и др.] Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2629.
[4] S.R. Shinde [и др.] Appl. Phys. 93 (2003) 1605.
[5] M.C. Weber [и др.] Phys. Rev. B (2012) 85, 054303.
[6] E. Yadav [и др.] Vib. Spectrosc. (2021) 112, 103185.
[7] L.H. Son [и др.] J. Raman Spectrosc. (2001) 32, 817–820.
[8] T. Zhang [и др.] J. Raman Spectrosc. (2004) 35, 1081–1085.
[9] J. Navarro [и др.] Materials research bulletin (2003) 1477-1486.
[10] A. S. Jbara [и др.] Journal of Alloys and Compounds (2017) 1-6.

Влияние химического замещения в подрешетке РЗМ на термодинамические свойства двухслойных манганитов $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$

К. Ю. Терентьев[1]*, А. Н. Матвеева[1], В. А. Орлова[2], А. А. Быков[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», мкр. Орлова роща, д. 1, г. Гатчина, Россия*
[2] *Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 2-й Муринский пр., д. 28, г. Санкт-Петербург, Россия*

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

Аннотация

Проведено исследование термодинамических свойств ряда монокристаллов соединений $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ (z = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) при частичном замещении La^{3+} на Nd^{3+}. Замещение вызывает ферромагнитно-антиферромагнитный переход, который может быть объяснен либо эффектом химического давления, либо взаимодействием подсистемы 4f - 3d. Измерения низкотемпературной теплоемкости показывали, что все образцы, содержащие неодим, демонстрируют аномалию Шоттки, амплитуда которой увеличивается с ростом концентрации неодима.

Ключевые слова: низкотемпературная теплоемкость, аномалия Шоттки, двухслойные манганиты, колоссальное магнитосопротивление

Введение

Манганиты со структурой перовскита привлекают значительный исследовательский интерес благодаря своим функциональным свойствам, таким как колоссальное магнетосопротивление, магнитострикционный и магнетокалорический эффекты [1]. Анизотропия и пониженная размерность двухслойных манганитов $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ играют важнейшую роль в особенностях их свойств, отличающихся от кубических перовскитов [2]. Как правило, магнитотранспортные свойства, наблюдаемые в перовските на основе Mn, объясняются с помощью механизма двойного обмена, вызванного перераспределением зарядов [3].

Пониженная размерность приводит к анизотропии как переноса заряда, так и магнитных свойств [4]. Допирование катионами с пониженной валентностью приводит не только к перераспределению электронов по орбиталям, но и к Ян-Теллеровским искажениям октаэдров MnO_6 [5]. Сосуществование двух типов магнитного порядка открывает возможности для спинового, зарядового и орбитального упорядочений [6].

В соединениях $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ (x = 0,3) конкуренция между ферромагнитными и антиферромагнитными межслойными магнитными связями проявляется наиболее драматически и выражается в тонком балансе между упорядочениями разного типа, зависящим от внешнего воздействия [7]. Так смене типа магнитного упорядочения могут способствовать приложение внешнего магнитного поля и давления и смена направления движения тока относительно плоскости кристалла ab [8]. Вызванные фазовые превращения способствуют открытию или закрытию естественных спиновых вентилей локальных электронов, заселяющих t_{2g} орбитали [9].

Известно, что при замене немагнитного трехвалентного La на изовалентный Pr или Nd электронная конфигурация ионов Mn качественно сохраняется, и устанавливается орбитально упорядоченное основное антиферромагнитное (АФМ) состояние по типу A [10]. Но

замещение ионов La^{+3} на ионы Nd^{+3} существенно влияет на магнитотранспортные свойства [11] и довольно сильное изменяет параметры решетки [12]. Этот эффект химического давления приводит к усилению статического искажения Яна−Теллера и изменению электронной орбитали e_g с $d_{3z^2-r^2}$ на $d_{x^2-y^2}$ [13]. Вполне вероятно, что на изменение основного магнитного состояния двухслойных манганитов $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ влияет не только химическое сжатие, но и магнитный момент иона Nd^{3+}, поскольку элемент 4f может участвовать в обменном взаимодействии с марганцевой подсистемой [14].

Экспериментальная часть

Чтобы изучить влияние иона Nd в материале с такой структурой в рамках данной работы были синтезированы монокристаллы манганитов состава $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ с различным содержанием Nd (z = 0, 0.1, 0.3, 0.5) и измерена их низкотемпературная теплоемкость.

Монокристаллы соединений $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ (z = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) были синтезированы методом оптической зонной плавки в четырехзеркальной печи FZ–4000-H (Crystal System Corp., Япония) в Лаборатории сильных магнитных полей Института физики им. Л.В. Киренского РАН. На первом этапе синтеза из исходных оксидов La_2O_3, Nd_2O_3, MnO_2 и карбоната $SrCO_3$ были синтезированы порошки номинальных составов. Затем был произведен отжиг в муфельной печи при температуре 800 °C в течение 20 ч с тремя промежуточными помолами в агатовой ступе. Затем полученные порошки был спрессованы в стержни длиной ~100-120 мм и диаметром 5-8 мм, которые окончательно отжигали в трубчатой высокотемпературной печи при температуре 1500 ºС в течение 8 ч и охлаждали. После этого полученные поликристаллические образцы помещали в печь для оптической зонной плавки, где путем перекристаллизации расплава в воздушной атмосфере были синтезированы монокристаллические образцы со скоростью 5 мм/ч при относительной скорости вращения держателей затравки и поликристалла 30 об/мин.

Теплоемкость, измеренная для соединений $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ с низкой концентрацией Nd (z = 0, 0.1), плавно спадает с понижением температуры. Теплоемкость, измеренная для образцов состава $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ с (z = 0.3, 0.5), ведет себя по-другому. При снижении температуры до 10 К значения теплоемкости плавно уменьшаются, а при дальнейшем понижении температуры присутствует аномальный рост теплоемкости, который не может быть описан никаким из регулярных вкладов $C(T) = \beta T^3 + \gamma T + \alpha T^{3/2}$.

Такое поведение низкотемпературной зависимости теплоемкости вызвано аномалией Шоттки, связанной с передачей электронов на расщепляющихся энергетических уровнях иона РЗМ. На рисунке 1 видно, что амплитуда аномалии Шоттки увеличивается с ростом содержания неодима в ряду $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$. Расщепление уровня дублета основного состояния ниодима молекулярным полем марганца приводит к двухуровневой аномалии Шоттки в соответствии с $\Delta_n = \mu_B g H_{ex}$.

Поскольку в $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ ярко выражена анизотропия, имеют место два g фактора, отвечающих за легкую плоскость $g_\parallel$ и трудную ось $g_\perp$, $g_\parallel \approx \frac{\Delta_1}{\mu_B}$, $g_\perp \approx \frac{\Delta_2}{\mu_B}$.

Электронный вклад может быть описан при температуре ниже 12 К двухуровневой аномалией Шоттки:

$$C_{S_{ch}} = n_{S_{ch}} R \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\Delta/k_B T)}{[1+\exp(\Delta/k_B T)]^2}$$

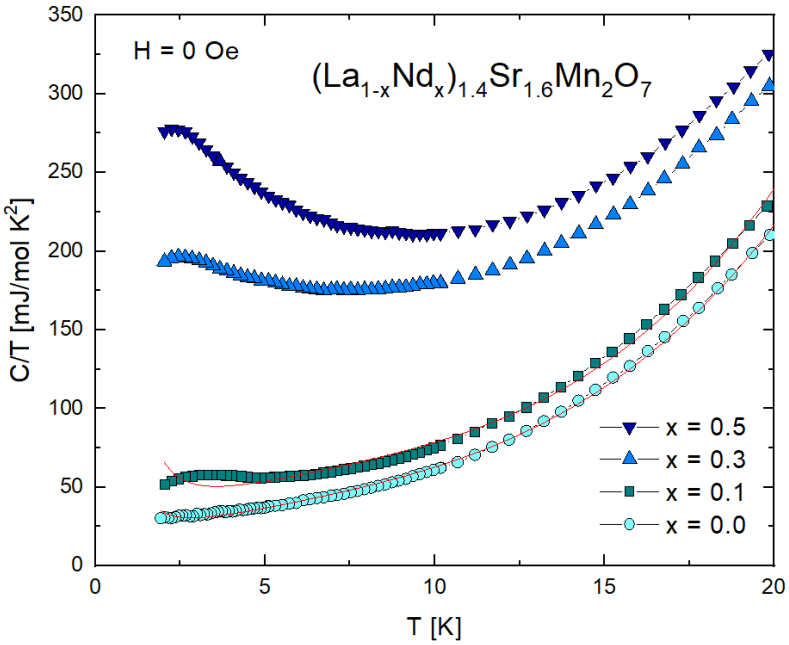


Рисунок 1. Температурные зависимости C(T)/T для монокристаллов $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ в нулевом магнитном поле

Сверхтонким вкладом, обусловленный локальным магнитным полем в ядрах Mn и Nd, пренебрежимо мал в исследуемом диапазоне температур. Линейная зависимость свободных электронов от удельной теплоемкости отсутствует, как показано при измерении удельного сопротивления. Следовательно, для оценки вкладов кривые теплоемкости были аппроксимированы в соответствии с полиномом $C(T) = \beta T^3 + \gamma T$, где $C_{lat} = \beta T^3$ удельная теплоемкость решетки; $C_{el} = \gamma T$ удельная теплоемкость электронов. Полученная апроксимация низкотемпературной темплоемкости представлена на рисунке 2.

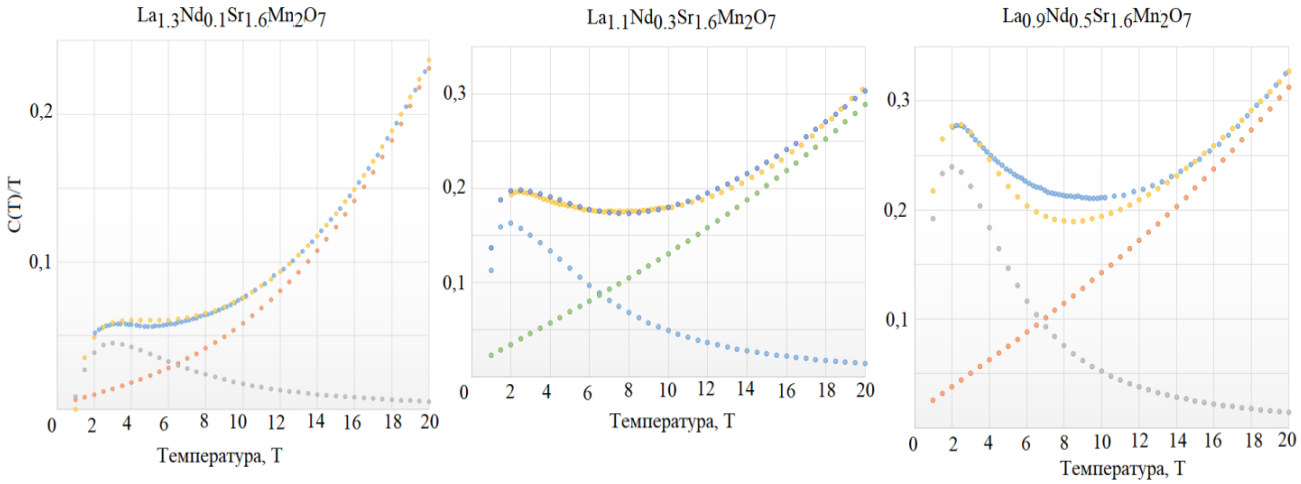


Рисунок 2. Апроксимация температурных зависимостей C(T)/T для монокристаллов $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$

Полученные значения при аппроксимации значения β и γ для каждого образца приведены в таблице 1. Видно, что коэффициент β изменяется незначительно, в то время как значение γ увеличивается с увеличением концентрации неодима.

Таблица 1. Коэффициенты β и γ для $(La_{1-z}Nd_z)_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$

Концентрация	z=0.0	z=0.1	z=0.3	z=0.5
γ [mJ/mol*K^2]	0.0039	0,0032	0,0115	0,0125
β [mJ/mol*K^2]	0,000017	0,00002	0,0000067	0,000007
Δ_1, [K]	-	11,6	3,6	3
Δ_2, [K]	-	27	7,2	8
a_1	-	0,7	0,65	0,6
a_2	-	0,3	0,35	0,4

Результаты и обсуждение

В соответствии с аппроксимацией зависимостей C(T)/T в состояниях FM и AFM, вклад электронов в удельную теплоемкость γ изменяется при фазовом переходе, что может быть связано с перераспределением электронов марганца с t_{2g} на e_g орбитали.

Увеличение длины связи вдоль апикальной оси Mn-O, вызванное присутствием ниодима подавляет ферромагнитную связь двойного обмена, обусловленную, например, скачкообразным перемещением носителей заряда, хотя эта связь немного подавляет присущее антиферромагнитному взаимодействию, подобному сверхобмену.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда №24-22-00236. Авторы благодарят Шайхутдинова К.А. (Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН) за содействие в написании статьи.

Список использованных источников:

[1] Y. Tomioka [et al.] Phys. Rev. B 53 (1996) R1689(R).
[2] Э. Л. Нагаев. УФН 166 (1996) 833–858.
[3] D. Gennes [et al.] Phys. Rev. 118 (1960) 141.
[4] J. F. Mitchell Phys. Rev. B 55 (1997) 63.
[5] A. J. Millis [et al.] Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 175.
[6] J. F. Mitchell [et al.] Phys. Chem. B 105 44 (2001) 10731–10745.
[7] K. Dörr[et al.] Journal of Applied Physics 87 (2000) 814-816.
[8] K. T. Ko [et al.] Physical Review Materials 2 (2018) 014408.
[9] Y. Moritomo [et al.] Phys. Rev. B 59 (1999) 157.
[10] J. Hemberger [et al.] Phys. Rev. B 69 (2004) 064418.
[11] Y. Moritomo [et al.] Phys. Rev. B 56 (1997) R7057(R).
[12] P. D. Battle [et al.] Journal of Applied Physics 83(11) (1998) 6379–6384.
[13] J. E. Millburn [et al.] Chemistry of Materials 13 (2001) 1957–1966.
[14] J.P. Liu [et al.] Journal of Magnetism and Magnetic Materials 132 (1994) 159-179.

Структура, состав, тепловые и радиационные защитные свойства композитов на основе вольфрама и графеноподобного углерода

Д. И. Тишкевич[1]*, С. А. Герман[1], И. В. Рязанов[1], В. Д. Живулько[1], А. А. Бондарук[1], А. А. Роткович[1], Т. Н. Вершинина[2,3], Т. И. Зубарь[1], А. В. Труханов[1]

[1]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072 г. Минск, Беларусь*
[2] *Объединенный институт ядерных исследований, 141980 г. Дубна, Россия*
[3]*Университет «Дубна», 141982 г. Дубна, Россия*

* e-mail: *dashachushkova@gmail.com*

Аннотация

В работе исследованы композиты на основе вольфрама и с, полученные методом горячего изостатического прессования (ГИП) при 1500 °C и 5 ГПа. Установлено, что добавление ГПУ снижает плотность и окисление вольфрама, улучшая структурную стабильность. Образец $W_{99.9}C_{0.1}$ показал наибольшую плотность (17,52 г/см^3) и минимальное содержание оксида WO_2 (7 об. %). Композиты демонстрируют высокую эффективность защиты от гамма-излучения, превосходя свинец по коэффициенту ослабления, слою половинного ослабления и длине свободного пробега. Материалы перспективны для радиационной и тепловой защиты.

Ключевые слова: вольфрам, графен, горячее изостатическое прессование, радиационная защита.

Введение

Вольфрам и композиционные материалы на его основе активно применяются в экстремальных условиях благодаря его высокой плотности, температуре плавления и выдающимся физико-техническим свойствами, такими как высокая плотность, устойчивость к разрушению и коррозионная стойкость. Особое внимание уделяется композитам на основе вольфрама и углерода, которые обладают высокой тепло- и электропроводностью. Эти характеристики во многом определяются микроструктурой углеродных материалов (графит, графен, графеноподобный углерод) и прочностью вольфрамового каркаса. Такие композиты нашли применение в аэрокосмической отрасли и радиационной защите [1, 2]. Одной из ключевых задач является создание однородной и плотной структуры композитов. Однако, существенная разница в физических свойствах вольфрама и углерода, особенно в температурах плавления, осложняет процесс. Традиционные методы, такие как порошковая металлургия и спекание под давлением, часто требуют введения активаторов спекания (например, Fe, Ni, Cr, Co или Ti) для повышения плотности материала. Для преодоления этих ограничений также используются современные технологии, включая 3D-печать, магнетронное напыление и искровое плазменное спекание.

В данной работе для получения композитов W-C был применен метод горячего изостатического прессования (ГИП). Этот подход позволяет проводить спекание при высоких температурах за короткое время, что минимизирует взаимодействие между вольфрамом и ГПУ. Основная цель исследования — изучить взаимосвязь между структурой, микроструктурой и условиями синтеза для создания плотных композитов сложной формы, которые могут быть использованы в радиационной защите. Разработка таких материалов представляет значительный научный и практический интерес.

Экспериментальная часть

Образцы W-C представляли собой композиты с различным содержанием вольфрама и графеноподобного углерода. Вольфрамовый порошок был аналитической чистоты, а ГПУ синтезирован методом интеркаляции щелочного металла в графит с последующим разложением и расслоением. Смесь компонентов гомогенизировали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette с шарами из карбида вольфрама при 300 об/мин в течение 1 часа. Спекание проводили методом ГИП при 1500 °C и давлении 5 ГПа в течение 3 минут.

Были получены четыре образца диаметром 9–10 мм и толщиной 2–3 мм с содержанием ГПУ от 0,1 до 1,0 мас.%. После спекания образцы полировали для достижения гладкой поверхности. Морфологию поверхности и химический состав поперечного сечения изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss EVO10 и приставки Oxford Instruments для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) соответственно. Плотность композитов определяли методом гидростатического взвешивания. Размер кристаллитов вольфрама оценивали по методу Уильямсона-Холла с использованием рентгеновского дифрактометра PANalytical EMPYREAN.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном микроскопе Confotec MR-350 с длиной волны возбуждения 532 нм. Теплопроводность измеряли на анализаторе Netzsch LFA 467 HyperFlash в диапазоне 30–500 °C в атмосфере азота. Эффективность защиты от γ-излучения рассчитывали с использованием программы PhyX-PSD для изотопа ^{60}Co в диапазоне 0,826–2,506 МэВ, определяя коэффициент линейного ослабления (КЛО), слой половинного ослабления (СПО) и среднюю длину свободного пробега (ДСП).

Результаты и обсуждение

Графеноподобный углерод, использованный в исследовании, представляет собой смесь графена с небольшим количеством слоев (менее 10) и графеновых нанопластин (более 10 слоев), с размерами от 2 до 30 мкм (Рисунок 1а, 1б). Рамановский спектр ГПУ (Рисунок 1в) демонстрирует характерные D, G и 2D полосы, что указывает на высокую структурную совершенность с отношением I_D/I_G (менее 0,05). Полоса 2D при 2705 см$^{-1}$ подтверждает наличие графена с малым количеством слоев.

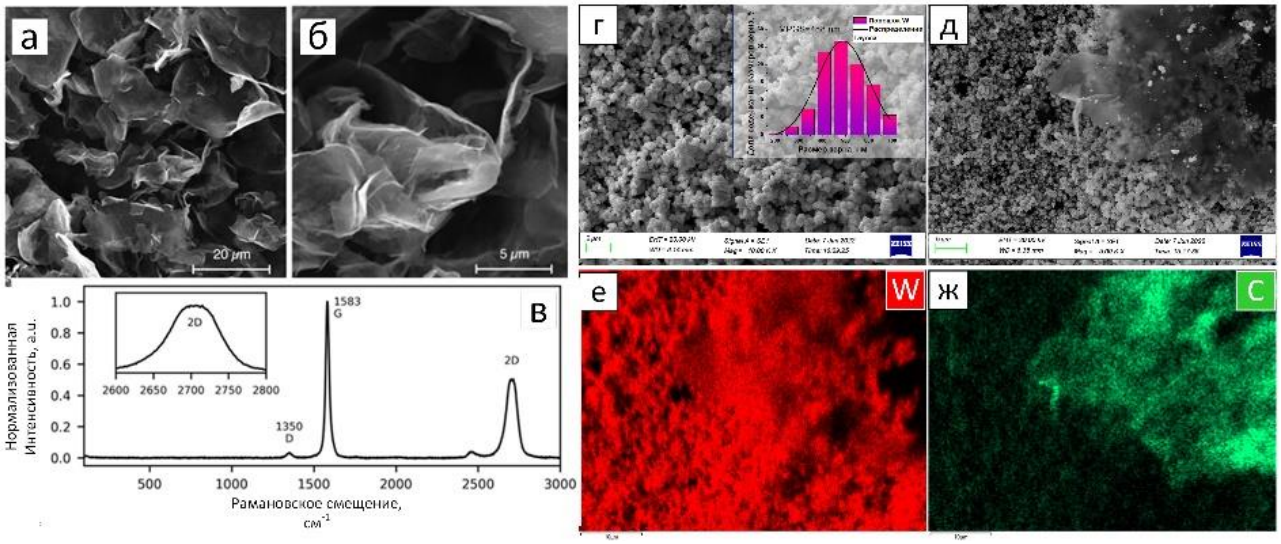


Рисунок 1. Снимки СЭМ (а, б) и спектр комбинационного рассеяния (в) ГПУ, использованного для подготовки образца. Снимки СЭМ порошка вольфрама (г) и его смеси с ГПУ (д) и карты ЭДС распределения вольфрама (е) и углерода (ж) для смеси (д). Вставка в (г) показывает распределение размеров частиц для порошка вольфрама.

СЭМ-изображение смеси вольфрама и ГПУ (Рисунок 1д) показывает частицы вольфрама средним размером 488 нм и частично прозрачные графеновые чешуйки. Плотность спеченных

образцов снижается с увеличением содержания ГПУ: $W_{99.9}C_{0.1}$ имеет наибольшую плотность (17,52 г/см^3), а $W_{99.0}C_{1.0}$ — наименьшую (16,90 г/см^3). Отношение ρ_{exp}/ρ_{theor} составляет 0,91–0,94.

Полированные поверхности композитов на основе W-C (Рисунок 2) содержат полости, количество и размер которых увеличиваются с ростом содержания ГПУ. Результаты ЭДС (Рисунок 2) показывает, что полости обогащены углеродом, а в их центре видны графеновые слои. Это подтверждает, что ГПУ сохраняется в образцах даже после спекания при 1500 °C на воздухе.

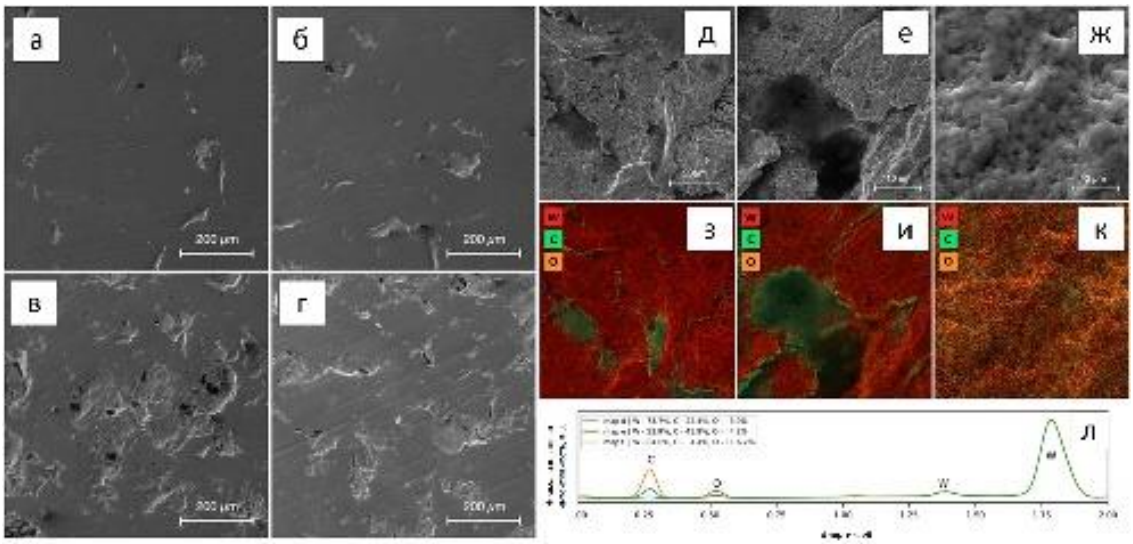


Рисунок 2. СЭМ-изображения поверхности образцов:
а — $W_{99.1}C_{0.1}$, б — $W_{99.7}C_{0.3}$, в — $W_{99.5}C_{0.5}$, г — $W_{99.0}C_{1.0}$. СЭМ-изображения (д–ж), соответствующие карты ЭДС (з–к) и спектры ЭДС с элементным составом в весовых % (л) для поверхностных полостей на образце $W_{99.0}C_{1.0}$ (д, е) и поверхности излома образца $W_{99.1}C_{0.1}$ (ж).

Рентгеноструктурный анализ выявил объемно-центрированную кубическую фазу вольфрама как основную. Длина когерентности для зерен W, оцененная с использованием метода Уильямсона-Холла, составляет > 200 нм. В образцах также обнаружены фазы WO_2 и WC. Содержание WO_2 снижается с 93% до 83% при увеличении содержания ГПУ, но остается выше, чем в образцах без ГПУ. Например, образец $W_{99.9}C_{0.1}$ содержит всего 7 об. % WO_2, тогда как образец без ГПУ содержал 19 об. % оксида.

Спектры комбинационного рассеяния подтверждают наличие ГПУ в полостях, с увеличением дефектности (I_D/I_G). В меньших полостях обнаружены полосы, характерные для оксида и карбида вольфрама, что указывает на образование карбида даже в образцах с низким содержанием ГПУ.

Теплопроводность спеченных образцов с ГФУ значительно ниже, чем у образца без ГФУ. У образцов $W_{99.9}C_{0.1}$, $W_{99.7}C_{0.3}$ и $W_{99.5}C_{0.5}$ она держится в пределах 10–12 мм²/с во всем диапазоне температур. Только $W_{99.0}C_{1.0}$ показывает повышенные значения: его температуропроводность падает с 24 до 18 мм²/с при нагреве. Добавление даже 0,1% ГФУ снижает температуропроводность в 6 раз при комнатной температуре.

Увеличение теплопроводности композита при достижении концентрации ГФУ 1% можно объяснить образованием графеновой перколяционной сети, которая начинает проводить тепло через себя, а не просто блокировать теплоперенос между зернами основной фазы вольфрама.

Эффективность защиты от гамма-излучения была оценена для образца $W_{99.9}C_{0.1}$, который показал наивысшую плотность и содержание вольфрама. Композит превосходит свинец (Pb) по коэффициенту линейного ослабления (КЛО), слою половинного ослабления (СПО) и средней длине свободного пробега (ДСП) в диапазоне энергий 0,826–2,506 МэВ (Рисунок 3).

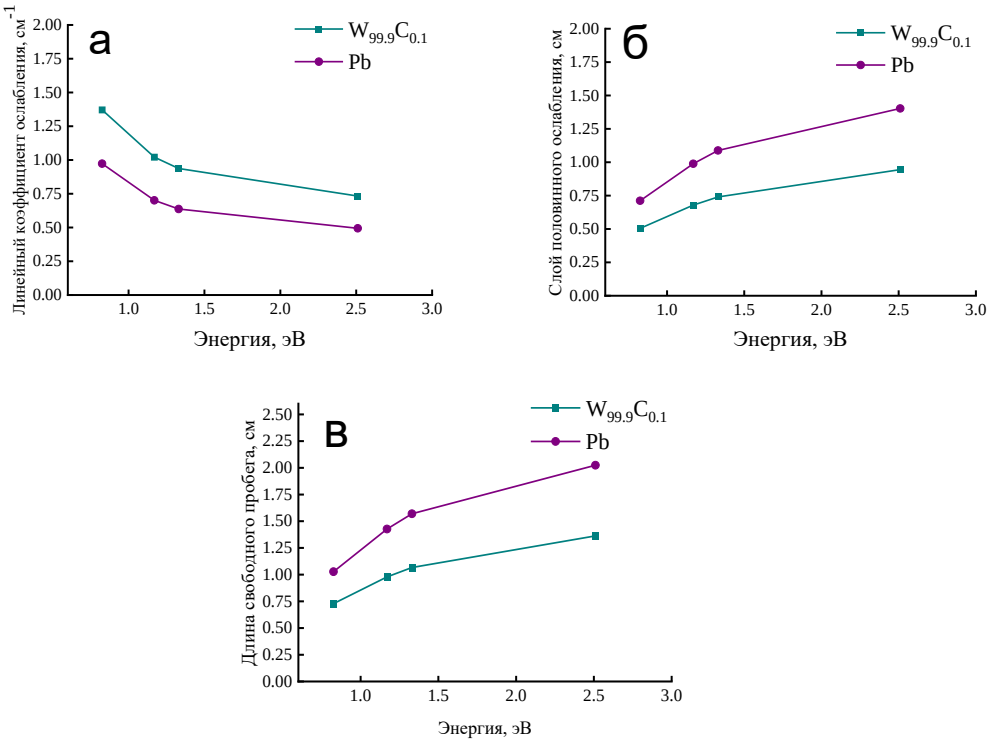


Рисунок 3. (а) параметр ЛКО для $W_{99.9}C_{0.1}$ и Pb, б) параметр СПО для $W_{99.9}C_{0.1}$ и Pb, (в) параметр ДСП для $W_{99.9}C_{0.1}$ и Pb

Заключение

В данной работе был применен метод ГИП при 1500 °C и 5 ГПа для создания композитов на основе вольфрама и ГПУ. Композитные материалы на основе ГПУ продемонстрировали снижение плотности с увеличением концентрации ГПУ, при этом образец $W_{99.9}C_{0.1}$ показал наибольшую плотность (17,52 г/см^3).

Добавление ГПУ значительно снижает окисление вольфрама: образец $W_{99.9}C_{0.1}$ содержит 93 об. % объемно-центрированного вольфрама и лишь 7 об. % оксида WO_2, в то время как образец без ГПУ при тех же условиях содержит 19 об. % WO_2.

Теплопроводность композитов значительно снижается при добавлении ГПУ, что связано с рассеянием фононов на границах W-C. Однако при концентрации ГПУ 1,0 % наблюдается увеличение теплопроводности, вероятно, из-за формирования перколяционной сети графеновых слоев.

Несмотря на преимущества, добавление ГПУ ухудшает механические свойства композитов, так как разрушение происходит в областях, содержащих графеноподобный углерод. Это указывает на необходимость дальнейшего снижения концентрации ГПУ и уменьшения размера графеновых чешуек для улучшения механической прочности.

Композиты W-C продемонстрировали высокую эффективность защиты от гамма-излучения, особенно в диапазоне энергий 0,826–1,173 МэВ. Учитывая сниженную теплопроводность, такие материалы перспективны для применения в случаях, где требуется как радиационная, так и тепловая защита.

Список использованных источников:

[1] G. S. Cho [и др.] Surf. Coatings Technol. 209 (2012) 131–136.

[2] D. E. J. Dhas [и др.] Ceramics International, 45(1) (2019) 614-621.

Новые тройные галлиды церия $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga

И. И. Федораев[1*], А. В. Семенов[2,3], Ю. Хэ[1], С. Ф. Дунаев[1], А. В. Грибанов[1]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы 1с3, 119991 г. Москва, Россия,
[2] ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, ГСП-1, ул. Вавилова, д. 38, 119991 г. Москва, Россия
[3]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе, д. 14, 108840 г. Троицк Россия

* e-mail: *ioann.romei@yandex.ru*

Аннотация

Установлено существование двух новых соединений, содержащих 33,3 ат. % церия: $Ce(Pd,Ga)_2$ со структурным типом KHg_2 (пространственная группа *Imma*) и Ce_3Pd_5Ga со структурным типом Ce_3Pd_5Si (пространственная группа *Imma*). Общим в кристаллическом строении обоих соединений является наличие в структуре перекрывающихся треугольных призм. Исследованы магнитные свойства систем $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga. Проведено обсуждение полученных результатов в рамках модели Кондо-взаимодействия магнитных моментов с зонными электронами.

Ключевые слова: интерметаллиды, церий, галлиды, кристаллическая структура, Кондо-эффект.

Введение

В настоящее время активные ведутся поиски интерметаллических соединений (ИМС) редкоземельных элементов с сильными электронными корреляциями. В частности, такие ИМС образуются в системах R-T-X (R – редкоземельный элемент, T – переходный *d*-металл, X – *p*-элемент 13-15 групп)[1] и могут проявлять такие специфические физические свойства, как образование Кондо-решеток, тяжело-фермионная сверхпроводимость, флуктуации валентности, и др. В случае, если *d*-элемент – палладий, возможно образование ИМС с его высоким (> 70 ат. %) содержанием, что отличает его от других металлов платиновой группы [1, 2].

Экспериментальная часть

Сплавы готовили в электродуговой печи в атмосфере аргона из индивидуальных компонентов следующей чистоты: церий (99,85 %), палладий (99,90 %), галлий (99,999 %). Полученные образцы отжигали при 800 °C в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления в течение 14 дней. Во избежание образования жидкой фазы, температуру отжига выбирали, исходя из строения двойных диаграмм состояния компонентов сплавов, а также интервалов температурной устойчивости соединений близкого состава.

Для исследования методами сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа образцы помещали в металлические обоймы, заливали сплавом Вуда, затем шлифовали на оборудовании MECAPOL и полировали на алмазных пастах различной зернистости. Отполированные образцы последовательно промывали в гексане и спирте в ультразвуковой мойке. Микроструктуру сплавов исследовали на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss). Изображения получали в отраженных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ. Количественный состав сплавов и фаз определяли методом локального рентгеноспектрального анализа, используя энергодисперсионный детектор «Inca Energy 350» (Oxford Instruments, Англия), при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошка на дифрактометре STOE STADI P ($CuK_{\alpha 1}$, Ge (111) – монохроматор). Для исследования методом РФА образцы

перетирали в агатовой ступке до состояния мелкодисперсного порошка, после чего порошок, выдерживали в печи электросопротивления в вакуумированной кварцевой ампуле при 400 °С в течение 2 часов.

Для идентификации фаз и расчета параметров решетки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW. Для подтверждения правильности идентификации фаз проводили обработку рентгенограмм по методу Ритвельда с помощью программы FullProf в рамках оболочки WinPlotr [3].

Намагниченность измерялась с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-5 (Quantum Design) в полях до 5 Тл в диапазоне температур 1,8-300 К.

Результаты и обсуждение

К настоящему времени в системе Ce-Pd-Ga на изоконцентрате 33,3 ат. % церия было известно только одно тройное интерметаллическое соединение – CePdGa (структурный тип TiNiSi, пространственная группа *Pnma*). В фазе CePdGa наблюдали Кондо-эффект [4, 5].

В настоящей работе было установлено существование двух новых соединений, содержащих 33,3 ат. % церия: $Ce(Pd,Ga)_2$ со структурным типом KHg_2 и Ce_3Pd_5Ga со структурным типом Ce_3Pd_5Si (структуры обоих соединений имеют симметрию пространственной группы *Imma*). Полученные новые соединения сравнивали с уже известным соединением CePdGa для установления структурных закономерностей, происходящих при увеличении содержания палладия. Элементарные ячейки фаз $Ce(Pd, Ga)_2$, CePdGa и Ce_3Pd_5Ga показаны на Рис. 1а-в.

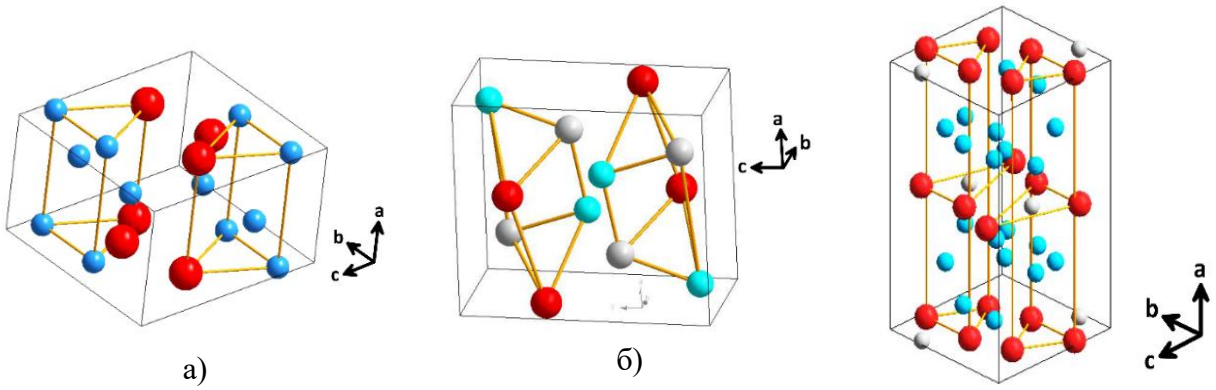
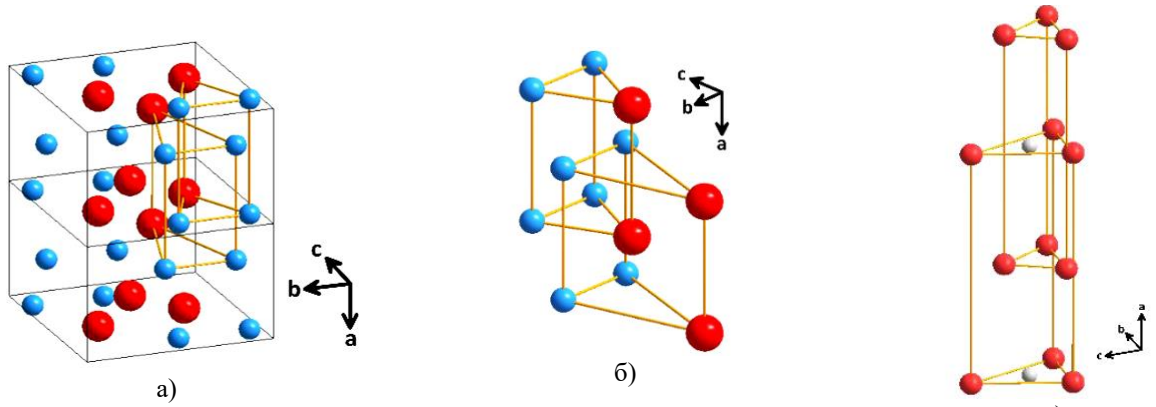


Рисунок 1. Элементарные ячейки фаз: а) $Ce(Pd,Ga)_2$, б) CePdGa и в) Ce_3Pd_5Ga.
Красным цветом показаны атомы Ce, голубым – Pd, белым – Ga, синим – совместные позиции Pd и Ga.

Кристаллическая структура фазы $Ce(Pd,Ga)_2$ может быть представлена как набор перекрывающихся треугольных призм (Рис. 2а, б). Схожий элемент кристаллической структуры наблюдается в случае подрешетки церия в соединении Ce_3Pd_5Ga (Рис. 2в). При этом структура соединения $Ce(Pd,Ga)_2$ имеет сходство и со структурой интерметаллида CePdGa: в обоих случаях мы наблюдаем треугольные призмы, у которых одно из вертикальных ребер образовано двумя атомами церия. Главное различие структур этих соединений заключается в том, что атомы палладия и галлия имеют свои собственные позиции, а не общие, как в случае соединения $Ce(Pd,Ga)_2$, которое согласно общепринятым представлениям, описанным в работе [6] является псевдодвойным. Еще одно различие структур состоит в том, что призмы в кристаллах соединения CePdGa искаженные и не пересекаются друг с другом. Дифрактограммы образцов $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga , обработанные по методу Ритвельда, представлены на Рис. 3.

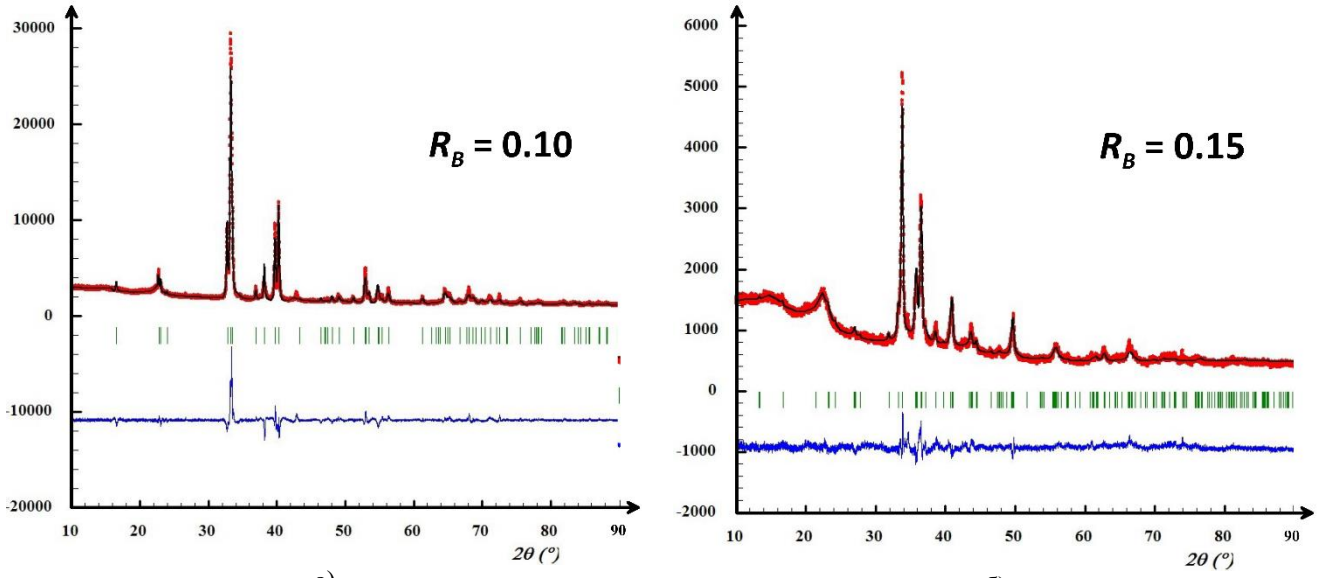
На Рис. 4а приведены температурные зависимости обратной намагниченности M(T) для $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga, измеренные в слабом магнитном поле μ_0H=0,1 Т. Для обоих соединений

эти зависимости близки и демонстрируют поведение, характерное для Кондо-систем.



а) б) в)

Рисунок 2. Структурная единица кристалла фазы $Ce(Pd,Ga)_2$ (а, б), подрешетка церия в фазе Ce_3Pd_5Ga (б).



а) б)

Рисунок 3. Дифрактограммы фаз $Ce(Pd, Ga)_2$ (а), Ce_3Pd_5Ga (б). Красным обозначена экспериментальная дифрактограмма, черным – теоретическая, зеленым – положение брегговских пиков, синим – разностная кривая.

В области высоких температур (T>100 K) кривые M(T) хорошо описываются законом Кюри-Вейса $M(T)=C/(T+\Theta)$ с параметром Θ=38 K для $Ce(Pd,Ga)_2$ и Θ=24 K для Ce_3Pd_5Ga. Положительные значения параметра Θ свидетельствуют об антиферромагнитном характере магнитного взаимодействия в этих системах. Значения эффективного магнитного момента, полученные из зависимости M(T), составляют 2,61 μ_B и 2,56 μ_B для $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga, соответственно. Эти значения близки к величине эффективного момента свободного иона Ce^{3+} (J=5,2) 2,54 μ_B.

При понижении температуры происходит отклонение от линейной зависимости из-за влияния эффектов кристаллического поля. Фазовых магнитных переходов не наблюдается до температуры T=2 K. Полевые зависимости намагниченности при T=2 K (Рис. 3б) не демонстрируют насыщения в поле 5 T, что может быть обусловлено значительным взаимодействием магнитных моментов с зонными электронами.

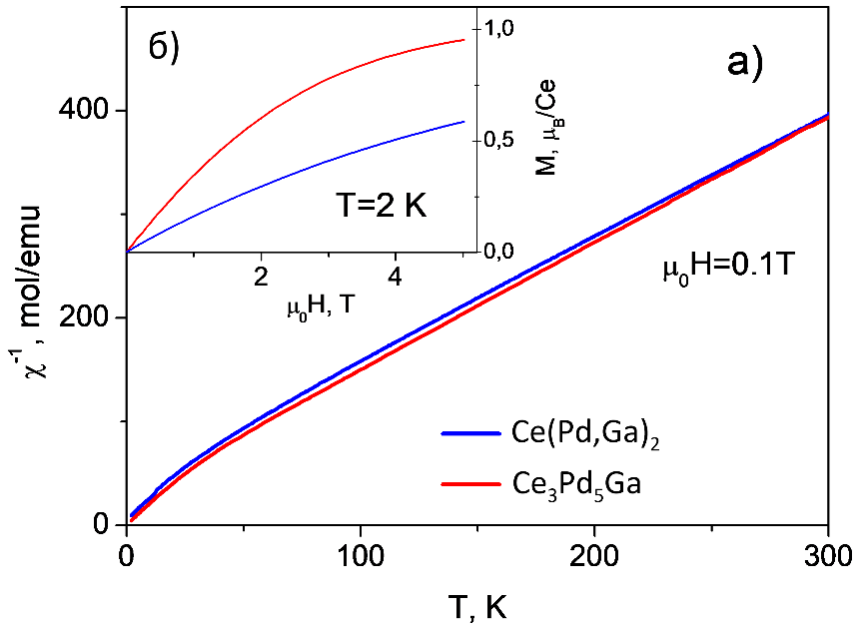


Рисунок 4. Температурные зависимости обратной намагниченности $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga при μ_0H=0,1T (а); полевые зависимости намагниченности $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga при T=2 K (б)

Заключение

В ходе работы было установлено существование двух новых тройных соединений: $Ce(Pd,Ga)_2$ и Ce_3Pd_5Ga, которые принадлежат к уже известным структурным типам KHg_2 и Ce_3Pd_5Si соответственно. В обоих полученных соединениях наблюдался Кондо-эффект.

Благодарность (финансирование)

Работа была выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

Список использованных источников:

[1] A.V. Gribanov [и др.] Intermetallics 149 (2022) 107652
[2] A. Lipatov [и др.] J. of Solid State Chem. 182 (2009) 2497-2509
[3] T. Roisnel [и др.] Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (2008) 118
[4] E. Hovestreydt [и др.] Journal of the Less-Common Metals 85 (1982) 247-274
[5] H.H. Cho [и др.] Solid State Communications 130 (2004) 821-825
[6] K. H. J. Buschow. Journal of alloys and compounds 193 (1993) 223-230

Особенности структуры и механических свойств AlTiC покрытий, осажденных методом HIPIMS

Цзинцзе Ванг, Н. Н. Федосенко*, А. С. Руденков, Д. Г. Пилипцов

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», ул. Советская, 104, 246019 г. Гомель, Беларусь

* e-mail: *fedosenko@gsu.by*

Аннотация

AlTiC покрытия формировали методом высокотокового импульсного магнетронного распыления с использованием составной графит-титан-алюминиевой мишени. Методами КР-РФЭ- спектроскопии исследовано структурно-фазовое состояние покрытий. Определены твердость и модуль упругости и их зависимость от концентрации алюминия в покрытии. Установлено, что концентрация алюминия играет решающую роль в формировании структуры и механических свойств покрытий. При содержании Al в диапазоне до 20 ат.% наблюдаются максимальная твердость и модуль упругости, что связано с преобладанием карбидной фазы TiC и упорядоченных sp^2 углеродных фаз. Высокая концентрация Al приводит к образованию менее твердых соединений AlC и AlO. Результаты позволяют оптимизировать состав AlTiC покрытий для конкретных применений в металлообработке.

Ключевые слова: Струкутра, карбиды, морфология, твердость, HIPIMS.

Введение

Современные технологии обработки материалов требуют повышения производительности и долговечности инструментов, что напрямую зависит от качества защитных и упрочняющих покрытий [1]. Традиционные покрытия на основе нитридов переходных металлов, такие как TiN, ZrN и TiCN, несмотря на их широкое применение, обладают рядом ограничений: низкая эластичность, недостаточная адгезия к легированным сталям и др. Эти проблемы стимулируют разработку новых покрытий; многослойных и на основе многокомпонентных нитридов и карбонитридов. Такие системы, как TiAlN, TiAlCN, TiAlSiN и TiCrCN, являются эффективным приемом изменения функциональных свойств рабочих поверхностей инструмента [1-3]. AlTiC покрытия обладают уникальным сочетанием характеристик, что делает их востребованными в различных отраслях промышленности. Наличие углерода в AlTiC покрытии обеспечивает низкие значения коэффициента трения, уменьшает налипание обрабатываемого материала на режущие кромки, что повышает чистоту поверхности. Для получения **т**аких покрытий используют различные вакуумные методы. Отдельно можно выделить магнетронный метод получения покрытий, который по своим особенностям можно разделить на две группы - постоянного и импульсного тока. Метод HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering - высокотокового импульсного магнетронного распыления) характеризуется частотным режимом работы магнетрона с высокими значениями импульсных токов, что обеспечивает высокую плотность плазмы и ионизацию частиц. В результате формируются плотные, однородные покрытия с улучшенной адгезией к подложке[4, 5]. В данной статье рассматриваются особенности структуры и механических свойств AlTiC покрытий, полученных методом HIPIMS.

Экспериментальная часть

Al_xTiC покрытия получали методом импульсного магнетронного распыления составной графит-титан-алюминиевой мишени при расходе рабочего газа Ar, равном 60 мл/мин. В

графитовую мишень диаметром 80 мм, изготовленную из графита марки МПГ-6, титана (ВТ1-00) и алюминия (А5N). Известно, что графит при распылении формирует карбидные фазы (TiC, Al_4C_3) и углеродные с различным типом гибридизации связей, титан — это основной металл для создания карбидной матрицы, а алюминий добавляется в состав покрытия для улучшения термостойкости и эластичности. Соответственно, была изготовлена серия мишеней с различным содержанием алюминия, что позволило получить Al_xTiC покрытия с различным элементным составом.

Al_xTiC покрытия осаждали на полированные подложки из кремния (100) и стали (304l). Подложки устанавливались на подложкодержатель на расстоянии 100 мм от поверхности мишени магнетрона. Для обеспечения однородности подложки вращали со скоростью 10 об/мин**.** Вакуумную камеру откачивали до давления 2×10^{-3} Па, после этого в камеру напускался аргон и проводили ионную очистку подложек в течение 10 минут. После ионной очистки камеру откачивали до давления 2×10^{-3} Па и проводили осаждение покрытий. Для этого в систему газораспределения магнетрона подавался аргон при его постоянном и контролируемом расходе 60 мл/мин. Давление в камере составляло порядка 0,06 Па. Питание магнетрона осуществлялось импульсным током (частота импульсов 10 кГц, длительность импульса 10 мкс). Ток магнетронного разряда поддерживался постоянным во всех экспериментах и составлял 1,0 А. Толщина формируемых покрытий регулировалась временем осаждения (30 минут) и определялась оптическим интерференционным методом. Концентрация элементов в покрытии анализировалась методом энергодисперсионного анализа. Структура углеродных связей в покрытии определялась методом комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Твердость и модуль упругости покрытий изучали с использованием наноиндентора «Наноскан 4D» в режиме динамического механического анализа при максимальной нагрузке на индентор 40 мН.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены резльтаты определения тощины покрытий и их элеменый состав. Стоит отметить, что толщина покрытий зависит от содержания алюминия в мишени и с снижается ростом его концентрации. Такое поведения связано с различными скоростми распыления компонетов мишени и скоростью роста покрытия. Видно (таблица 1), что при высокой концентрации Al покрытии толщина покрытий минимальна. Скорость распыления материала композиционной мишени HIPIMS методом снижается в ряду: Ti > Al > C. Это связано с различиями в атомной массе, плотности и энергии связей материалов, а также изменениями структуры плазмы: снижением степени ионизации частиц из-за меньшей электропроводности Al и уменьшением плотности высокоэнергетических ионов Ar^+, ответственных за распыление мишени. Еще одним важным параметром, существенно ограничивающим скорость роста покрытия, является формируемая аморфная фаза углерода и алюминия в покрытии, которая растет медленнее, чем кристаллические структуры. Соответственно, для компенсации этого эффекта важно оптимизировать отношение Ti/Al в мишени, а также временные и энергетические параметры распыления, чтобы достичь требуемого элементного и стехиометрического состава покрытия.

Проведенный анализ параметров спектров КР (положение и полуширина G пика, отношение интенсивностей D и G пиков), показал, что в покрытии углерод преимущественно содержится в форме графита. При этом размер кристаллитов графита (La) увеличивается в области малых концентраций алюминия. Это согласуется с гипотезой о том, что низкое содержание Al способствует формированию более упорядоченных структур: графитовая sp^2 фаза является более упорядоченной в сравнении с структурами образованными sp^3 гибридизированными атомами. Смещение G пика в область более высоких волновых чисел (~1580 $см^{-1}$) при низкой концентрации Al в покрытиии указывает на преобладание в углеродной матрицы sp^2 гибридизированных связей, характерных для графита. При этом

наблюдаемое уменьшение I_D/I_G отношения при низком содержании Al свидетельствует об увеличении размера кристаллитов графита (La). Значения I_D/I_G=0.5, полученное для Al_2TiC покрытия указывет на размер La ≈ 20 нм, а установленное значение I_D/I_G = 1.2 для Al_8TiC покрытий характерно для La ≈ 5 нм [5, 6].

Таблица 1. Толщина и элементый состав AlTiC покрытий.

Покрытие	d, nm	Al, ат.%	Ti, ат.%	C, ат.%	O, ат.%
Al_2TiC	312	9,8	34,0	53,8	2,6
Al_6TiC	268	18,6	28,2	50,1	3,1
Al_8TiC	235	32,1	14,6	49,7	3,6

Обзорные РФЭ спектры приведены на рисунке 1. Основные типы связей состояния атомов углерода C1s в Al_xTiC покрытий включают: Ti–C связи (~281.5–282.5 эВ), которые доминирует в покрытиях с низким содержанием Al (в Al_2TiC покрытиях, где Ti является основным легирущим углеродную матрицу металлом), Al–C (~283.0–284.0 эВ) которые образуется при высоких концентрациях Al (Известно что такие связи менее стабильны, чем TiC и способствуют аморфизации структуры), Csp^2 связи (~284.3–284.8 эВ), характерны для графита и преобладают при малой концентрации Al, Csp^3 связи (~285.0–286.5 эВ) характерные для алмазоподобных структур) [7].

Алюминий в составе AlTiC покрытий взаимодействует с углеродом, образуя карбидные связи (методом РФЭС не представляется возможным установить тип кристаллической струкутры образующихся AlC соединений), а также влияет на процесс кристаллизации углерода. Однако его концентрация напрямую определяет степень упорядоченности углеродных структур: при низком содержании Al (10–20 ат.%) доминирует образование карбидов титана (TiC), которые служат "шаблоном" для роста графитовых кластеров, при этом атомы углерода обладают повышенной подвижностью на поверхности подложки, что способствует их самоорганизации в упорядоченные слоистые структуры (графит). При высоком содержании Al (>20 ат.%) увеличивается доля аморфных фаз AlC и AlO, которые нарушают стехиометрию графитовых связей и образующиеся соединения углерода с алюминием создают дефекты и границы зерен, препятствуя росту крупных графитовых кластеров[8].

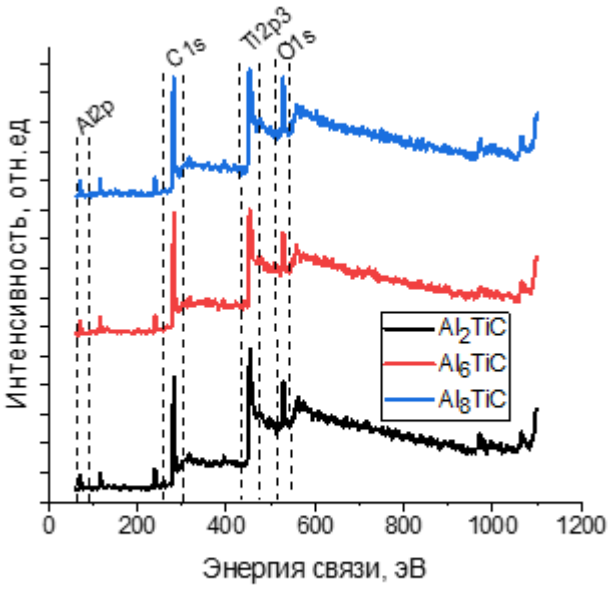


Рисунок 1. Обзорные РФЭ спектры композиционнsp Al_xTiC покрытий

Концентрация алюминия в AlTiC покрытиях существенно влияет на их механические свойства, такие как твердость и модуль упругости (таблице 2).

Таблица 2. Механические свойсва Al_xTiC покрытий.

Покрытие	H, ГПа	E, ГПа
Al_2TiC	22	290
Al_6TiC	18	270
Al_8TiC	19	187

В области низкой концентрации Al в структуре преобладают соединения TiC, определяющие увеличение твердости покрытий. С ростом концентрации Al в Al_6TiC покрытии увеличивается доля соединений на основе алюминия и аморфных фаз углерода (sp^3), при этом происходит снижение твердости из-за меньшей прочности Al_4C_3 и роста дефектов структуры. При дальнейшем увеличении содержания Al в структуре покрытия преимущественно образуются аморфные фазы и оксиды Al, что резко снижает твердость [9]. Проведенные исслеования структуры и свойсв порытий позволи сформулировать механизм влияния концентрации алюминия на изменение структуры и механических свойств покрытий, заключающийся в замещение TiC связей на менее прочные AlC связи с ростом концентрации Al. При этом происходит рост количесва аморфных sp^3 фаз углерода, которые менее устойчивы к деформации и образуюзиеся в такой многофазной системе дефекты и границы зерен ослабляют кристаллическую решетку, что совместно ростом содержания sp^3 фаз приводит к снижению модуля упругости [10].

Заключение

Метод импульсного магнетронного распыления составной мишени позволяет получать AlTiC покрытия с регулируемыми свойствами. Установлено, что концентрация алюминия в покрытии оказывает сущесвенное влияние на струкутуру и свойсва. Снижение толщины AlTiC покрытий при росте концентрации Al связано с комплексом факторов: низкой скоростью распыления Al, ухудшением параметров плазмы, термическими эффектами и образованием аморфных фаз. Для минимизации негативного влияния критически важна оптимизация состава мишени и режимов осаждения. Низкое содержание алюминия в AlTiCпокрытиях создает условия для доминирования TiC матрицы и роста крупных графитовых кластеров, что улучшает их механические и функциональные свойства. Этот эффект подтверждается данными спектроскопии и может быть использован для проектирования покрытий с заданными характеристиками.

Благодарность (финансирование).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Фотоника и ее применения» НИР № 20212202.

Список использованных источников:

[1] L. Wang [и др.] Coatings 12 (2022) 224.
[2] K. Bewilogua [и др.] Surf. Coat. Technol. 242 (2014) 214–225.
[3] R. Serra [и др.] Surf. Coat. Technol. 432 (2022) 128059
[4] A.F. Yetim [и др.] Diam. & Rel. Mater. 120 (2021) 108639.
[5] X. Pang [и др.] Surf.Interface Anal. 43 (2011) 677–682.
[6] J. Robertson. Mater. Sci. Eng. 37 (2002)129–281.
[7] T. Guo [и др.] Appl. Surface Sci. 410 (2017) 51–59.
[8] X. Li [и др.] Mater. Des. 89 (2016) 1123–1129.
[9] X. Li [и др.] Carbon 111 (2017) 467–475.
[10] C.A. Charitidis [и др.] Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 28 (2010) 51–70.

Люминесцентная керамика *LuGdAG:Ce* с высоким индексом цветопередачи

Д. Д. Филиппов*, А. А. Кравцов

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, 355017 г. Ставрополь, Россия

* e-mail: *dio_5@mail.ru*

Аннотация

В данной работе методом химического осаждения были синтезированы порошки оксидных композиций *LuGdAG:Ce* с содержанием гадолиния от 0 до 100 ат. %. Из керамических порошков были изготовлены образцы керамики *LuGdAG:Ce*. Исследование люминесцентных свойств керамических образцов показали, что с увеличением доли гадолиния происходит смещение спектра люминесценции в красную область, уменьшается цветовая температура, падает эффективность люминесценции, но увеличивается индекс цветопередачи. Наибольший индекс цветопередачи $Ra \approx 77$ был зарегистрирован для керамики состава $Ce_{0,01}Lu_{1,19}Gd_{1,8}Al_5O_{12}$, что является высоким показателем для однофазной керамики со структурой граната.

Ключевые слова: керамика, люминесценция, *YAG:Ce, LuAG:Ce, GdAG:Ce*.

Введение

Основная проблема современных белых светодиодов на основе *YAG:Ce* заключается в высокой коррелированной цветовой температуре (КЦТ) и низком индексе цветопередачи (*CRI*) из-за дефицита красного и зеленого компонентов в спектре [1]. Для решения этой проблемы были испытаны различные подходы, включая солегирование *YAG:Ce* ионами и замену гранатообразующих катионов на Gd^{3+}, Mg^{2+}, Si^{4+}, а также разработку зеленых люминофоров [2, 3]. Однако такие светодиодные устройства подвержены цветовому смещению и деградации световой отдачи из-за использования полимерных или стеклянных матриц с низкой теплопроводностью. В то же время керамика на основе *LuAG:Ce* демонстрирует высокую теплопроводность и термическую стабильность, но ее использование ограничено из-за низкого *CRI* и смещения спектра в зеленую область. Введение ионов Gd^{3+} в матрицу *LuAG:Ce* позволяет изменять кристаллическое поле вокруг Ce^{3+}, регулируя спектральные характеристики и улучшая цветопередачу.

Целью данной работы являлось изучение влияния количественного содержания ионов Gd^{3+} в диапазоне от 0 до 100 ат. % на люминесцентные характеристики керамики *LuGdAG:Ce*. В рамках этой работы мы синтезировали серию керамических порошков с содержанием Gd^{3+} от 20 до 80 ат. %, а также порошки-референсы, представляющие собой *GdAG:Ce* и *LuAG:Ce*. В качестве метода синтеза порошков-прекурсоров было выбрано химическое соосаждение, которое позволяет обеспечить высокую химическую однородность материала, а также контролировать дисперсный состав керамического порошка [4].

Экспериментальная часть

Были синтезированы семь составов *LuGdAG:Ce*, в которых варьировалось содержание лютеция и гадолиния (таблица 1), методом химического осаждения в соответствии с методикой, описанной в работе [5].

Фотография полученных образцов представлена на рисунке 1.

Таблица 1. Характеристика керамических порошков *LuGdAG:Ce*

Образец	Номинальный состав
LG1	$Ce_{0,01}Lu_{2,99}Al_5O_{12}$
LG2	$Ce_{0,01}Lu_{2,39}Gd_{0.6}Al_5O_{12}$
LG3	$Ce_{0,01}Lu_{1,79}Gd_{1.2}Al_5O_{12}$
LG4	$Ce_{0,01}Lu_{1,49}Gd_{1.5}Al_5O_{12}$
LG5	$Ce_{0,01}Lu_{1,19}Gd_{1.8}Al_5O_{12}$
LG6	$Ce_{0,01}Lu_{0,59}Gd_{2.4}Al_5O_{12}$
LG7	$Ce_{0,01}Gd_{2,99}Al_5O_{12}$



Рисунок 1. Фотографии полученных керамических образцов

Результаты и обсуждение

В рамках работы были исследованы люминесцентные свойства керамики *LuGdAG:Ce*. На рисунке 2а представлены спектры люминесценции образцов *LG1 – LG6*, измеренные с помощью интегрирующей сферы при лазерном возбуждении. Для большей информативности были также измерены люминесцентные свойства керамики *YAG:Ce* с аналогичной концентрацией церия. Это позволило наглядно сравнить люминесценцию оксидных композиций в системе Lu_2O_3-Gd_2O_3-Al_2O_3 и *YAG:Ce*, который наиболее широко используется в осветительных приборах, и, таким образом, оценить потенциал практического применения новых керамических материалов.

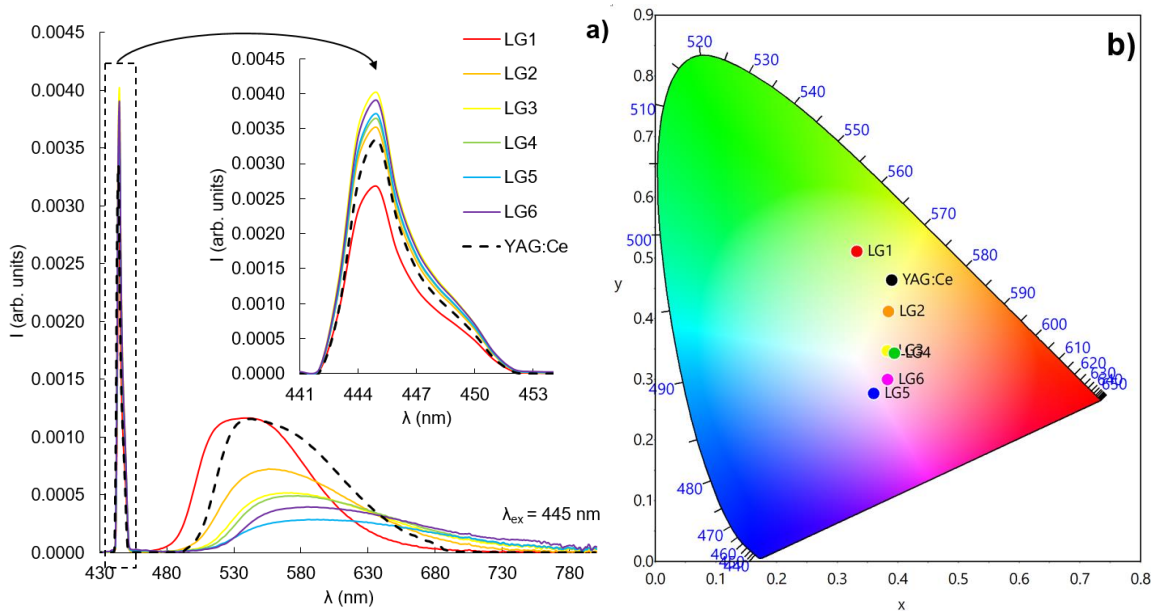


Рисунок 2. Спектры люминесценции образцов *LG1 – LG6*, измеренные с помощью интегрирующей сферы при лазерном возбуждении (а) и цветовая диаграмма *CIE* для измеренных спектров

Керамика всех исследованных составов имела выраженную люминесценцию в видимой области спектра. Интенсивность люминесценции керамики *LuGdAG:Ce* уменьшалась с увеличением доли гадолиния от 0 до 1,8 ф. ед. Тем не менее образец *LG6* продемонстрировал немного большую эффективность люминесценции, чем образец *LG5*. Важно отметить, что форма спектров люминесценции существенно изменялась в зависимости от состава. С

увеличением доли гадолиния наблюдалось значительное уменьшение зеленой составляющей и увеличение красной. Также в красную область сдвигались значения положения максимума люминесценции и доминирующей длины волны излучения. Интересно, что наибольшее изменение люминесцентных свойств происходило при переходе от состава *LG1* к *LG2*. Добавление всего лишь 0,6 ф. ед. *Gd* в *LuAG:Ce* приводило к драматическому падению эффективности люминесценции (в 1,5 раз). Однако дальнейшее увеличение доли гадолиния уменьшало яркость не так значительно.

Широкая полоса излучения в желтой спектральной области является характерной для катионов церия и связана с электронным переходом 5*d*→4*f*. Спектр люминесценции Ce^{3+} может быть разложен на две составляющих с помощью гауссовой функции, что соответствует переходам 5*d*1→2*F*5/2 и 5*d*1→2*F*7/2 [6]. За счет того, что уровень 5*d* катионов Ce^{3+} является не защищенным, он подвержен влиянию окружающего кристаллического поля [7]. Введение Gd^{3+} в матрицу *LuAG* приводит к увеличению искажения локального окружения ионов церия и расщеплению энергетического уровня 5*d*. В результате уменьшается энергия переходов 5*d*1→2*F*5/2 и 5*d*1→2*F*7/2, и спектр излучения становится более красным.

Референсный спектр люминесценции *YAG:Ce* имел интенсивность люминесценции сопоставимую с таковой для образца *LG1*. Однако для образца *LG1* была зарегистрирована меньшая интенсивность остаточной полосы синего лазера (рисунок 6). Как следствие, *YAG:Ce* имел немного большую эффективность люминесценции по сравнению с образцом *LG1* и значительно большую по сравнению с остальными образцами *LuGdAG:Ce* (таблица 2).

Таблица 2. Параметры люминесценции керамических образцов

Образец	Доминирующая длина волны излучения (nm)	Положение максимума люминесценции (nm)	Длина волны максимума люминесценции (nm)	*Ra*	ВКЭ (%)	КЦТ (K)	Эффективность (lm/W)	*CIE-x*, *CIE-y*
LG1	554	512,8	445	46	79,73	5532	308,73	0,3327, 0,5112
LG2	573	544	445	58	65,59	4128	205,82	0,3846, 0,4116
LG3	614,8	557,8	446	64	56,11	3740	145,39	0,3838, 0,3486
LG4	620,5	558,2	450	64	53,91	3319	133,15	0,3943, 0,3426
LG5	659,6	565	460	77	37,81	3138	98,1	0,3725, 0,2996
LG6	659,9	571,6	467	69	50,62	2948	112,01	0,3990, 0,3211
YAG:Ce	565,2	538,6	462	56	86,43	4730	317,2	0,3635, 0,4339

Спектр *YAG:Ce* занимает промежуточное положение между спектрами образцов *LG1* и *LG2* и соответственно его индекс цветопередачи (*Ra*) также находится между этими образцами. Таким образом, керамика *YAG:Ce* имеет большую эффективность люминесценции и больший Ra по сравнению с *LuAG:Ce*. Однако керамика *LuGdAGCe* составов *LG2 – LG6* превосходит *YAG:Ce* по индексу цветопередачи, хоть и уступает в яркости и эффективности люминесценции. Важно отметить, что образец *LG5* продемонстрировал значение Ra около 77, что является исключительным показателем для керамики со структурой граната при лазерном возбуждении. При возбуждении светодиодом с широкой спектральной характеристикой и доминирующей длиной волны, соответствующей максимуму возбуждения для данного состава, показатель *Ra*, а также эффективность керамики, могут быть еще больше увеличены. Показатель цветовой температуры (КЦТ) при увеличении доли гадолиния от 0 до 2,4 ф. ед. уменьшался от 5532 до 2948, что соответствует переходу от белого света к оранжево-желтому. Таким образом путем изменения концентрации гадолиния в составе *LuGdAG:Ce* можно в

широких пределах контролировать цветовую температуру излучения, о чем ранее заявляли в работе [6]. Значения КЦТ и эффективности люминесценции для составов *LG1 – LG4*, полученные нами хорошо согласуются с результатами работы [6]. Однако в нашей работе мы получили более высокие значения *Ra*, что обусловлено практически полным отсутствием синей составляющей в спектрах, представленных в работе [6].

Рассматривая цветовую диаграмму *CIE* для спектров люминесценции керамики *LuGdAG:Ce* можно отметить, что варьирование соотношения гадолиния и лютеция в оксидной композиции позволяет изменять цветовые координаты в очень широких пределах (рисунок 6 б). Точки, соответствующие цветовым координатам образцов располагаются на дугообразной кривой, которая начинается в зеленой области (состав LG1) и заканчивается в светло-розовой области (составы *LG5*, *LG5*). Точка, соответствующая *YAG:Ce*, также примерно находится на этой кривой между точками *LG1* и *LG2*. На нормализованных спектрах люминесценции хорошо заметно смещение излучения в красную область с увеличением доли гадолиния (с 513 до 572 нм). Интересно, что спектр люминесценции *YAG:Ce* имеет практически совпадающее положение максимума с образцом *LG2*, тем не менее спектр образца *LG2* немного шире. Спектры керамики составов *LG3-LG6* имеют значительно более высокую интенсивность в красной области (600 – 780 нм) и незначительно уступают *YAG:Ce* по интенсивности излучения в зеленой области (500 – 540 нм).

Заключение

В данной работе была изучена люминесценция керамики *LuGdAG:Ce*. Люминесцентные свойства имели четкую корреляцию от содержания гадолиния в керамике. Изменение содержания гадолиния в *LuGdAG:Ce* позволило эффективно изменять индекс цветопередачи в диапазоне от 46 до 77, цветовую температуру в диапазоне от 5532 К до 2948 К и положение максимума люминесценции керамики в диапазоне от 513 нм до 571 нм, однако при увеличении доли гадолиния наблюдалось падение яркости и эффективности люминесценции. Тем не менее для состава $Ce_{0,01}Lu_{1,19}Gd_{1,8}Al_5O_{12}$ удалось достигнуть Ra ≈ 77 при лазерном возбуждении, что является высоким показателем для однофазной керамики со структурой граната. Эти результаты свидетельствуют о том, что оптимизированная керамика *LuGdAG:Ce* может служить эффективным преобразователем цвета для светодиодного освещения с теплым излучением и высоким индексом цветопередачи. Ее можно использовать при производстве точечных светильников, автомобильных фар, аквариумного освещения и многого другого.

Благодарность (финансирование). Российский Научный Фонд, проект №. 24-73-00005 (https://rscf.ru/en/project/24-73-00005/)

Список использованных источников:

[1] J. Ling [и др.] J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 5967–5976.
[2] S. Liu [и др.] ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 2130–2139.
[3] Q. Du [и др.] J. Mater. Chem. C 6 (2018) 12200–12205.
[4] A. Kravtsov [и др.] Ceram. Int. (2018).
[5] A. Gaddam [и др.] J. Am. Ceram. Soc. 3 (2021) 1753-1764.
[6] J. Ling [и др.] J. Eur. Ceram. Soc. 44 (2024) 6430–6440.
[7] L. Chen [и др.] Sci. Rep. 5 (2015).

Люминофорные композиции на основе перовскитных нанокристаллов для светодиодных источников света, адаптированных к сумеречному зрению человека

В. И. Цвирко[1]*, О. С. Кулакович[2], В. В. Крюков[2], Е. Ф. Острецов[1], С. В. Гапоненко[2], Ю. В. Трофимов[1]

[1]*Государственное предприятие «ЦСОТ НАН Беларуси», Логойский тракт, 20, 220090 г. Минск, Республика Беларусь*
[2]*Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости, 66, 220072, г. Минск, Республика Беларусь,*

* e-mail: *testlab@ledcenter.by*

Аннотация

Исследованы характеристики новых люминофорных полимерных композиций на основе нанокристаллов перовскитов $CsPbBr_3$ с силоксановой пассивирующей оболочкой, нанесенных по технологии удаленного люминофора на синие и фиолетовые светодиоды, в зависимости от уровня возбуждения. Показано, что интенсивность фотолюминесценции композиции определяется комбинацией таких параметров, как тип оболочки нанокристаллов, природа полимерной матрицы, исходный квантовый выход фотолюминесценции и концентрация нанокристаллов в слое люминофора. Разработанные люминофорные композиции характеризуются эффективной фотолюминесценцией в области высокой чувствительности сумеречного зрения человека 510-518 нм.

Ключевые слова: люминофорные композиции, перовскитные нанокристаллы, фотолюминесценция, светодиод, сумеречное зрение.

Введение

Система мезопической (в условиях сумеречного зрения) фотометрии, утвержденная МКО (Международная комиссия по освещению) [1], поощряет использование источников света с высоким отношением скотопического светового потока к фотопическому (отношение S/P), таких как светодиодные источники света, поскольку в условиях сумеречного зрения человеческий глаз более чувствителен к свету в диапазоне длин волн от 506 до 550 нм. Однако, если учитывать реальные спектральные характеристики отражения дорожного покрытия, как основную часть адаптационного поля зрения, и зависимость коэффициента пропускания глаза человека от длины волны, то разница между фотопической и мезопической яркостью для светильника с натриевой лампой высокого давления увеличивается, тогда как для светильников со светодиодами эта разница уменьшается [2]. Для примера, белый коммерческий светодиод с коррелированной цветовой температурой 5000 К имеет значения S/P в диапазоне от 1,8 до 2,0. Таким образом, актуальной задачей является разработка светодиодных источников света с более высоким значением S/P. Это может привести к снижению стоимости осветительных установок, снижению энергопотребления и снижению воздействия на окружающую среду.

Повышение отношения S/P может быть достигнуто увеличением интенсивности излучения в спектральном диапазоне, соответствующем максимуму мезопического зрения, с помощью люминофорных композиций на основе перовскитных нанокристаллов (НК) состава $CsPbX_3$ (X = Cl, Br), излучающих в полосе 490…530 нм и возбуждаемых синим и/или фиолетовым светодиодами. Полностью неорганические перовскитные НК в последнее время используют для создания светодиодов [3], [4]. Заметными преимуществами перовскитных НК для применения в качестве люминофора являются высокий квантовый выход

фотолюминесценции (ФЛ) 50-90 %, узкий спектр излучения (12 - 42 нм), возможность изменения длины волны излучения, которая охватывает весь видимый диапазон, при помощи изменения химического состава НК в большей степени, чем при изменении их размера [5]. Управление положением максимума ФЛ путём изменения состава НК позволяет использовать их при разработке полимерных и металл-полимерных люминофорных композиций, предназначенных, например, для заполнения «провалов» в спектре уже существующих белых светодиодов, что дает повышение общего индекса цветопередачи (CRI) и/или более качественную имитацию солнечного света [6]-[8], для адаптации освещения к сумеречному зрению человека [9], для создания безопасных для здоровья человека светодиодных источников освещения с бактерицидным эффектом [10].

Экспериментальная часть (подготовка образцов)

В настоящей работе исследуются характеристики ФЛ люминофорных композиций на основе перовскитных НК состава $CsPbBr_3$, нанесенных на синие и фиолетовые светоизлучающие диоды (СИД). Исходные НК синтезировали методом горячей инжекции в инертной атмосфере [9], [10]. Поскольку развитая поверхность НК содержит много оборванных связей, то это может стать причиной снижения интенсивности ФЛ и стабильности НК [11]. Активно исследуются различные методы покрытия НК перовскитов оболочками с целью решения этих проблем. Применяют покрытие НК оболочкой из SiO_2 [12] и лигандами, способными к образованию силоксановых связей [13]. Такие оболочки должны способствовать лучшему диспергированию НК в полимерной матрице при производстве СИД по технологии удалённого люминофора, так как часто при производстве таких СИД в качестве рассеивающей среды применяются полимеры на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) [14].

Помимо растворов НК без оболочек были синтезированы три коллоидных раствора перовскитов $CsPbBr_3$, покрытых силоксановой оболочкой. Образцы различались способом покрытия лигандной оболочкой и её толщиной. Для первого раствора НК силоксановую оболочку формировали добавлением лигандов MPTMS (меркаптопропилтриметоксисилан). Во втором случае силоксановая оболочка формировалась за счёт APTES (аминопропилтриэтоксисилан). Третий образец НК основывался на втором, но к которому также добавляли TEOS (тетраэтоксисилан) для дальнейшего роста толщины силоксановой оболочки. Образцы растворов НК с оболочкой APTES и APTES@TEOS характеризовались меньшей интенсивностью и длиной волны ФЛ около 518 нм. Квантовый выход ФЛ НК с оболочкой APTES составил 20 %, НК с APTES@TEOS – 23 %. Образец НК с оболочкой MPTMS имел квантовый выход ФЛ 54 % и максимум ФЛ на длине волны 510 нм. Это может свидетельствовать о формировании НК меньшего размера, синтезированных таким методом.

Люминофорные композиции (ЛК) формировались путём добавления растворов перовскитных НК в толуоле в кремний органический эластомер (заливочный компаунд) Sylgard 182. Полученные ЛК наносилась на образцы синих (450 нм) и фиолетовых (400 нм) светодиодов (типоразмер 30x30) непосредственно на светоизлучающую поверхность в виде капель массой от 2 до 4 мг. Отдельно необходимо выделить три образца ЛК, нанесенные на синие СИД: № 13.3 – НК без оболочки в ЭТМ, № 17.3 – НК с оболочкой MPTMS в полиметилметакрилате (PMMA) и № 19.3 – НК с оболочкой MPTMS в ЭТМ. Эти образцы, в отличие от остальных, были приготовлены на основе полимерных компаундов ЭТМ и PMMA.

Измерения спектров излучения образцов ЛК, нанесенных на светодиоды, выполнялись с помощью спектрорадиометра CAS140D (Instrument Systems GmbH) и интегрирующей сферы диаметром 50 см, откалиброванных на абсолютные измерения оптической мощности и светового потока в спектральном диапазоне 360 - 830 нм. Каждый образец светодиода был запаян на тестовую печатную плату с металлическим основанием. До нанесения ЛК на светодиоды выполнялись измерения спектров излучения светодиодов при различных токах питания, как правило, от 1 до 100 мА, и определялась излучаемая мощность каждого

светодиода. Все измерения светодиодов выполнялись при условии термостабилизации основания печатной платы при температуре плюс 25 °С.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены зависимости интенсивности ФЛ образцов ЛК на основе НК с различными типами силоксановых оболочек.

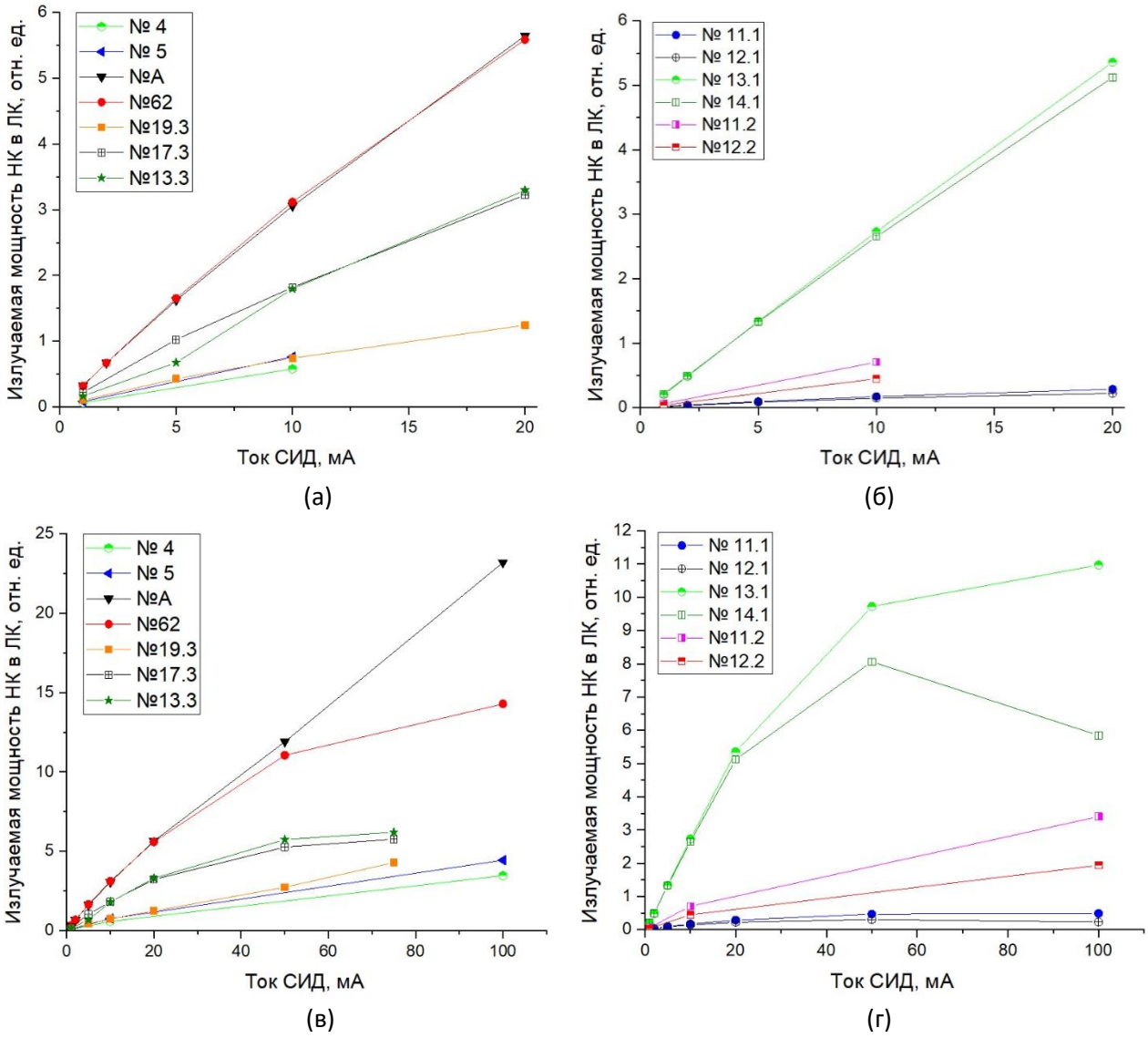


Рисунок 1. Зависимости интенсивности ФЛ ЛК на основе различных полимерных матриц и НК с различными типами силоксановых оболочек при накачке СИД с длинами волн 450 нм (а, в) и 400 нм (б, г)
(а, в): №4 и 12.2 (2 мг), №5 и 11.2 (4 мг), № 17.3, 19.3 – MPTMS;
№A и 13.1 (2 мг) и № 62 и 14.1 (4 мг) – APTES;
(б, г): №11.1 (4 мг) и 12.1 (2 мг) – APTES@TEOS, № 13.3 – НК без оболочки.

Все зависимости ФЛ ЛК отнормированы на одинаковую мощность возбуждения СИД.

Как можно увидеть на рисунках 1а и 1б, зависимости интенсивности ФЛ образцов ЛК от уровня возбуждения имеют характер близкий к линейному для токов питания СИД не более 20 мА. Увеличение тока питания СИД до 100 мА, как правило, приводит к сильному разогреву НК излучением накачки СИД и фотоиндуцированной деградации НК в составе ЛК [10]. Как следует из рисунков 1в и 1г, при уровнях возбуждения ЛК, соответствующих токам питания

СИД более 50 мА, скорость изменения ФЛ у одной группы образцов ЛК снизилась, а у другой группы наблюдалось падение интенсивности ФЛ. Среди исследованых образцов ЛК наибольшую интенсивность ФЛ показали образцы ЛК с НК с оболочкой APTES, которые в исходном растворе имели наименьшую эффективность. Причем наибольшая интенсивность ФЛ наблюдалась у образца №А с наименьшей массой ЛК при накачке синим излучением. Увеличение массы ЛК в два раза привело с заметному снижению ФЛ при токе 100 мА (№ 62). Смещение полосы возбуждения в фиолетовую область, где коэффициент поглощения НК выше, также привело к снижению ФЛ ЛК (№13.1 и 14.1) при высоких уровнях возбуждения (соотв. 50 и 100 мА), хотя при токах ниже 20 мА характер зависимости ФЛ образцов ЛК с НК с оболочкой APTES от уровня возбуждения как синим так и фиолетовым излучением был примерно одинаков. Таким образом, мы наблюдали нелинейный эффект прохождения излучения ФЛ в ЛК: из-за относительно высокой концентрации образцы НК с исходной более высокой эффективностью ФЛ (в растворе), вероятнее всего, более подвержены разогреву и температурному гашению ФЛ за счёт поглощения излучения накачки и самопоглощения.

Заключение

Исследованы образцы люминофорных композиций на поверхности светодиодов, приготовленные на основе перовскитных нанокристаллов с различными типами силоксановых оболочек. Выход фотолюминесценции люминофорных композиций может быть увеличен при снижении концентрации центров поглощения, в том числе за счёт более точного дозирования и распределения нанокристаллов в полимерной матрице.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № Ф23МЭ-044).

Список использованных источников:

[1] Recommended System for Mesopic Photometry Based on Visual Performance (CIE 191:2010). CIE, Vienna, 2010.
[2] O. Preciado [и др.] Lighting Research & Technology 50(6) (2018) 842-861.
[3] Y.-H. Suh [и др.] ACS Appl. Nano Mater. 1(2) (2018) 488-496.
[4] J. Song [и др.] Adv. Mater. 27(44) (2015) 7162-7167.
[5] D. Chen [и др.] J. Mater. Chem. C. 7(6) (2019) 1413-1446.
[6] J. Zhou [и др.] J. Mater. Chem. C. 4(32) (2016) 7601-7606.
[7] X. He [и др.] Adv. Opt. Mater. 12 (2024) 2302726.
[8] W. Chung [и др.] Opt. Mater. 32(4) (2010) 515-521.
[9] О. И. Пацинко [и др.] Журнал прикладной спектроскопии 90(1) (2023) 61-66.
[10] L. L. Trotsiuk [и др.] J. Appl. Spectrosc. 89(5) (2022) 869-873.
[11] E. Aydin [и др.] Advanced Materials 31(25) (2019) 1900428.
[12] Y. Jing [и др.] ACS Applied Materials & Interfaces 12(47) (2020) 53519-53527.
[13] C. K. Trinh [и др.] ACS Applied Materials & Interfaces 13(25) (2021) 29798-29808.
[14] R. Rendeiro [и др.] Opto-Electronic Advances 7(10) (2024) 240133.

Исследование тонких пленок CdTe с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии

П. В. Шевчик[1*], А. В. Станчик[1], В. Ф. Гременок[1], Б. Л. Овсепян[2], А. М. Хачатрян[2], С. Г. Петросян[2], Д. В. Жигулин[3]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Республика Беларусь
[2]Институт Радиофизики и Электроники НАН Армении, ул. Братьев Алиханян, 1, 0203 г. Аштарак, Республика Армения
[3]ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 г. Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *fiz.sheuchyk@gmail.com*

Аннотация

С помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, проведено исследование влияния мощности лазерного излучения и расстояния между мишенью и подложкой на формирование тонких пленок CdTe на стеклянных подложках методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре. Установлено, что толщина поликристаллических пленок CdTe изменяется в диапазоне 248–421 нм в зависимости от мощности лазерного излучения и расстояния мишень-подложка. Обнаружено влияние изменения данных технологических параметров на морфологию и шероховатость поверхности тонких пленок CdTe, осаждаемых на стеклянные подложки.

Ключевые слова: теллурид кадмия, импульсное лазерное осаждение, тонкие пленки, морфология, шероховатость поверхности.

Введение

Тонкие пленки CdTe благодаря сочетанию своих оптических и электрических свойств привлекают большое внимание для использования в солнечных элементах в качестве светопоглощающего материала [1]. Соединение CdTe обладает прямой шириной запрещенной зоны ~1.5 эВ и высоким оптическим коэффициентом поглощения 10^4–10^5 $см^{-1}$, что позволяет поглощать до 90% падающего излучения и, соответственно, более эффективно использовать их в солнечных элементах [2, 3]. Немаловажную роль в этом играет морфология тонкопленочных материалов, которая зависит от технологических параметров их синтеза [3–9]. Поэтому целью данной работы является исследование морфологии тонких пленок CdTe, полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на стеклянных подложках при различной мощности лазерного излучения и расстоянии между мишенью и подложкой. Метод ИЛО позволяет осуществлять контроль за свойствами напыляемого материала с высокой точностью, посредством настраивания параметров осаждения. Однако исследований по данному вопросу довольно мало [7–9].

Экспериментальная часть

Тонкие пленки CdTe были получены импульсным лазерным осаждением на отполированных стеклянных подложках при использовании постоянной длине волны лазера 1200 нм и температуре подложки 20 °C. При осаждении пленок изменялись: мощность лазерного излучения P (0,15 или 0,35 Дж) и расстояние между мишенью и подложкой L (30 или 50 мм). Интенсивность излучения на мишень CdTe составляла около 2×10^8 $Вт/см^2$. Длительность одного импульса во всех случаях составляла 30 нс, а число импульсов лазера за весь процесс – 200. Толщина используемых стеклянных пластин была ~1 мм.

Во всех случаях полученные тонкие пленки CdTe проявляли *n*-тип проводимости. Микрофотографии поверхности и поперечного скола пленок CdTe были получены на растровом электронном микроскопе «S-4800» (Hitachi) с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование топологии поверхности пленок было проведено с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT 206 (Microtestmachines Co., Беларусь).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения тонких пленок CdTe на стеклянных подложках, полученных при различной мощности лазерного излучения и расстоянии между мишенью и подложкой. Из представленных СЭМ-изображений видно, что для осажденных пленок CdTe при наибольшем расстоянии мишень-подложка (50 мм) и мощности лазерного излучения (0,35 Дж) характерна более однородная структура поверхности (рисунок 1*а*). Тогда как, уменьшение расстояния мишень-подложка до 30 мм при постоянной мощности лазерного излучения (0,35 Дж) приводит к формированию крупных единичных выступов из поверхности пленок CdTe и образованию нанометровых сферических включений (рисунок 1*б*). В то время как дальнейшее уменьшение мощности лазерного излучения приводит к формированию более развитой структуры поверхности. Так, поверхность пленок CdTe, осажденных при наименьшем расстоянии мишень-подложка (30 мм) и мощности лазерного излучения 0,15 Дж, присутствуют локальные участки, включающие крупные зерна, которые объединяются в более крупные единичные образования с размерами до нескольких сотен нанометров (рисунок 1*в*).

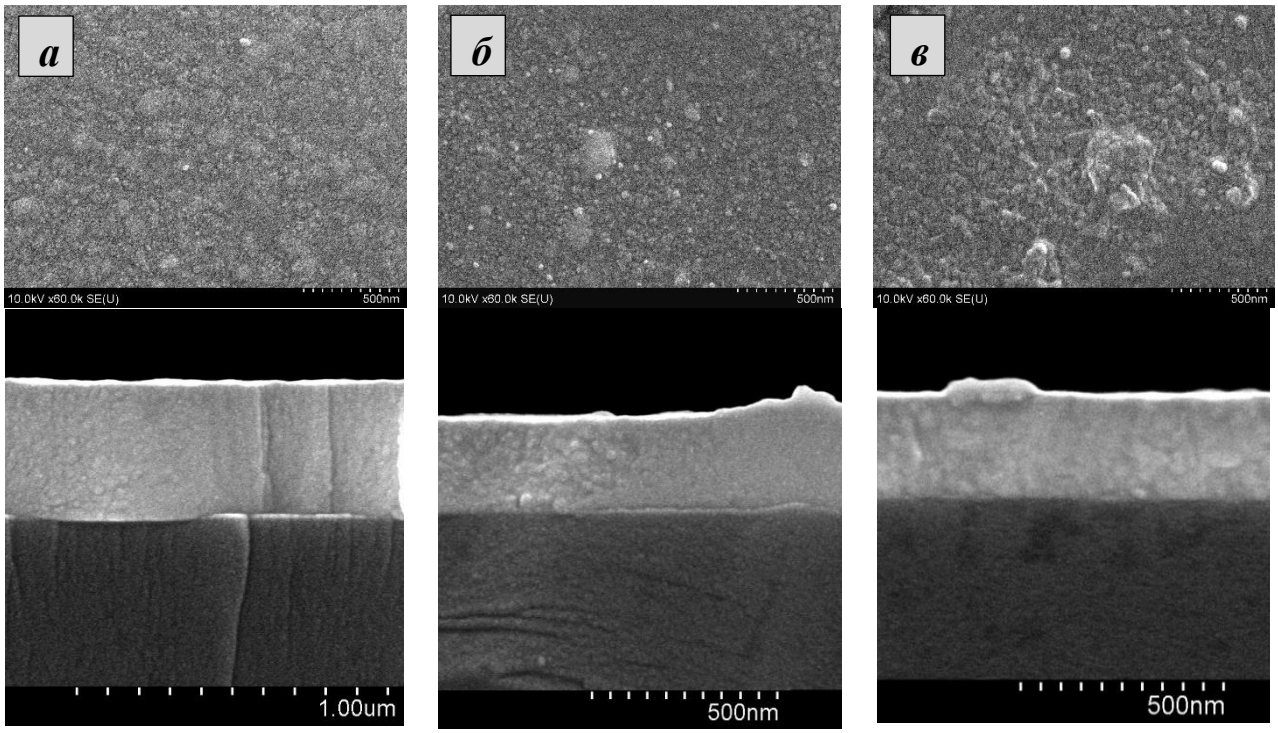


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности и поперечного скола тонких пленок CdTe на стеклянных подложках в зависимости от мощности лазерного излучения (P) и расстояния мишень-подложка (L):
а – образец № 1, L = 50 мм, P = 0,35 Дж; *б* – образец № 2, L = 30 мм, P = 0,35 Дж;
в – образец № 3, L = 30 мм, P = 0,15 Дж

Из представленных выше СЭМ-изображений видно (рисунок 1), что во всех случаях осажденный слой CdTe характеризуется плотно-упакованными зернами нанометрического размера без пустот, трещин и пор. Стоит отметить, что для пленок CdTe, полученных при наименьшем расстоянии мишень-подложка и мощности лазерного излучения, характерно

наличие хорошо видимых границ зерен по всему слою в отличие от пленок, полученных при наибольшем расстоянии и мощности лазерного излучения (рисунок 1*а* и *б*). Это может свидетельствовать об ухудшении качества морфологии пленок CdTe с уменьшением мощности лазерного излучения и расстояния между мишенью и подложкой.

В таблице 1 представлены значения толщины пленок CdTe, определенных по СЭМ-изображениям. Как видно из представленных данных, толщина осаждаемых пленок CdTe находится в пределах 248–421 нм и зависит от технологических условий получения пленок. Так, при уменьшении расстояния между мишенью и подложкой (с 50 до 30 мм), происходит уменьшение толщины пленки более чем в полтора раза. В то время как уменьшение мощности лазерного излучения (с 0,35 до 0,15 Дж) не оказывает существенного влияния на толщину осаждаемых пленок.

Таблица 1. Толщина тонких пленок CdTe, полученных импульсным лазерным осаждением, в зависимости от расстояния между мишенью и подложкой при разных мощностях лазерного излучения

№ образца	1	2	3
L, мм	50	30	30
P, Дж	0,35	0,35	0,15
Толщина, нм	421	251 нм	248 нм

На рисунке 2 представлены АСМ-изображения тонких пленок CdTe, полученных при различной мощности лазерного излучения и расстоянии между мишенью и подложкой. На представленных АСМ-изображениях видно, что поверхность пленок CdTe во всех случаях характеризуется зернистой структурой. При этом границы зерен на поверхности всех пленок являются не четкими, что скорее всего связано с крайне малыми размерами самих зерен.

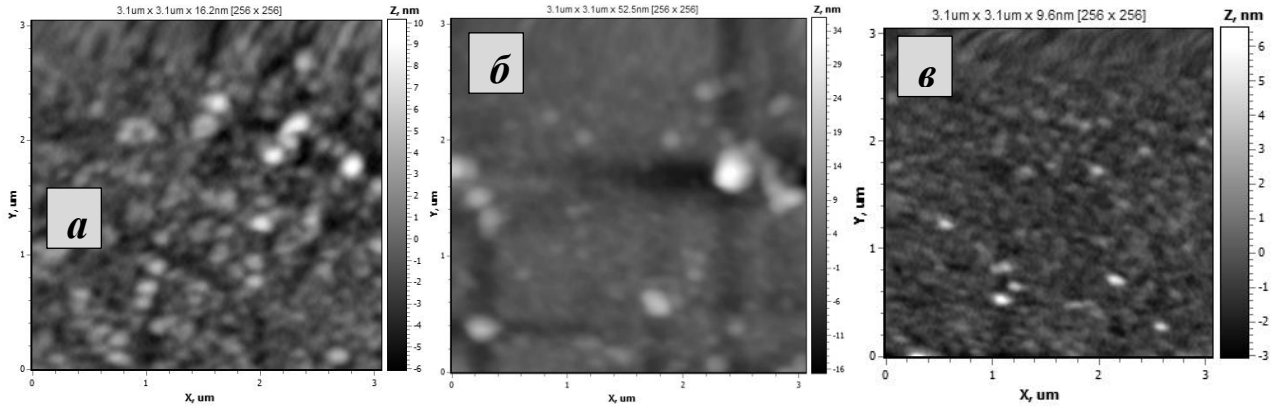


Рисунок 2. АСМ-изображения поверхности тонких пленок CdTe на стеклянных подложках в зависимости от мощности лазерного излучения (P) и расстояния мишень-подложка (L):
а – образец № 1, L = 50 мм, P = 0,35 Дж; *б* – образец № 2, L = 30 мм, P = 0,35 Дж;
в – образец № 3, L = 30 мм, P = 0,15 Дж

Из представленных данных в таблице 2 видно, что параметры шероховатости поверхности пленок CdTe зависят от мощности лазерного излучения и расстояния между мишенью и подложкой. Так, при уменьшении расстояния мишень-подложка (с 50 до 30 мм) происходит увеличение параметров шероховатости пленки более чем в два раза. При этом происходит увеличение значения профиля неровности рельефа поверхности пленки в три раза.

Таблица 2. Усредненные значения средней арифметической (R_a) и квадратической (R_q) шероховатости и значения профиля неровности рельефа (Z) поверхности тонких пленок CdTe

№ образца	L, мм	P, Дж	R_a, нм	R_q, нм	Z, нм
1	50	0,35	1,3	1,8	16,2
2	30	0,35	2,6	4,2	52,5
3	30	0,15	0,5	0,7	9,6

Уменьшение мощности лазерного излучения (с 0,35 до 0,15 Дж) способствует уменьшению параметров шероховатости и значения профиля неровности рельефа поверхности пленок примерно в 4–5 раза. Тем не менее, полученные значения параметров шероховатости являются довольно малыми, а их разницу можно объяснить изменениями размеров зерен и структуры поверхности пленок в целом.

Заключение

Методом импульсного лазерного осаждения были получены пленки CdTe на стеклянных подложках при различных значениях мощности лазерного излучения и расстояния мишень-подложка. С помощью сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии поверхности и поперечного скола пленок CdTe. Установлено, что уменьшение расстояния мишень-подложка приводит к уменьшению толщины пленок CdTe, в то время как изменение мощности лазерного излучения не оказывает значительного влияния. Использование атомно-силовой микроскопии позволило определить параметры шероховатости и высоту неровности профиля поверхности пленок CdTe. Установлено, что параметры шероховатости поверхности пленок уменьшаются с увеличением расстояния между мишенью и подложкой, тогда как увеличение мощности лазерного излучения способствует их увеличению. На основе полученных результатов можно в процессе ИЛО выбрать оптимальные технологические условия осаждения пленок.

Благодарность (финансирование)

Исследования выполнены при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т21АРМГ-005), ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» и Комитета науки МОНКС Республики Армения (грант № 21Sc-RBSCST-2B005).

Список использованных источников:

[1] M. A. Green [и др.] Progress in Photovoltaics 31(7) (2023) 651–663.
[2] A. Romeo [и др.] Energies 14(6) (2021) 1–24.
[3] O. Toma [и др.] Solar Energy 108 (2014) 51–60.
[4] Wu Xuanzhi. Solar Energy 77 (2004) 803–814.
[5] И. Р. Нуриев [и др.] Физика и техника полупроводников 51(1) (2017) 36–39.
[6] A. U. Yimamu [и др.] Materials Research Express 10 (2023) 1–13.
[7] B. Ghosh [и др.] Physica B: Condensed Matter 407 (2012) 4214–4220.
[8] S. K. Pandey [и др.] Thin Solid Films 473(1) (2005) 54–57.
[9] P. Hu [и др.] Surface and Coatings Technology 213 (2012) 84–89.

Влияние технологических условий на кристаллическую структуру тонких пленок CdTe, полученных методом импульсного лазерного осаждения

П. В. Шевчик[1*], А. В. Станчик[1], В. Ф. Гременок[1], Б. Л. Овсепян[2], А. М. Хачатрян[2], С. Г. Петросян[2]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Республика Беларусь
[2]Институт Радиофизики и Электроники НАН Армении, ул. Братьев Алиханян, 1, 0203 г. Аштарак, Республика Армения

* e-mail: *fiz.sheuchyk@gmail.com*

Аннотация

Проведено исследование влияния температуры подложки и длины волны лазерного излучения на кристаллическую структуру и фазовый состав тонких пленок CdTe, получаемых методом импульсного лазерного осаждения на стеклянных подложках. С помощью рентгеновской дифракции было установлено, что тонкие пленки CdTe, осаждаемые при использовании длин волн лазерного излучения 600 и 1200 нм, а также при температурах подложки 100–300 ºС, имеют кубическую кристаллическую структуру с параметрами элементарной ячейки близкой к теоретическому значению. Осажденные пленки CdTe при лазерном излучении 1200 нм и температуре подложке 100 ºС имели примесную фазу теллура.

Ключевые слова: CdTe, тонкие пленки, кристаллическая структура, импульсное лазерное осаждение.

Введение

Тонкие пленки CdTe благодаря сочетанию своих оптических и электрических свойств привлекают большое внимание не только в качестве светопоглощающего материала для солнечных элементов, но и для создания инфракрасных фотоприемников различного назначения [1, 2]. В частности, для изготовления координатно-чувствительных фотоприемников, которые предназначены для определения координат, углов поворота, геометрических размеров и положения тел [3]. Соединение CdTe является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоной ~1,5 эВ, обладает высоким коэффициентом оптического поглощения (>10^5 $см^{-1}$) и может проявлять *p*- или *n*-тип проводимости [4, 5].

Метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) обеспечивает высокую степень кристалличности осаждаемых полупроводниковых пленок при относительно низких температурах подложки за счет высокой подвижности атомов и ионов в плазме, которая обеспечивается высокой энергией, индуцированной лазерным излучением [6–8]. Однако на сегодняшний день в литературе представлено небольшое количество работ по синтезу тонких пленок CdTe методом ИЛО [6–12]. К тому же пленки CdTe могут кристаллизоваться в кубическую или гексагональную структуру, или представлять поликристаллическую смесь этих структур. При этом образование и содержание гексагональной фазы CdTe в пленках сильно зависит от многих факторов: температуры материала и подложки, давления газа в вакуумной камере, температуры испарения основного вещества и металла и т.д. [13]. Поэтому целью данной работы является исследование кристаллической структуры пленок CdTe, получаемых методом ИЛО, в зависимости от длины волны лазерного излучения и температуры подложки.

Экспериментальная часть

Тонкие пленки CdTe были получены на стеклянных подложках с помощью метода ИЛО. В качестве источника энергии использовался лазер YAG:Nd^{3+} с длинами волн (λ) излучения 600 и 1200 нм. Во всех случаях рабочее давление внутри камеры поддерживалось постоянным на уровне $5{,}3 \times 10^{-3}$ Па. Длительность и энергия одного импульса во всех случаях было равным 30 нс и 0,35 Дж, соответственно. В качестве подложек использовались полированные стеклянные пластины толщиной ~1 мм, которые были установлены от мишени CdTe на расстоянии 30 мм. Температура подложек изменялась от 100 до 300 °C с шагом 100 °C. Во всех случаях полученные пленки CdTe проявляли *n*-тип проводимости.

Исследование пленок CdTe с помощью рентгеновской дифракции осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α-излучения (λ = 1,5406 Å).

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены рентгенограммы тонких пленок CdTe, осажденных с помощью метода ИЛО при трех различных температурах подложки с использованием длины волны лазерного излучения 600 нм. Во всех случаях обнаруженные дифракционные рефлексы при $2\theta \approx 23{,}7^\circ$, 39,5° и 46,5° характерны для кубической структуры CdTe пространственной группы $F\bar{4}3m$ (PDF#75-2086) и соответствуют дифракционным плоскостям (111), (220) и (311).

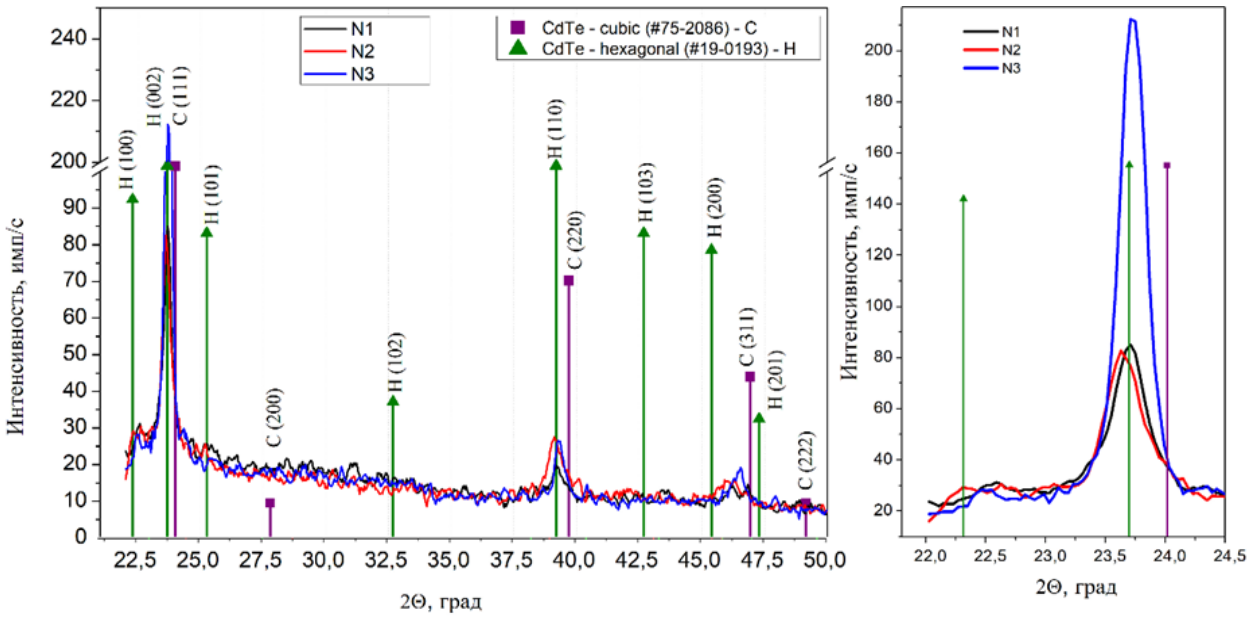


Рисунок 1. Рентгенограммы пленок CdTe, полученных при λ = 600 нм и различной температуре подложки (100, 200 и 300 °C) в сравнении с Powder Diffraction File (PDF)

Из рентгенограмм пленок CdTe, приведенных на вставке рисунка 1, видно, что интенсивность основного рефлекса (111) практически не изменяется при увеличении температуры подложки с 100 до 200 ºC, тогда как дальнейший ее рост до 300 ºC приводит к увеличению интенсивности рефлекса (111). Это может указывать на улучшение степени кристалличности пленок с ростом температуры при использовании лазерного излучения 600 нм.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы пленок CdTe, осажденных с использованием длины волны лазерного излучения 1200 нм при различной температуре подложки (100, 200 и 300 ºC). Во всех случаях, как и при использовании лазерного излучения длиной волны 600 нм, пленки CdTe кристаллизовались в кубической структуре пространственной группы $F\bar{4}3m$ (PDF#75-2086). На всех рентгенограммах пленок присутствует интенсивный рефлекс (111) и (220), тогда как рефлекс (311) присутствует только для образцов серий №9 и 10. Для пленок CdTe серии №8 характерна малая интенсивность и значительное уширение основных рефлексов

(111) и (220). В дополнение к этому, на рентгенограмме данной серии пленок присутствуют пики при $2\theta \approx 24{,}31^{\circ}$, $28{,}33^{\circ}$ (вставки на рисунке 2), которые с учетом уширения пика при $2\theta \approx 39{,}3^{\circ}$ можно отнести к гексагональной фазе Te (PDF#85-0563/89-4899).

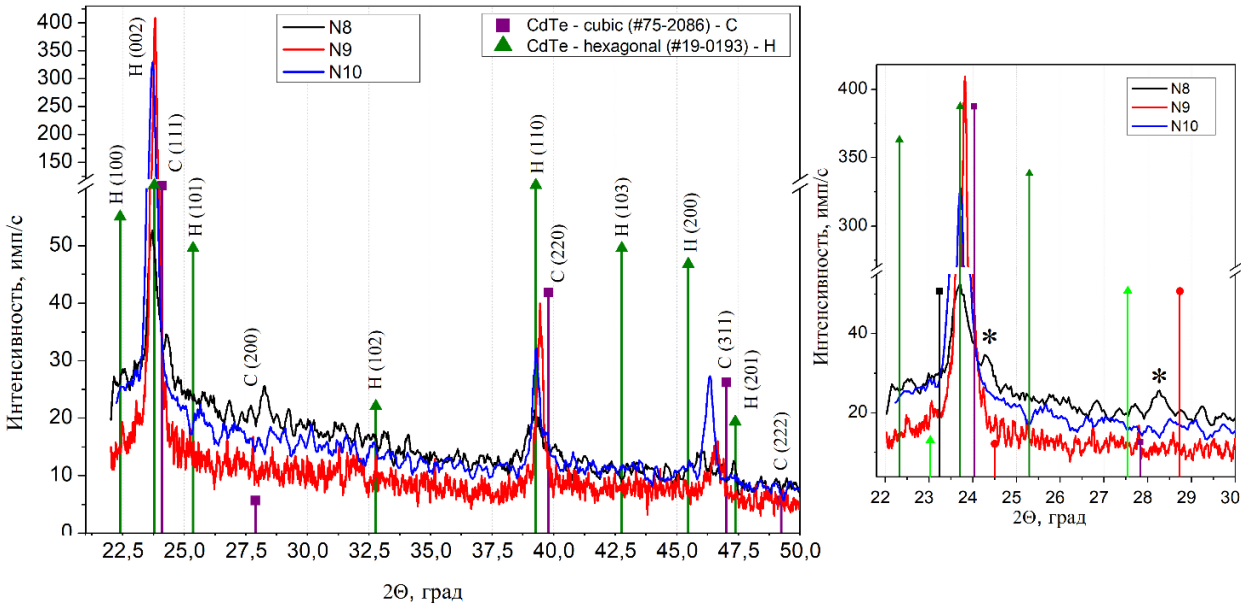


Рисунок 2. Рентгенограммы пленок CdTe, полученных при λ = 1200 нм и различной температуре подложки (100, 200, 300 °C) в сравнении с Powder Diffraction File (PDF)

Для полученных пленок CdTe с помощью лазера длиной волны 1200 нм с ростом температуры подложки не наблюдается увеличения интенсивности основного пика (111), как это имело место с пленками, осажденными с помощью более коротковолнового лазера (600 нм). При этом основной пик (111) претерпевает сдвиг в сторону меньших углов на 0,22–0,32º.

При рассмотрении рентгенограмм пленок CdTe в зависимости от изменения длины волны лазерного излучения при постоянной температуре подложки также не наблюдается какой-либо закономерности. Тем не менее, как и температура подложки, так и длина волны лазерного излучения оказывают влияния на формирование пленок примерно в равной степени. Поэтому правильное сочетание обоих технологических параметров в методе ИЛО позволяет улучшить структурные свойства осаждаемых пленок CdTe.

В таблице 1 представлены рассчитанные параметры элементарной ячейки и величины механических напряжений кристаллической решетки тонких пленок CdTe кубической модификации. Как видно из представленных данных, параметры элементарной ячейки пленок CdTe, осажденных методом ИЛО, хорошо согласуются с данными Powder Diffraction File (PDF) базы данных The International Centre for Diffraction Data (ICDD). Из представленных данных в таблице 1 хорошо видно, что происходит уменьшение параметра a элементарной ячейки пленок CdTe с ростом температуры подложки при их осаждении. При этом элементарная ячейка испытывает растягивающие механическое напряжение, рассчитанное по формуле (1), величина которого уменьшается с ростом температуры подложки и в результате этого происходит уменьшение объема кристаллической ячейки.

$$\varepsilon = (a - a_o)/a_o \times 100\%, \quad (1)$$

где a_o – постоянная элементарной ячейки из Powder Diffraction File для CdTe, a – постоянная элементарной ячейки пленок CdTe, полученных в данной работе.

Таблица 1. Структурные характеристики пленок CdTe, полученных импульсным лазерным осаждением с использованием длины волны лазера: 600 нм (№1–3) и 1200 нм (№4–6), при различной температуре подложки: 100–300 ºС

№ серии образца	Параметр элементарной ячейки (a), Å	V, Å^3	ε, %
1	6,50	274,63	1,40
2	6,49	273,36	1,25
3	6,47	270,84	0,94
4	6,52	277,17	1,70
5	6,48	272,10	1,08
6	6,45	268,34	0,66
PDF#75-2086	6,41	263,37	–

Заключение

Получены тонкие пленки CdTe методом ИЛО на стеклянных подложках при различной температуре подложке и длине волны лазерного излучения. Анализ данных рентгеноструктурного анализа показал влияние технологических условий осаждения пленок на их структурные характеристики и фазовый состав. Обнаружено, что тонкие пленки CdTe, полученные при длинах волн лазера 600 и 1200 нм, имеют кубическую кристаллическую структуре. Все образцы пленок CdTe явились однофазными за исключением пленки, полученной при λ = 1200 нм и температуре подложке 100 ºС. Обнаружено, что для пленок CdTe с кубической структурой характерно уменьшение постоянной элементарной ячейки и ее объема с ростом температуры.

Благодарность (финансирование)

Исследования выполнены при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т21АРМГ-005), ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» и Комитета науки МОНКС Республики Армения (грант № 21Sc-RBSCST-2B005).

Список использованных источников:

[1] M. A. Green [и др.] Progress in Photovoltaics 31(7) (2023) 651–663.
[2] R. S. Kapadnis [и др.] ES Energy Environ 10 (2020) 3–12.
[3] С. Г. Новиков [и др.] Физика и электроника 14(4) (2012) 941–944.
[4] A. E. Rakhashani. Journal of Applied Physics 81 (1997) 7988–7993.
[5] N. A. Shah [и др.] Journal of Crystal Growth 284 (2005) 477–485.
[6] D. Wang [и др.] Solar Energy 213 (2021) 118–125.
[7] B. Ghosh [и др.] Physica B: Condensed Matter 407 (2012) 4214–4220.
[8] F. de Moure-Flores [и др.] Journal of Crystal Growth 386 (2014) 27–31.
[9] G. Quintana-Silva [и др.] Chemosensors 11(4) (2023) 1–14.
[10] S. K. Pandey [и др.] Thin Solid Films 473(1) (2005) 54–57.
[11] В. В. Подлипнов [и др.] Компьютерная оптика 46(3) (2022) 415–421.
[12] P. Hu [и др.] Surface and Coatings Technology 213 (2012) 84–89.
[13] I. Spînulescu-Carnaru [и др.] Physica status solidi 15 (1966) 761–765.

Исследование влияния электрохимических режимов анодирования на коэффициент объемного роста при формировании функциональных алюмооксидных пленок

Д. Л. Шиманович*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г. Минск, Беларусь
* e-mail: *ShDL@tut.by*

Аннотация

Проведены экспериментальные исследования и сравнительный анализ величины коэффициента объемного роста пористых Al_2O_3-покрытий толщиной от ~10 до ~50 мкм в зависимости от различных технологических режимов при электрохимическом анодировании алюминиевого сплава АМГ-2М в однокомпонентных органических и неорганических, а также в комбинированных порообразующих электролитах при потенциостатических и гальваностатических условиях. Установлено, что с увеличением напряжения формовки, плотности тока и температуры электролитов происходит линейный рост коэффициента объемного роста, что связано с влиянием увеличения указанных параметров на повышение скорости роста Al_2O_3.

Ключевые слова: алюминий, электролит, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, коэффициент объемного роста.

Введение

Электрохимическое анодирование – один из наиболее эффективных методов обработки поверхности алюминия и его сплавов и формирования пористых диэлектрических Al_2O_3-покрытий для улучшения защитных физико-механических и электрофизических свойств, а модификация поверхности пористого оксидного слоя за счет изменения структурно-топологических и морфологических характеристик позволяет увеличить коррозионную стойкость, механическую прочность, микротвердость, износостойкость, электроизоляционную прочность и расширить области функциональных применений алюмооксидных покрытий [1-3].

Известно, что при осуществлении электрохимических процессов анодирования алюминия в порообразующих электролитах происходит формирование пористого анодного Al_2O_3 с толщиной, отличающейся от толщины Al, участвующего в процессе анодирования, с наличием коэффициента объемного роста. Значения коэффициента объемного роста варьируются технологическими режимами оксидирования (исходным материалом алюминия, электрохимическими, температурными условиями и др.).

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовались пластины размером 48×60 мм из алюминиевого сплава АМГ-2М толщиной ~2 мм. Химическое обезжиривание пластин осуществлялось в бензине нефрас в течение ~3-5 мин, а после промывки в дистиллированной воде и сушки – в хромовой смеси CrO_3 : H_2SO_4 (1:100) при температуре ~16-18 ºС в течение ~2-3 мин. Температурный отжиг Al проводился при Т ~350 ºС в течение 1 ч для придания пластичности и равномерного распределения примесей по объему. Терморихтовка Al-пластин осуществлялась на механическом прессе с усилием сжатия ~$2 \cdot 10^5$ кг/см^2 при температуре ~100 ºС для получения плоскопараллельности сторон. Химическое травление дефектного слоя Al проводилось в 5%-ном водном растворе щелочи NaOH при температуре ~45-50 ºС в течение ~15 мин, а химическая полировка – в растворе H_3PO_4 : HNO_3 (8:1) при температуре ~85 ºС в

течение ~5-7 мин.

Пористые Al_2O_3-покрытия были сформированы электрохимическим анодированием в однокомпонентных органических и неорганических, а также в комбинированных порообразующих электролитах при потенциостатических и гальваностатических условиях.

В качестве однокомпонентных органических и неорганических порообразующих электролитов использовались соответственно 3-7%-ные водные растворы щавелевой ($H_2C_2O_4$) и 15-20%-ные водные растворы серной (H_2SO_4) кислот, а в качестве комбинированных порообразующих электролитов – водные растворы на основе смеси 3%-ной H_2SO_4 и 5%-ной $H_2C_2O_4$.

Al_2O_3-пленки отличались следующими условиями синтеза. Гальваностатическое пористое анодирование проводилось в 3-7%-ных водных растворах щавелевой ($H_2C_2O_4$) кислоты при постоянных плотностях тока j ~15, ~20, ~25 ~30 мА/см^2, а потенциостатическое пористое анодирование осуществлялось в тех же химрастворах при постоянных напряжениях формовки U ~50, ~60 ~70 В при различных температурах электролитов Т ~16-18 ^{o}С и Т ~22-24 ^{o}С.

Гальваностатическое пористое анодирование в однокомпонентных неорганических электролитах проводилось в 15-20%-ных водных растворах серной (H_2SO_4) кислоты при постоянных плотностях тока j ~15, ~20, ~25 ~30 мА/см^2, а потенциостатическое пористое анодирование осуществлялось в тех же химрастворах при постоянных напряжениях формовки U ~15, ~20 ~25 В при различных температурах электролитов Т ~16-18 ^{o}С и Т ~22-24 ^{o}С.

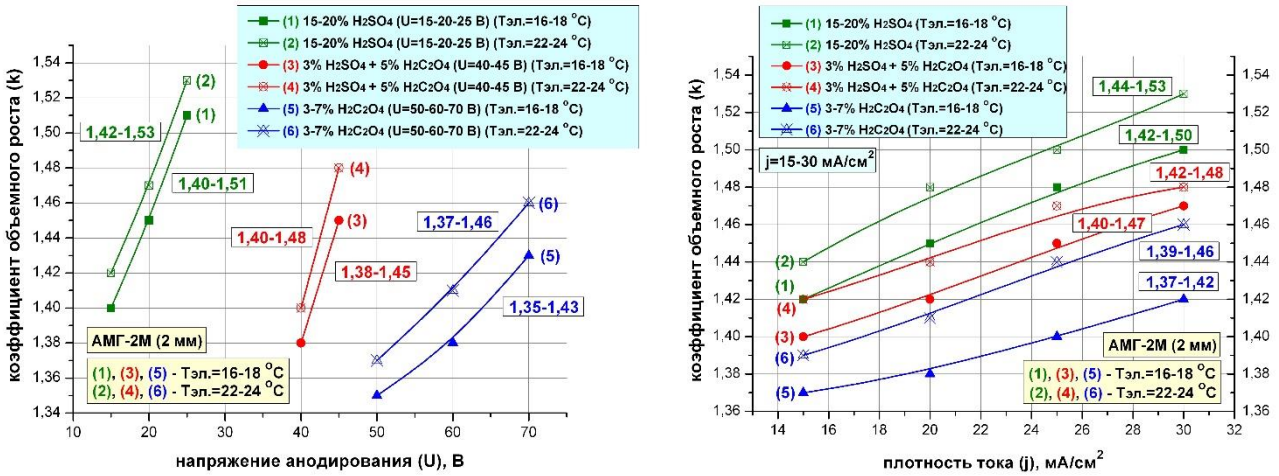
Для формирования Al_2O_3-покрытий в комбинированных порообразующих электролитах на основе водных растворов 3%-ной H_2SO_4 и 5%-ной $H_2C_2O_4$ при гальваностатических режимах электрохимические условия создавались при тех же постоянных плотностях тока j ~15-30 мА/см^2, а при потенциостатических режимах напряжения формовки составляли ~40, ~45 В.

Результаты и обсуждение

В ходе проведения научных исследований было изучено влияние электрохимических и температурных режимов при потенциостатических и гальваностатических условиях анодирования и осуществлен сравнительный анализ значений коэффициента объемного роста толстослойных алюмооксидных покрытий толщиной ~10-50 мкм.

На рисунке 1 представлены графики зависимости коэффициента объемного роста Al_2O_3 на алюминиевом сплаве АМГ-2М от напряжения электрохимического анодирования (рисунок 1 (а)) и плотности тока (рисунок 1 (б)) в однокомпонентной 3-7%-ной $H_2C_2O_4$, в однокомпонентной 15-20%-ной H_2SO_4 и в комбинированном растворе 3%-ной H_2SO_4 и 5%-ной $H_2C_2O_4$ соответственно при различных температурах электролитов Т ~16-18 ^{o}С и Т ~22-24 ^{o}С.

Было выявлено, что значения коэффициента объемного роста Al_2O_3 при потенциостатических режимах электрохимического анодирования в однокомпонентных органических (щавелевокислых) электролитах меньше, чем в однокомпонентных неорганических (сернокислых) электролитах и составляли при Т ~16-18 ^{o}С соответственно ~1,35-1,43 при увеличении значений напряжения от ~50 В до ~70 В (для 3-7%-ных щавелевокислых электролитов) и ~1,40-1,51 при росте напряжения от ~15 В до ~25 В (для 15-20%-ных сернокислых электролитов), а при Т ~22-24 ^{o}С при тех же напряжениях соответственно ~1,37-1,46 (для щавелевокислых электролитов) и ~1,42-1,53 (для сернокислых электролитов). Кроме того, было показано, что при проведении электрохимического анодирования при постоянных значениях формовки ~40, ~45 В в комбинированных пористообразующих электролитах на основе водных растворов 3%-ной H_2SO_4 и 5%-ной $H_2C_2O_4$ при Т ~16-18 ^{o}С и Т ~22-24 ^{o}С диапазон значений коэффициента объемного роста Al_2O_3 варьируется соответственно в рамках ~1,38-1,45 и ~1,40-1,48, что выше, чем для 3-7%-ных водных растворов $H_2C_2O_4$, но ниже, чем для 15-20%-ных водных растворов H_2SO_4 при тех же температурах и характерных напряжениях для этих видов электролитов. Измерения проводились при одних и тех же значениях толщины сформированного Al_2O_3 (~30 мкм).



(а) (б)

Рисунок 1. Сравнительный анализ влияния напряжения анодирования (а) и плотности тока (б) на коэффициент объемного роста Al_2O_3 на Al-сплаве АМГ-2М при различных электрохимических и температурных условиях

Было обнаружено, что наблюдается аналогичный характер влияния значений плотности тока на параметры коэффициента объемного роста Al_2O_3 при гальваностатических режимах электрохимического анодирования в выбранных типах электролитов (рисунок 1 (б)). Было установлено, что значения коэффициента объемного роста Al_2O_3 в 15-20%-ных однокомпонентных сернокислых электролитах больше, чем в комбинированных электролитах на основе 3%-ной H_2SO_4 и 5%-ной $H_2C_2O_4$ и больше, чем в 3-7%-ных щавелевокислых электролитах. Сравнительный анализ показал, что в диапазоне значений плотности тока 15-30 мА/см^2 при гальваностатических режимах коэффициент объемного роста Al_2O_3 составляет при Т ~16-18 ºС соответственно ~1,42-1,50 для однокомпонентных сернокислых электролитов, ~1,40-1,47 для комбинированных электролитов и ~1,37-1,42 для однокомпонентных щавелевокислых электролитов, а при Т ~22-24 ºС соответственно ~1,44-1,53, ~1,42-1,48 и ~1,39-1,46 при одних и тех же значениях толщины сформированного Al_2O_3 (~30 мкм).

На рисунке 2 (а, б) представлены зависимость коэффициента объемного роста Al_2O_3 на алюминиевом сплаве АМГ-2М от толщины сформированного анодного Al_2O_3 в диапазоне ~10-50 мкм и соответствующая сравнительная гистограмма при электрохимическом анодировании в однокомпонентных водных растворах 3-5%-ной $H_2C_2O_4$ (при U ~50 В) и 15-20%-ной H_2SO_4 (при U ~15 В) при различных температурах электролитов Т ~16-18 ºС и Т ~22-24 ºС. Было замечено, что с ростом толщины сформированного Al_2O_3 происходит уменьшение средних значений коэффициента объемного роста Al_2O_3 в рамках одного типа электролитов и равных значений температуры и используемого напряжения, что могло быть связано с наличием химического травления анодного оксида алюминия при более длительных процессах анодирования. Так, например, средние значения коэффициента объемного роста Al_2O_3-покрытий различной толщины от ~10 мкм до ~50 мкм, синтезированных при U ~50 В в 5%-ных водных растворах $H_2C_2O_4$ при Т ~16-18 ºС, падают от ~1,35 до ~1,33, а синтезированных при U ~15 В в 15%-ных водных растворах H_2SO_4 при Т ~16-18 ºС, снижаются от ~1,42 до ~1,40. Соответствующие значения коэффициента объемного роста Al_2O_3, сформированного при Т ~22-24 ºС в 3%-ной $H_2C_2O_4$ при значениях U ~50 В и в 20%-ной H_2SO_4 при значениях U ~15 В, составляют ~1,37-1,39 и ~1,43-1,45.

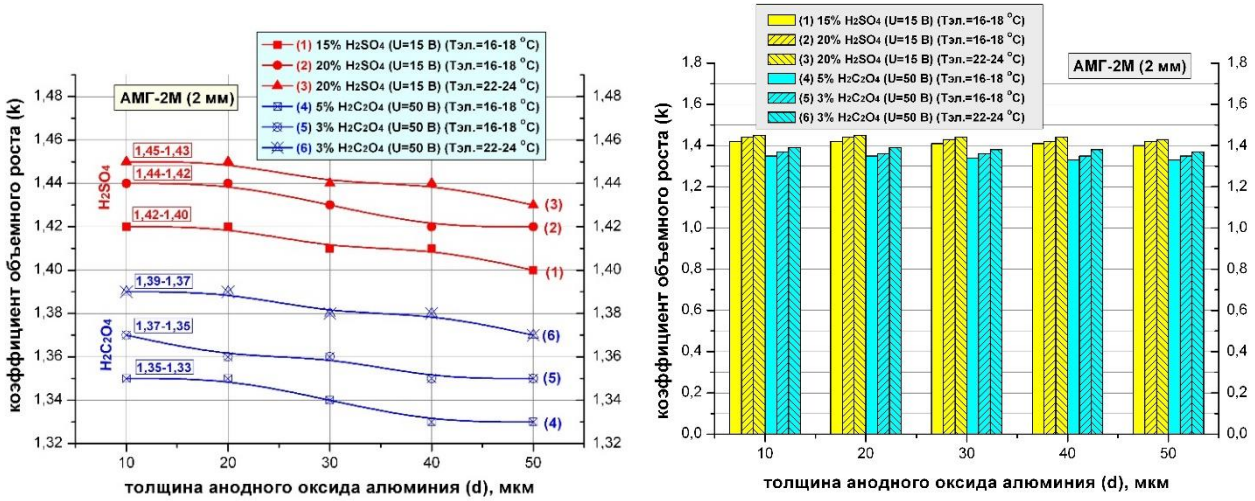


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента объемного роста Al_2O_3 на алюминиевом сплаве АМГ-2М от толщины сформированного анодного Al_2O_3 в диапазоне ~10-50 мкм (а) и сравнительная гистограмма при различных электрохимических и температурных режимах

Заключение

Был проведен сравнительный анализ величины коэффициента объемного роста пористых Al_2O_3-покрытий толщиной от ~10 до ~50 мкм в зависимости от различных технологических режимов при электрохимическом анодировании алюминиевого сплава АМГ-2М в однокомпонентных органических и неорганических, а также в комбинированных порообразующих электролитах при потенциостатических и гальваностатических условиях.

Было показано, что значения коффициента объемного роста Al_2O_3 толщиной ~30 мкм варьируются в диапазонах ~1,37-1,46 (для 3-7%-ной $H_2C_2O_4$), ~1,42-1,53 (для 15-20%-ной H_2SO_4), ~1,40-1,48 (для 5%-ной $H_2C_2O_4$ + 3%-ной H_2SO_4) при различных технологических режимах. Было установлено, что минимальные значения коэффициента объемного роста Al_2O_3 (~1,33) характерны для толстослойных пористых алюмооксидных покрытий толщиной ~50 мкм, выращенных на сплаве АМГ-2М в однокомпонентном органическом электролите на основе 5%-ной $H_2C_2O_4$ в потенциостатическом режиме электрохимического анодирования при минимальном напряжении для данного типа электролита (U ~50 В) при температуре электролита Т=16-18 ºС.

Список использованных источников:

[1] Д.Л. Шиманович [и др.] Доклады БГУИР 3 (2019) 5-11
[2] D.L. Shimanovich [и др.] Beilstein Journal of Nanotechnology 9 (2018) 1423-1436
[3] Д.Л. Шиманович. Наноматериалы и наноструктуры - XXI век 5 (2014) 18-22

Адсорбция водяного пара и микроволновой нагрев фумарата алюминия с наночастицами магнетита

Т. Г. Шутова[1]*, А. С.Тимоненкова[2], Д. С. Мартинкевич[1], К. С. Ливонович[1], В. В. Паньков[2]

[1]ГНУ "Институт химии новых материалов НАН Беларуси", ул. Ф.Скорины, 36, Минск, 220084, Беларусь
[2] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь

* e-mail: *shutova@ichnm.by*

Аннотация

Новые влагопоглощающие композиты получены на основе металл-органического координационного полимера (МОКП) фумарата алюминия (Al-fum) и магнитных наночастиц. При микроволновом нагреве (2,45 ГГц) водных дисперсий композитов Fe_3O_4/Al-fum за короткий промежуток времени достигаются более высокие температуры и давления, чем при нагреве воды. Композиты, содержащие более 0,04 г/г магнетита, ускоряют нагрев водных дисперсий в той же степени, что и наночастицы магнетита. Влагопоглощение порошков после микроволнового нагрева не ухудшается.

Ключевые слова: металл-органический координационный полимер, магнетит, наночастицы, десикант, микроволновой нагрев.

Введение

Внедрение металлических, оксидных, керамических или полимерных наночастиц в объемную пористую матрицу металл-органического координационного полимера (МОКП) позволяет получить новый функциональный материал, объединяющий высокую емкость и селективность адсорбции, присущие МОКП, и специфическую активность наночастиц [1]. Особенно интересны магнитные композиты; их можно не только собрать, приложив внешнее магнитное поле, но и стимулировать высвобождение из них молекул адсорбата (воды, CO_2, H_2 и др.) переменным полем или микроволновым излучением [2,3].

Цель работы: синтез композитов, в которых наночастицы магнетита включены в пористую матрицу фумарата алюминия (Al-fum), изучение влияния массовой доли (ω) магнетита в композитах на поглощение водяного пара при различной относительной влажности (RH) и на микроволновый нагрев водных дисперсий и порошков.

Физико-химические аспекты поглощения микроволнового излучения (нагрев, десорбция воды и т. д.) к настоящему времени изучены для ограниченного числа МОКП, но в их числе нет фумарата алюминия. Наночастицы Fe_3O_4, включенные в матрицу МОКП, улучшат влагопоглощающие свойства композитов, повысят их чувствительность к микроволновому нагреву.

Экспериментальная часть

Магнетит синтезировали из водного раствора солей железа. Свежеприготовленную дисперсию магнетита (диаметр наночастиц около 30 нм) добавляли к раствору фумаровой кислоты (1,05 М, 200 мл) и гидроксида натрия (3,94 М, 160 мл), который затем приливали к раствору сульфата алюминия (300 мл 0,35 М) при перемешивании. Композиты Fe_3O_4/Al-fum отделяли фильтрацией, сушили при 100°С на воздухе и активировали в вакууме при 130°С в течение 24 ч. Массовую долю магнетита в композитах определяли двумя способами: аналитически с о-фенантролином и по удельной намагниченности [3].

Поглощение водяного пара порошками измеряли с помощью анализатора влажности MAX 50 Radwag после 24 ч в ячейке с контролируемой RH. Взаимодействие композитов Fe_3O_4/Al-fum с микроволновым излучением 2,45 ГГц оценивали с помощью прибора MonoWave 300 Anton Paar, измеряющего давление (P) и температуры стенки (T_{IR}) и внутреннего содержимого (T_R) ампулы с образцом.

Результаты и обсуждение

Композиты Fe_3O_4/Al-fum с ω от 0,01 до 0,34 г/г получены добавлением заданного объема дисперсии наночастиц Fe_3O_4 в раствор фумарата натрия непосредственно перед синтезом пористой матрицы МОКП. Порошок композита Fe_3O_4/Al-fum состоит из полидисперсных агрегатов частиц с диаметром около 300 нм (рисунок 1).

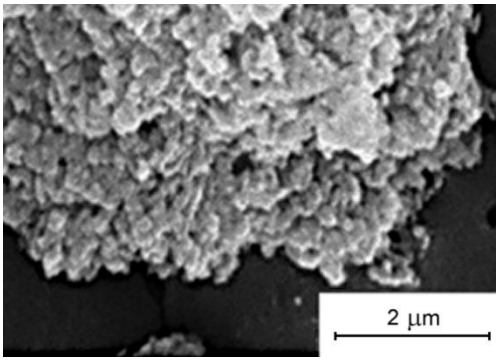


Рисунок 1. СЭМ изображения порошка композита Fe_3O_4/Al-fum, ω = 0,34 г/г

Поглощение воды композитами Fe_3O_4/Al-fum в сухой атмосфере (RH~10%) низкое и не зависит от массовой доли магнетита (рисунок 2). При повышении RH до 70% заметен положительный (до 17 %) эффект небольших (ω=0,04 г/г) количеств мелких частиц магнетита, введение которых, по-видимому, увеличивает число микродефектов в решетке Al-fum. При ω=0,34 г/г поглощение водяного пара композитом падает ниже 250 мг/г, приближаясь к значению для тонкоизмельченного порошка магнетита (213 мг/г). При RH=90% для Al-fum и композитов с ω меньше 0,11 г/г влагопоглощение достигает 600-650 мг/г, что может быть обусловлено конденсацией пара в порах при высокой влажности. Ранее была показана хорошая воспроизводимость поглощения воды Al-fum и композитом Fe_3O_4/Al-fum, коэффициент вариации не превышал 7%.

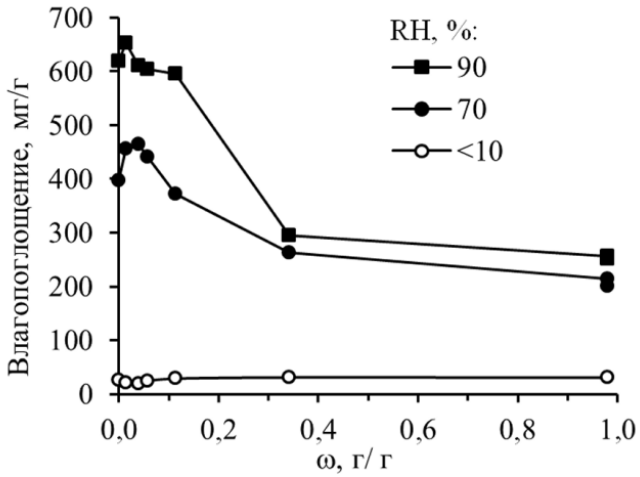
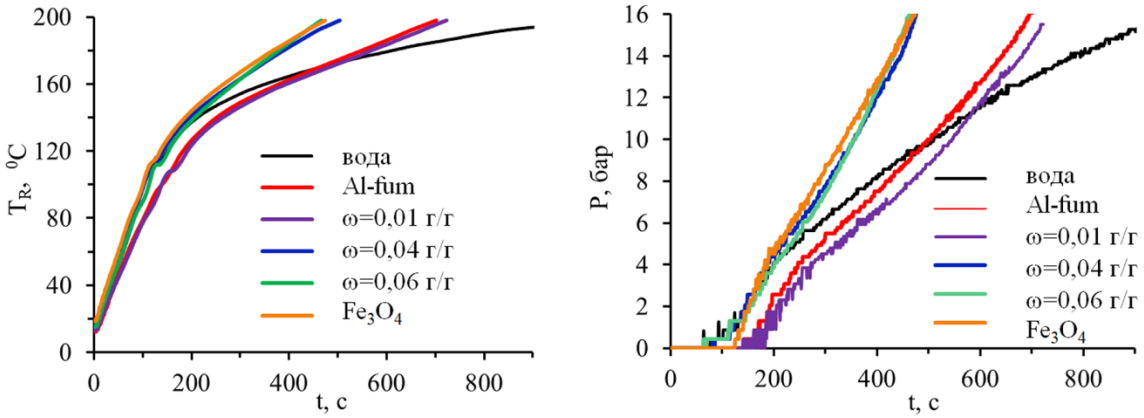


Рисунок 2. Адсорбция водяного пара композитами Fe_3O_4/Al-fum в зависимости от ω при 24±1°C

В отличие от сухого порошка, насыщенный водяным паром Al-fum чрезвычайно эффективно нагревается микроволнами, что связано с делокализацией электронной плотности в молекулах воды, адсорбированных в порах МОКП. T_R повышается до 120 ^{0}C менее чем за 2 мин нагрева. Нагрев дисперсий сухих композитов в толуоле не отличается от нагрева чистого растворителя, что доказывает, что поглощение микроволн связано с присутствием молекул воды. В условиях эксперимента жидкая вода нагревается до ~110-120 ^{0}C в течение 2 мин, после чего температура медленно повышается до 160-190 ^{0}C (Рисунок 3), что связано с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь воды.



а б

Рисунок 3. Зависимость температуры (а) и давления (б) от времени микроволнового нагрева дисперсий композитов Fe_3O_4/Al-fum. 8,5 мг/мл

Водные дисперсии магнетита нагреваются быстрее, чем чистая вода, что связано с магнитными свойствами наночастиц. Для дисперсий Al-fum и композита с ω=0,01 г/г кривые T_R до температур 160–170 ^{0}C расположены ниже, чем для воды. Все остальные композиты демонстрируют быстрый рост температуры, который всего на несколько градусов отстает от дисперсии магнетита. Для ускоренного нагрева дисперсии, достаточно 0,04 г/г магнетита, что особенно заметно при высокой температуре. Время нагрева, необходимое для достижения 200 ^{0}C при нагреве дисперсии с концентрацией 8,5 мг/мл, уменьшается на 40-45% при использовании Al-fum или композита с низким ω и на 60-65%, если массовая доля магнетита превышает 0,04 г/г.

Заключение

Синтезированы композиты Fe_3O_4/Al-fum, в которых магнитная фаза заключена в пористую гидрофильную матрицу МОКП. Они могут рассматриваться как вододиспергируемые добавки, которые при введении в заданную пространственную область нагреваются микроволновым излучением для достижения локальной разницы температур, причем для дисперсий характерен равномерный во времени нагрев в широком диапазоне температур, что позволяет достигнуть более высоких значений температуры и давления за короткий промежуток времени.

Список использованных источников:

[1] P. Falcaro [etc.] Coord. Chem. Rev. 307 (2016) 237-254.
[2] W. Feng [etc.] Synth. Met. 294 (2023) 117307.
[3] T. Shutava [etc.] Open Chem. Eng. J. 19 (2025) e18741231366263.

Использование оксида галлия для производства выпрямительных диодов с высоким пробивным напряжением

И. В. Щемеров[1]*, А. Я. Поляков[1], С. В. Черных, А. А. Васильев[1]

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр., д.4, 119049 г. Москва, Россия*

* e-mail: *schemerov.iv@misis.ru*

Аннотация

Показана возможность использования оксида галлия для создания выпрямительных диодов с большим пробивным напряжением. Были изготовлены образцы диодов Шоттки Ni/Ga2O3 на эпитаксиальных плёнках HVPE, выращенных на сильнолегированной подложке Ga2O3. Пробивное напряжение составило 650 В. Последовательное сопротивление не превышает 12 Ом. Время восстановления обратного тока порядка 6 нс. Измерения показали высокую однородность распределения параметров по пластине.

Ключевые слова: Оксид галлия, диод Шоттки, высоковольтные диоды, время восстановления обратного тока.

Введение

Оксид галлия (Ga2O3) – перспективный материал современной силовой электроники. Ширина запрещённой этого полупроводника составляет 4,8-5,2 эВ для разных полиморфов. За счёт этого Ga2O3 имеет высокое значение пробивного напряжения (теоретический предел 8 МВ/см, что сравнимо с таковым для алмаза и на два порядка превышает значение для монокристаллического кремния), высокую радиационную и химическую стойкость. В то же время, по сравнению с другими широкозонными материалами оксид галлия имеет существенное преимущество: он может быть изготовлен с использованием широкого спектра измерительных методик, включающих как простые, вроде вытягивания кристалла из расплава (Edge-defined growth, EFG, или даже метод Чохральского), так и экзотические, вроде осаждения из тумана (Mist-CVD). Этим обусловлен резкий всплеск исследований, посвящённых Ga2O3, наблюдающийся в последние годы [1].

Одним из важных направлений исследований является разработка силовых устройств. Первые теоретические модели показывали, что при использовании простейшие конфигурации из диода Шоттки на слаболегированном транспортном слое можно получить диод с пробивным напряжением, превышающим 2 кВ. Для современных устройств на основе карбида кремния и тем более монокристаллического кремния такие величины недостижимы без использования специальных ухищрений, вроде полевой платы, защитных колец и селективного легирования. Таким образом, оказывается возможным резкое упрощение конструкции устройств киловольтного класса и значительное повышение пробивных напряжений для силовых устройств. Кроме того, высокое значение подвижности основных носителей позволяет ожидать низкого значения последовательного сопротивления во включённом состоянии.

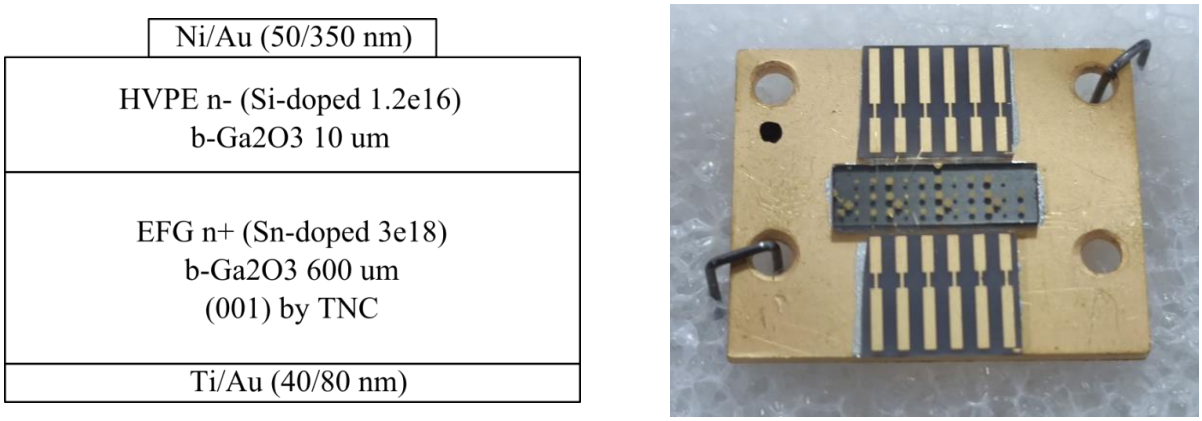
Массовому внедрению композиций на основе Ga2O3 в силовой электронике мешают три ограничения. Первое – это отсутствие устойчивого p-типа проводимости. В настоящее время активно исследуется возможность использования гетеропереходов с такими материалами, которые имеют природную проводимости p-типа, например NiO или неорганические перовскиты [2]. Второе – низкая теплопроводность (0,2 Вт/см/К), которая на полтора порядка меньше таковой для карбида кремния. Это существенно ограничивает величину снимаемой

мощности на единицу площади устройства. В настоящее время проводятся исследования по выращиванию слоёв Ga2O3 на теплопроводящих подложках, вроде SiC или SiO_2. Кроме того исследуются методы переноса слоёв Ga2O3 на теплопроводящие подложки [3]. Третье – это невысокое качество плёнок, выращиваемых методами HVPE или CVD, в настоящее время во всём мире ведутся исследования по отработке режимов роста и уже получены плёнки с относительно высоким кристаллическим совершенством, низкой плотностью дислокаций (менее 10^3 см$^{-2}$) и управляемым уровнем легирования от 10^{15} до 10^{19} см$^{-3}$.

Целью данной работы было изготовить и исследовать характеристики высоковольтного диода с барьером Шоттки на основе оксида галлия.

Экспериментальная часть

Был изготовлен выпрямительный диод с барьером Шоттки. Вертикальная структура была выращена на подложке b-Ga2O3, выращенной методом EFG, ориентация (001), толщина 600 мкм, производитель Tamura / Novel Cristals (Япония). Подложка была легирована Sn до концентрации $3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Плёнка HVPE b-Ga2O3 толщиной 10 мкм имела уровень легирования Si $2{,}6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. Диаметр изготовленной пластины составлял 50 мм (2 дюйма). Для изготовления тестовых образцов пластина была разделена на кусочки размером 10x10 мм. На поверхность плёнки с использованием литографии был нанесены контакты Шоттки (Ni 20 нм). Диаметры диодов Шоттки составляли 200, 300 и 380 мкм. С обратной стороны по всей площади пластины был нанесён омический контакт (Ti/Au, 20/80 нм). Образец был приклеен электропроводящим клеем на позолоченную коваровую подложку, диоды были разварены методами термокомпрессии и ультразвуковой сварки. Структура диода и фото готового образца приведены на рисунке 1.



а) б)

Рисунок 1. Диод на основе Ga2O3. (а) – схема диода, (б) – фото образца.

Результаты и обсуждение

Вольт-амперные характеристики диодов после разводки при помощи ультразвуковой сварки серьёзным образом деградируют, в то же время разварка при помощи термокомпрессии практически не повлияла на характеристики структуры. Из этого можно заключить, что ультразвуковая сварка нарушает целостность плёнки HVPE b-Ga2O3 вблизи контакта. В дальнейшем все исследования проводились на образцах, приготовленных с использованием метода термокомпрессии.

Результаты измерений вольт-амперных характеристик на диодах различных диаметров приведены на рисунке 2. Измерения проводились на установке Agilent B1500 с использованием зондовой станции Linkam B096.

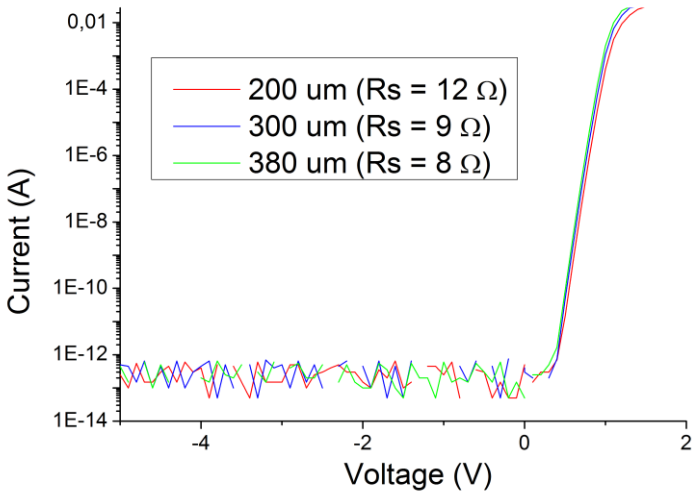


Рисунок 2. Вольт-амперные характеристики диодов с различным диаметром

Из рисунка 2 видно, что обратные токи для диодов Шоттки на основе оксида галлия очень малы, порядка $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ А/см^2. Напряжение включения менее 1 В, последовательное сопротивление порядка 10 мОм·см^2. Эти значения сравнимы с теми, что приводятся в литературных данных для образцов в лабораториях мирового уровня. На рисунке 3 приведены измерения пробивного напряжения для диода с диаметром 380 мкм. Измерения производись до разварки, контакт осуществлялся при помощи зонда. Смещение подавалось при помощи управляемого источника HCP FUG 6500, ток измерялся пикоамперметром Keithley 6485.

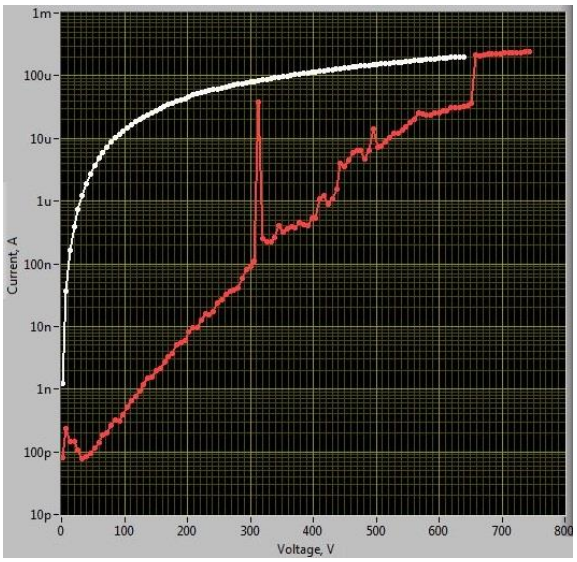


Рисунок 3. Пробивное напряжение для образца диаметром 380 мкм.

Величина напряжения, при которой происходит лавинный пробой составляет 650 В. Важно отметить, что при нанесении контактов не было создано полевых плат или ограничителей поля. Микрофотографии показывают, что разрушительный пробой происходил в области под зондом, то есть давление зонда оказывало влияние на готовую структуру. Если производить измерение пробивного напряжение на разваренной структуре и использовать методы ограничения электрического поля (полевую плату, градиентное легирование или защитные кольца), то можно получить гораздо более высокие пробивные напряжения. В литературе есть сообщения о создании выпрямительных диодов киловольтного класса на основе оксида галлия.

Были проведены измерения скорости переключения диодов из открытого состояния в закрытое. Осциллограмма переключения приведена на рисунке 4.



Рисунок 4. Осциллограмма переключения диода Шоттки. Синяя линия – напряжение питания, красная – падение напряжения на токоизмерительном резисторе.

Время восстановления обратного тока, измеренное в данной схеме, составило 6 нс при прямом токе 50 мА и обратном токе 5 мА. Измерения были проведены на высокоскоростном осциллографе Rigol DS70304 с использованием высокочастотного генератора импульсов Keysight 33510B и генератора сигналов Rigol DSG3136B.

Заключение

Показано, что оксид галлия является перспективным материалом силовой электроники. Продемонстрирован диод со структурой Шоттки в простейшей конфигурации, который позволяет манипулировать напряжениями до 650 В, при этом величина тока утечки при напряжениях до 100 В не превышает единиц нА/см^2, последовательное сопротивление во включённом состоянии не превышало 10 мОм·см^2.

Благодарность (финансирование)

Часть работ, посвящённая характеризации образца, выполнена при финансировании министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2022-1113)

Список использованных источников:

[1] A.J. Green [и др.] APL Mater. 10 (2022) 029201.
[2] V.I. Nikolaev [и др.] ECS Journal of Solid State Science and Technology 13 (2024) 123004.
[3] W. Xu [и др.] ACS Appl. Electron. Mater. 4 (2022) 494−502.

Synthesis and X-ray phase analysis of $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound

G. M. Agamirzoeva[1*], Y. I. Aliyev[2], N. A. Aliyeva[1]

[1] *Institute of Physics, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, AZ-1143, Azerbaijan*
[2] *Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, AZ-1143, Azerbaijan*

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

Abstract

A new compound $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ was synthesized by partially replacing Cu with In. The polycrystalline sample of the $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound required for synthesis research was synthesized by the standard method typical for chalcogenide semiconductors. The diffraction pattern for the $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound in the diffraction angle range of $10°\leq 2\theta \leq 90°$ was analyzed by the Ritveld method in the Mag2Pol program. As a result of the analysis, it was determined that the crystal structure of this compound corresponds to tetragonal syngonia with space group P-42c(112). The values of the lattice parameters are: a=b=5.7510 Å, c=11.5190 Å, V=380.9794 $Å^3$, ρ=5.75(2) g/cm^3, Z=2.

Keywords: synthesis, analysis, x-ray, diffraction.

Introduction

The crystal structure of copper-containing chalcogenide semiconductors and some of their physical properties remain relevant. Changes in the structure of these compounds fundamentally affect their physical properties. In connection with this, extensive researches are being conducted in this direction recently [1-3]. As we know, in copper-containing chalcogenides, Cu can form crystals of different configurations with variable valence. These crystals differ in both their electronic structure and crystal structure. [4-6]. In chalcogenide semiconductors, the effect of cation-cation and anion-anion substitutions is great. Thus, important changes occur in both the crystal structure and physical properties during substitutions. Therefore, extensive research is being conducted in this direction [7, 8].

Practical part and discussion

In this work, a new compound $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$was synthesized by partially replacing Cu with In. The polycrystalline sample of $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound required for synthesis research was synthesized by the standard method typical for chalcogenide semiconductors [9,10]. During the synthesis process, Cu, In metal and Se chalcogen elements with a purity of not less than 99.98% were used. Based on the stoichiometry of the intended sample, the elements were weighed on a high-precision electronic balance, then the mixed mass weighing 5 g was filled into the synthesis ampoule, and the air in the ampoule was sucked in (~ 10^{-2} Pa). The temperature of the furnace was previously raised to 700 K. For the synthesis process, the finished ampoule is placed in an inclined oven. After keeping in this mode (700 K) for one hour, the furnace temperature was increased to 1200 K at a rate of 50 degrees/hour. The ampoule was periodically shaken and kept at this temperature for 1.5 hours. In the next stage, the temperature of the furnace was again reduced to 750 K. In order to obtain homogeneity in the sample, a long-term tabulation was carried out. The sample was kept at a temperature of 750 K during the curing process for fifteen days. When the ampoule was opened, it was observed that the synthesized mass mainly consisted of small monocrystalline grains of tetrahedral shape.

X-ray structure analysis. The crystal structure of $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ chalcogenide compound was studied by X-ray diffraction method. X-ray diffraction experiments of the synthesized sample were

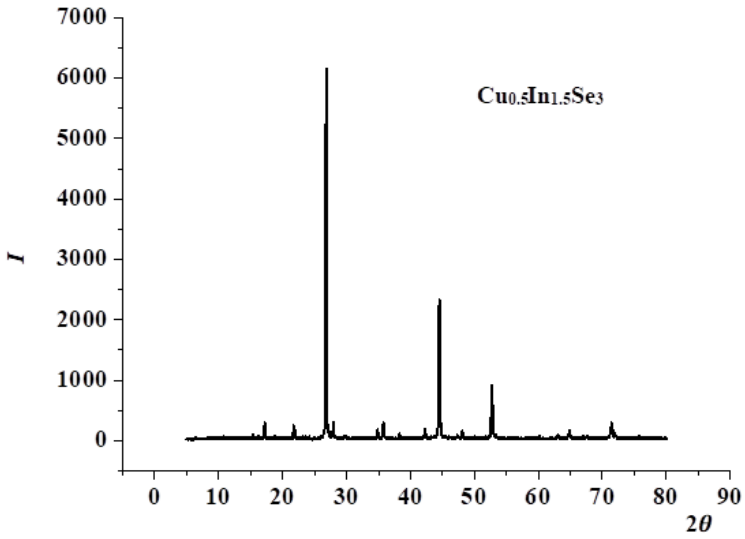


Figure 1. X-ray diffraction spectrum for $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound

performed on a modern D8 ADVANCE diffractometer. The parameters of the diffractometer are: in CuKα-irradiation, λ = 1.5406 Å, 40 kV, 40 mA. The synthesized polycrystal was crushed in a mortar and powdered, and then X-ray phase analysis studies were carried out. The diffraction pattern for the $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound in the diffraction angle range of $10° \leq 2\theta \leq 90°$ was analyzed by the Ritveld method in the Mag2Pol program. The diffraction pattern obtained as a result of the experiment is depicted in the Figure 1. Hkls corresponding to the diffraction pattern are shown in the Table 1. As a result of the analysis, it was determined that the crystal structure of this compound corresponds to tetragonal syngonia with space group P-42c(112). The values of the lattice parameters are: a = b = 5.7510 Å, c = 11.5190 Å, V = 380.9794 $Å^3$, ρ = 5.379(2) g/cm^3, Z = 2.

Table 1. X-ray diffraction spectrum parameters for $Cu_{0.6}In_{1.8}Se_{3.2}$ compound.

№	*2θ*	*d(Å)*	*I/I_0*	*h*	*k*	*l*
1	17.220	5.14537	4.2	1	0	1
2	21.822	4.06957	2.8	1	0	2
3	21.838	4.06657	2.8	1	1	0
4	26.816	3.32197	100	1	1	2
5	27.917	3.19334	4.1	1	0	3
6	34.845	2.57268	2.4	2	0	2
7	34.855	2.57193	2.6	2	1	0
8	35.742	2.51012	4.2	2	1	1
9	42.260	2.13685	2.7	2	1	3
10	44.490	2.03479	38	2	0	4
11	44.524	2.03329	41.9	2	2	0
12	52.680	1.73609	8.8	1	1	6
13	52.741	1.73422	13.3	3	1	2
14	71.384	1.32029	3.7	3	1	6
15	71.436	1.31947	4.2	3	3	2

References:

[1] G.M. Agamirzayeva et al. Advanced Physical Research, 5, 1, , 2023, pp.19-25.
[2] S.H. Jabarov et al. Arabian Journal for Science and Engineering, 47, 6, 2022. pp.7817-7823.
[3] S. I. Akhmedova et al. Crystallography Reports, 61, 1, 2015, pp. 35-38.
[4] Y.I. Aliyev et al. Modern Physics Letters B, 33, 11, 2019, pp.1850128.
[5] Kh.M. Guliyeva et al. Integrated Ferroelectrics, 237, 2023, pp.67-72.
[6] S.H. Jabarov et al. Integrated Ferroelectrics, 221, 2021, pp.180-185.
[7] A.S. Alekperov 54, 2020, pp.1406-1409.
[8] N.A. Ismayilova et al. Canadian Journal of Physics, 100, 9, 2022, pp.398-404.
[9] A. Ridhova et al. Micro and Nano Technologies, 2021, pp.105-134.
[10] S.H. Jabarov et al. Solid State Sciences, 111, 2021, pp.106343.

Controlling physical parameters by intercalization of $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ crystal with nickel

N. M. Abdullayev, S. R. Azimova*

[1]*Institute of Physics of the Azerbaijan National Academy of Sciences, H.Javid ave., 131, AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

* e-mail: *sevinc_azimova_82@mail.ru*

Abstract

Doping of $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ crystal with nickel by the intercalation method forms Ni-Se-Te chains in the layers of the compound and $Ni_{1.297}Te$ grains in the Van der Waals spaces. By shunting the layers at the optimal concentration of Ni^{+2} ions, it is possible to control the electrical conductivity in the region of 680-1200 $Om^{-1}cm^{-1}$, and at the same time the value of the Seybek thermoelectric coefficient around α=300 μkV/K.

Keywords: intercalation, shunting, nanoparticles, nanowires.

Introduction

One of the features of the qualitative difference between semiconductors and metals is the dependence of electrical conductivity on temperature. With a decrease in temperature, the conductivity of metals increases, and the increase in electrical conductivity is explained by an increase in permeability. In semiconductors, the conductivity decreases with a decrease in temperature. This is explained by a change in the concentration of electrons and holes. The energy of electrons localized in the dopant atom is significantly less than the energy of the electrons of the crystal. Electrons can be separated from atoms by the energy of thermal waves, therefore the electrical conductivity of semiconductors strongly depends on the amount of dopant and temperature.

One way to increase the ZT coefficient in thermocouples is to study it in the form of nanostructures [1].

Recently, work has been carried out to obtain thermoelectrics with an ultrafine-grained polycrystalline structure in bulk materials. This approach leads to a decrease in λ due to the scattering of phonons at the boundaries. In addition, changing the size of the particles on the nanometer scale provides additional degrees of freedom for optimizing other parameters included in the ZT formula [2]. Layered thermoelectric semiconductors consisting of dopant atoms are of great scientific and practical interest. This is due to the possibility of purposeful control over the fundamental parameters of semiconductor materials, as well as the discovery of unique physical phenomena in such materials, which allow the creation of a number of fundamentally new electronic devices based on them. [3]. Topological materials are an example of a different approach to phase classification in condensed matter physics. They represent a new quantum state of matter characterized by special edge or surface electronic states, while being semiconductors in bulk [4]. The electrophysical properties of the cluster microstructure formed by nickel atoms in a silicon single crystal have been studied [5]. Doping $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ with lead to compensate for the additional electron concentration significantly reduces the anisotropy of macro- and micro-conductivity. A tendency for anisotropy of electrical conductivity to increase with a decrease in electron concentration in the conduction band is observed. [6]. The method described in [7] for compensating for the excess of the optimal concentration of electrons in extruded materials based on $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.}$ by melting with lead allows obtaining a material with properties (α, σ) suitable for the production of thermoelectric coolers.

Therefore, the study of the charge transfer mechanism of layered $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$intercalated with nickel is of great scientific and practical interest.

The aim of the work is to reveal the role of *Ni* in the mechanism of charge carrier conduction in layered $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$crystals.

Experimental part

X-ray phase analysis of the samples confirmed the crystallinity of the composition. A new $Ni_{1.297}Te$grain phase and *Ni-Se-Te* chains were detected in the composition.

Using a scanning electron microscope, spherical coalescents containing $Ni_{1.297}Te$ were detected in $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$<*Ni*> samples. Layering of the sample with a thickness of~ 1 μm showed that the maximum dimensions of the coalescents correspond to 500-600 *nm*, they are distributed throughout the volume in the steps of layer defects.

Using atomic force microscopy, $Ni_{1.297}Te$ nanoparticles with a minimum size of 35±5 *nm* with a number of atoms $n=10^6$ were detected. The alignment of nanoparticles in the plane of the layers along a line forms nanowires.

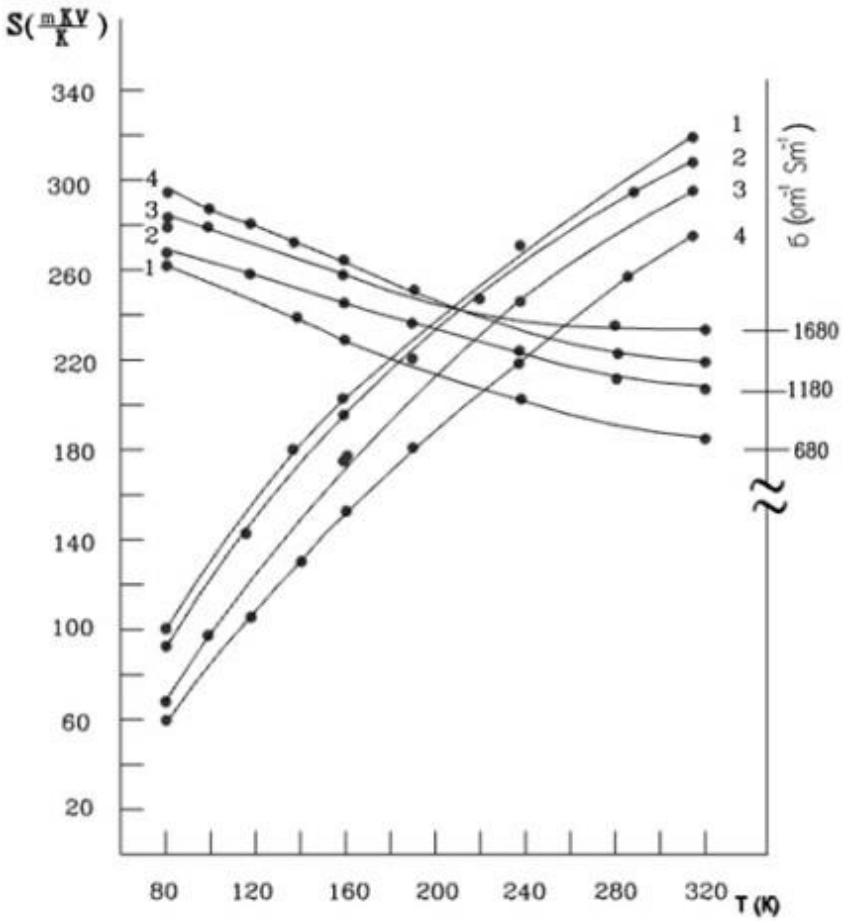


Figure 1. Temperature dependence of the Seebeck coefficient -α, (same sensitivity coefficient, same thermoelectric power) and conductivity - σ for $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ samples: 4. without additive, 1. with nickel additive - 0.127 mass %, 2. - 0.383 mass %, 3. - 0.688 mass %.

The binary, triple, and quadruple particles form nanowires with sizes of 70, 100, and 130 *nm* by self-assembly. In the intercalation process with nickel ions in the layers of the $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ crystal, *Ni-Se-Te* chains are formed in the layers and $Ni_{1.297}Te$ grains are formed in the Van der Waals spaces.The studied samples were prepared for electrical measurements in such a way that an external constant electric field was applied along the crystal layers, i.e. along the c-axis. Silver paste was used for contacts with a contact area of $10^{-2}sm^2$. The four-probe method was used. The ohmicity of the contacts was tested by passing current along the sample and back.

Results and discussion

One of the main issues in the evaluation of thermocouple samples is the optimal assessment of conductivity and thermoelectric power in the operating temperature range.

Thermal energy leads to the ionization of the donor impurity in kT semiconductors, leading to the transition of the electron to the acceptor level or to the conduction band [8].

In this work, single crystals of $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Ni>$ with n-type donor conductivity were used:

a). In Figure 1 (samples 1, 2, 3), the increase in the amount of nickel in the composition leads to an increase in electrical conductivity. As the amount of the impurity increases, the conductivity increases in the interval σ = 680-1680 $Om^{-1}cm^{-1}$.

b). It is known from the temperature dependence of the Bi_2Te_3 crystal, which is analogous to the $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$sample (Figure 2, graph 1), that the depletion region of the impurities is up to 620 *K*. As can be seen from the temperature dependence in this interval, the electrical conductivity of the samples decreases, which confirms that the conductivity is metallic in nature. The interval 620 – 640 *K* is the stabilization region. The specific conductivity region is observed in the Bi_2Te_3crystal in the temperature range above 640 *K*.

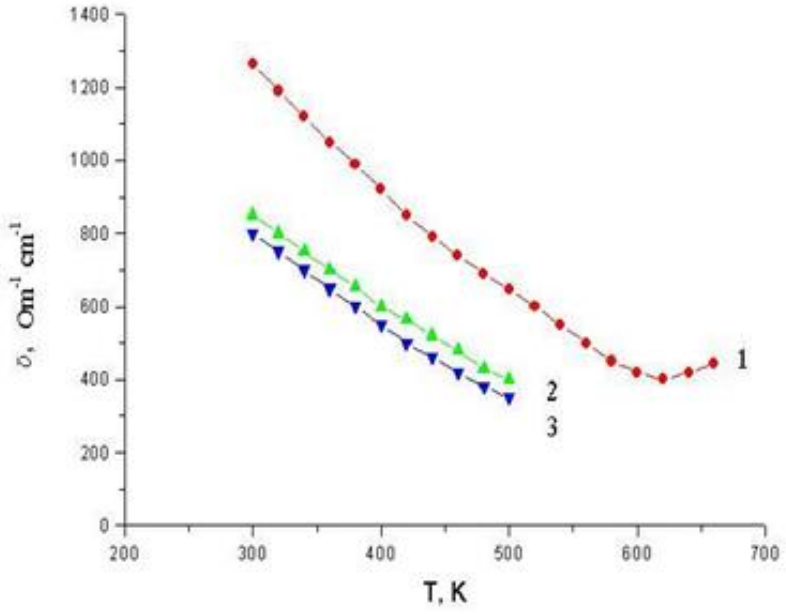


Figure 2. Temperature dependence of the electrical conductivity of 1- Bi_2Te_3, 2- $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$ crystals and 3. $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$thin film [9].

As can be seen from Figure 2, graph 1 has shifted downwards compared to graph 2 and the conductivity has decreased. This decrease is explained by the mechanism of increasing the Se component in the n-type $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ solid solution [6].

As can be seen from Figure 1, a slight decrease in the electrical conductivity of sample 1 is observed compared to sample 4 without doping. To clarify the mechanism of this decrease, let us refer to the results of the structural analysis of the $Bi_2Te_{3-x}Se_x$crystal doped with *Ni*. With the introduction of nickel ions into the $Bi_2Te_{3-x}Se_x$crystal, *Ni-Se-Te* chains form in the tellurium vacancies in the upper layers of the quintessences, and $Ni_{1.297}Te$ nanocrystals form in the defects near the Van der Waals surface.

When nickel is added to the $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ crystal in the form of Ni^{2+} ions at a concentration of 0.127 mass %, nickel first forms a *Ni-Se-Te* chain with selenium, which naturally forms a chain structure. In the Van der Waals band, nickel and telluride form $Ni_{1.297}Te$ nanoparticles. As a result, the conductivity of sample 1 at a temperature of 320 K decreases to σ = 680 Om^{-1} sm^{-1}, and the Seebeck coefficient increases to α = 320, $\mu kV / K$.

Due to the location of the nanoparticles between the weakly connected Te (1) - Te (1) layers, in the direction of the cleavage planes of the crystal, shunting of the layers occurs, which leads to a decrease in electrical conductivity.

Mott [8, 11] also showed that a high concentration of electrons and holes in a semiconductor can form metal droplets as a result of their interaction. The diffusion of the additive under the influence of thermal fields leads to the shunting of the current conductivity and layers, which leads to a decrease in the overall conductivity.

In the 2nd sample, at a concentration of 0.383 mass % of the nickel additive, the formation of $Ni_{1.297}Te$ nanowires begins, and the conductivity increases. The optimal parameters are obtained in the 2nd sample. Here, at a temperature of 320 K, the conductivity is σ=1200 Om^{-1} sm^{-1}, α=310, $\mu kV / K$.

Doping the $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ sample with nickel by the intercalation method allows obtaining a high-quality n-type conductive thermocouple with an optimal concentration.

Conclusion

Since *Ni-Se-Te* chains and $Ni_{1.297}Te$ grains are formed in the $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$layers intercalated with nickel ions, a significant decrease in electrical conductivity occurs, which is associated with the shunting of these layers. The $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$sample retains its n-type conductivity.

It was found that 0.383 mass % of nickel in the $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$crystal is the most optimal concentration for high mobility of charge carriers, allowing to control the conductivity σ=1200 Om^{-1} cm^{-1} at room temperature of 320K, as well as the Seybeck thermoelectric coefficient around the value α =300 $\mu kV/K$.

References:

[1] C. Gayner [et al.] Prog. Mat. Science 83 (2016) 330.
[2] M.V. Dorokhin. XIV Russian Conf. on Semicond. Physics. Novosibirsk, September 9-13, 2019.
[3] M.G. Milvidsky [et al.] FTP 5 (1998) 513-518.
[4] I.V.Silkin. Electronic Structure of Multicomponent Tetradymite-like Topological Insulators. Dissertation. Russian Federation (2014) 140.
[5] M.K. Bakhadyrkhanov [et al.] International conference dedicated to the 70th anniversary of the Physicotechnical Institute (1991) 197-108.
[5] B.M. Goltsman [et al.] Semiconductor Thermoelectric Materials Based on Bi_2Te_3. Nauka (1972) 320.
[6] M.K. Bakhadyrkhanov [et al.] International conference dedicated to the 70th anniversary of the Physicotechnical Institute (1991) 197-108.
[7] M.M. Tagiev. Sumgayit State University, Scientific conference (2018) 112-114.
[8] N.F. Mott [et al.] Electronic Processes in Non-Crystalline Substance. Mir (1974) 472.
[9] N.M. Abdullaev. Structure, Electrical and Optical Properties of Films of Solid Solutions $Bi_2Te_{2.7}$Se0.3 <Tb,Cl>. Dissertation, Baku (2014)150.
[10] N.F. Mott. Phil.Mag. 32 (1) (1975) 159.
[11] H. Gind [et al.] Phys. Rev. B. 72 (2005) 184101-184109.

Contactless temperature sensors on the base of titanium dioxide quantum dots

O. Khasanov[1]*, Ya. Gorbach[2], V. Nikiforov[2], D. Zharkov[3]

[1]*Scientific-Practical Material Research Centre of NAS of Belarus, 19, P. Brovka St., 220072 Minsk, Belarus*
[2] *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[3]*Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Lobachevskogo str. 2/31, 420111 Kazan, Russia*

* e-mail: *olkhas65@gmail.com*

Abstract

Method for non-contact temperature measurement in real time using titanium dioxide quantum dots in anatase form, based on the time decay of time-resolved four-wave mixing signals, has been developed. The efficiency of the temperature measurement method is due to the sensitivity of the homogeneous exciton linewidth in the semiconductor quantum dot to temperature changes.

Keywords: temperature sensor, quantum dots, titanium dioxide, time-resolved four-wave mixing.

Introduction

As is known the presence of temperature sensitive parameters in nanoparticles, such as, for example, nanocrystals of yttrium orthovanadate and sodium tetrafluoroyttrium, doped with rare earth elements ytterbium and erbium and semiconductor quantum dots determines their prospects for application in contactless temperature sencors [1 - 3]. Among possible temperature sensitive parameters the spectral position of luminescence band peak and its homogeneous width should be noted. With increasing temperature the luminescence line shifts to red spectral range. According to phonon theory the temperature shift and width of lines are due to one-and multiphonon processes and also Raman scattering prosess [4]. The main contribution to the homogeneous broadening of the spectral line at high temperatures is made by the process of Raman scattering of light.

Semiconductor quantum dots (QDs) as contactless thermometers are determined, first of all, by their unique properties such as narrow luminescence lines, photostability and a high quantum yield. In addition, their radiative properties depend on their sizes. Unfortunately, the QDs, as a rule, are toxis for living tissues. The use of core-shell structures is available to reduce toxic impact. Among all QDs titanium dioxide nanoparticles are not toxic. Therefore, from our point pf view, they can be considered as potential nanostructures for contactless temperature sensorsю

Studies of the dependence of the radiative properties of QDs on temperature have shown that with decreasing temperature, the peaks of the luminescence bands shift to the blue region of the spectrum [5,6]. The simplified model developed in [7] demonstrates a linear dependence of the luminescence band peak on temperature and QD size. More precisely, the temperature dependence of the position of the maximum luminescence intensity is determined as follows [8]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2SE_{LO}}{\exp\left(\frac{E_{LO}}{K_B T}\right)} \quad (1)$$

where $E_g\ (0)$ is the bandgap width at *0 K*, *S* is the Huang-Rhys factor characterizing the strength of the electron-phonon interaction, E_{LO} is the average energy of the electron-phonon interaction.

Based on the given dependence, the ratio of the peaks of the luminescent bands (ratiometric measurements) or the temperature dependence of the uniform line width, one can estimate the

temperature. The accuracy of measurements depends on the temperature sensitivity of the corresponding parameters. High temperature sensitivity of upconversion luminescence of the order of 0.0044 K^{-1} was revealed in $LiNb0_3:Er^{3+}$ crystal in the range of 20 – 50 ° C which is relevant for physiological measurements [9]. Below we will estimate the efficiency of the QDs TiO_2 in anatase from in the time-resolved four-wave mixing (TRFWM) regime for non-contact thermometry.

Theory

Let us study the process of TiO_2 excitation resolved in time by two noncollinear frequency degenerate femtosecond resonant pulses considering the QDs as the artificial multilevels atoms. Like other QDs TiO_2 nanoparticles have a large permanent dipole moment (PDM). The calculation of TRFWM signals is reduced to solution of Bloch equation system for the QD polarization component and population difference in slowly varying envelope apptovimation, earlier solved for primary photon echo in QD with PDM, described in the work [10]. As is known, of all spectroscopic methods, the TRFWM is one of the fastest methods that allows obtaining information in real time. It is wondered how reliable and effective this method is for non-contact temperature measuring.

Omitting the calculation procedure, we present the expression for the polarization induced by the first pulse with duration t_1. Taking into account the one- and two-order transitions, we have:

$$P(t_1) = \sum_{m=1}\{(\alpha_m + \Delta\alpha_m R_3)E_m cos\varphi_m + (p_{12}J_{m-1}(2a) + \kappa_{12}^m/2E_1 J_m(2a))R_- e^{i\varphi_m} + c.c.\} \quad (2)$$

here the first term in curly brackets describes a nonresonant component and the second one is the resonant component of polarization, $\alpha_m = \eta_{1m} + \eta_{2m}$, $\Delta\alpha_m = \eta_{1m} - \eta_{2m}$, $\eta_{im} = \sum_{m=1,2} \frac{p_{in}p_{ni}}{\square} \frac{2\Omega ni}{\Omega_{ni}^2 - \omega_m^2}$, $\kappa_{12}^m = \sum_{n=0,1} \frac{p_{1n}p_{n2}}{\square}(\frac{1}{\Omega_{n1}-\omega_i} + \frac{1}{\Omega_{n1}-\omega_{i-1}}$, J_m is the Bessel function of m-th order, $\varphi_m = m\omega t - \vec{k}_m\vec{r}$, E_m, $\vec{k}_m$and ω_m are an envelope, wave vector and carrier frequency of m-th harmonic generated in the QD, p_{in} is a dipole moment and Ω_{in} is a frequemcy of i↔n transition, correspondingly.

In the time interval between the first and second pulses τ_{12}, the solution for resonant component of polarization and population difference will be:

$$R_\pm(t_1 + \tau_{12}) = R_\pm(t_1)\exp(-\frac{\tau_{12}}{T_2} \pm i\delta\tau_{12}) \quad (3),$$

$$R_3(t_1 + \tau_{12}) = R_{30} + [R_3(t_1) - R_{30}]\exp(-\tau_{12}/T_1) \quad (4),$$

where $R_{30} = th\left(\frac{\square\omega}{k_B T}\right)$ is the initial population difference, k_B is Boltzmann constant, δ is the first pulse detuning from resonance, $R_\pm(t_1) = \pm iR_{30}sin\theta$, $R_3(t_1) = R_{30}cos\theta$, θ is the first pulse area, T_1 is relaxation time and T_2 is phase coherence time.

Without repeating the well-known method of solving the Bloch equation at the time of the second pulse action with the initial conditions (3 – 4) we note, that its interaction with the macroscopic polarization results in recording a polarization grating in QDs at multiple frequancies. As a result the TRFWM signals at multiple frequancies will be due to the second pulse diffraction at this grating. The scheme of the QDs excitation and observed TRFWM signals are presented in figue 1. The length of the vectors correspond to the relative intensity of observed responses. In particular, the TRFWM signal at resonant frequency will be emitted in $(2\vec{k}_2 - \overrightarrow{k_1})$ and the second harmonic in $(3\vec{k}_2 - \overrightarrow{k_1})$ directions.

Results and discussion

As calculations show the amplitude of the TRFWM signal at resonant frequency in the $(2\vec{k}_2 - \overrightarrow{k_1})$ direction is proportional:

$$E_{TRFWM}(\omega) \sim R_{+}(\omega) \exp\left(-\frac{\tau_{12}}{T_2} - \frac{\tau_{12}^2}{T_2^{*2}}\right) \quad (5)$$

where parameter $(T_2^*)^{-1}$ describes inhomogeneous width of spectral line independent on temperature. As follows from formula (5) polarization contains information about the spectral position of the exciton band, and T_2 carries information about its homogeneous width $T_2 = \frac{2\pi}{\Delta\omega_{hom}}$.

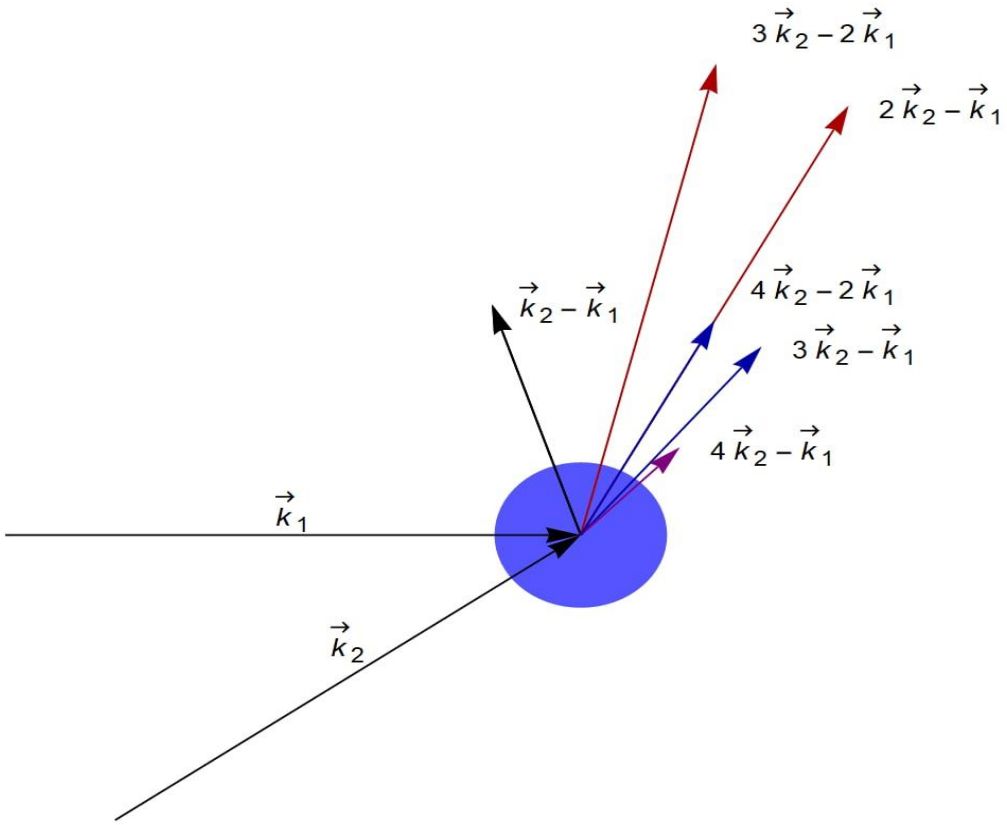


Figure 1. Scheme of the TRWFM signals excitation in QDs with PDM

From the ratio of the resonant signal intensities measured with different temporal delays

$$\frac{I(\omega, t_2)}{I(\omega, t_1)} = \exp\left(-\frac{2(t_2 - t_1)}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2(t_2^2 - t_1^2)}{T_2^{*2}}\right)$$

it is possible to estimate the homogeneous width of spectral line:

$$\Delta\omega_{hom}(T) = \frac{\pi \ln\left(I(\omega,t_1)/I(\omega, t_2)\right)}{t_2 - t_1} - \frac{2\pi(t_2 + t_1)}{T_2^{*2}} \quad (6)$$

Knowing the relationship between $\Delta\omega_{hom}$ and T, one can evaluate this parameter. In other words the temperature efficiency of the TRFWM signal is determined by the accuracy of measuring the homogeneous lineidth from the time decay of the FWHM signal. The same result is obtained by using the second harmonic of the TRFWM signal.

If the homogeneous linewidth in the titanium dioxide QD is linearly dependent on temperature, as noted in a number of works for other QDs [11] , then non-contact procedure of temperature estimation under conditions of narrow inhomogeneous linewidth based on the time decay of the TRFWM signals is significantly simplified:

$$T = \gamma_{\alpha}^{-1}\left(\frac{\ln\left(I(\omega,t_1)/I(\omega,t_2)\right)}{t_2-t_1} - \Delta\omega_{hom}(0)\right), \quad (7)$$

where $\Delta\omega_{hom}(0)$ is the homogeneous linewidth at low temperature.

Conclusion

Thus, the prospects for using the time-resolved four-wave mixing method in titanium dioxide quantum dots for contactless real-time temperature measurement based on the time decay of resonant signals and their second harmonics are estimated. The efficiency of the temperature measurement method is determined by the temperature sensitivity of the homogeneous width of the exciton line in the titanium dioxide quantum dot. The temperature efficiency of the time-resolved four-wave mixing signal is determined by the accuracy of measuring the homogeneous lineidth from the time decay of signals.

Acknowledgment

This work was supported by the BRFFR/RFBR under Grant No F23RNF-130/23-42-10012.

References:

[1] V. Nikiforov. Chem. Phys. 551(2021) 111337.
[2] D. Zharkov [et al.] BRAS: Physics 87(2023) 1817 – 1824.
[3] A. Solodov. Optical Marerials 159 (2025) 116511.
[4] X. Chen [et al.] J. Luminescence 54 (1993) 309 – 318.
[5] G.Ortner [et al.] Phys. Rev. B 70 (2004) 201301R.
[6] I. Favero [et al.] Phys. Rev. B 75 (2007) 073308.
[7] K. Magaryan [et al.] Opt. Spectr. 126 (2019) 41 – 43.
[8] A. Arzhanov [et al.] Photonics 15 (2021) 622 – 640.
[9] A. Skvortsov [et al.] Opt Spectr. 131 (2023) 1468 – 1470.
[10] O. Khasanov [et al.] Laser Phys. 29 (2019) 124011.
[11] R. Asaoka [et al.] Jpn J. Appl. Phys. 39 (1999) 546 – 549.

Влияние температурного фактора на структурные особенности и физические характеристики титаната бария

В. А. Турченко[1,2], К. М. Гасанов[1,3]*, В. Г. Костишин[2]

[1]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 г. Дубна, Россия*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Ленинский проспект, 4, 119049 г. Москва, Россия*
[3]*Институт Радиационных Проблем Министерства Образования и Науки, ул. Бахтияра Вахабзаде, 9, Az1141 г. Баку, Азербайджан*

* e-mail: *hasanovkanan11@gmail.com*

Аннотация

Методом рентгеновской и нейтронной дифракции проведены исследования эволюции кристаллической структуры сегнетоэлектрической керамики $BaTiO_3$ под действием температурного фактора. Установлена взаимосвязь физических характеристик с изменением кристаллической структуры. Освоен метод уточнения электрической поляризации элементарной ячейки титаната бария методом первопринципных расчетов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, электрическая поляризация, дифракционные методы.

Введение

В условиях глобальной тенденции к миниатюризации микроэлектронных устройств и увеличению их производительности одним из активно развивается направлений современной микроэлектроники является разработка пассивных элементов, в частности микроконденсаторов и малогабаритных пьезоэлектрических датчиков. Применение в качестве диэлектрического слоя керамики, например $BaTiO_3$, позволяет достигать высокой точности емкости и низких значений паразитного индуктивного сопротивления, что является необходимым в случае высокочастотных приложений.

Исследованию струтуры и физических характеристик титаната бария в литературе уделено значительное внимание, но для совершенствования функциональных свойств титаната бария применяемого в современной микроэлектроники зависит от полного понимания их потенциала. Следует отметить, что в литературе не уделяется должного внимания комплексному исследованию свойств титаната бария в экстремальных условиях..

Поэтому, цель данной работы – проведение комплексных исследований физических характеристик и особенностей кристаллической структуры титаната бария в широком интервале температур. Исследования проводили методами рентгеновской и нейтронной дифракции и импедансной спектроскопии, а также методом первопринципного моделирования.

Экспериментальная часть

Поликристаллический образец $BaTiO_3$, был изготовлен методом твердофазного синтеза. Порошок спрессовывали в таблетки (диаметр 12 мм, толщина 0.5 мм) и спекали при 1150 ^{0}C. Для измерения емкостных и импедансных характеристик на поверхность таблеток наносили металлические контакты методом вжигания серебросодержащей пасты. Фазовый состав был аттестован на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN (фирма PANalytical) в Cu - Kα излучении в интервале температур от 30 К до 650 К. Также, влияние температурного фактора

исследовали методом нейтронной дифракции на дифрактометре ДРВ (ИБР-2, Дубна) [1]. Измерения проводили в интервале температур от 4 К до 600 К с разрешением $\Delta d/d \approx 0.01$. Изменение емкостных и импедансных характеристик проводили с помощью измерителя иммитанса НМ8118 в интервале температур от 100 К до 650 К и диапазоне частот от 600 Гц до 200 кГц. Первопринципные расчеты оптимизации элементарных ячеек и электрической поляризации проводили в пакете программ Wien2k.

Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа образец титаната бария однофазный. Под действием температурного фактора тип кристаллической структуры $BaTiO_3$ претерпевает ряд изменений. В интервале от 30 К до 210 К кристаллическая структура титаната бария описывается в рамках ромбоэдрической пр. гр. R3m (№ 160), параметры элементарной ячейки изменяются от a= 5.6556(9) Å и c= 6.9439(1) Å при 30 К до a= 5.6573(1) Å и c= 6.9463(1) Å при 150 К, соответственно. При 225 К титанат бария обладает обладает орторомбически искаженной кристаллической решеткой (Amm2 (№ 38)) с параметрами элементарной ячейки a= 3.9977(1) Å, b= 5.6701(7) Å и c= 5.6692(6) Å, которая при 290 К трансформируется в тетрагональную (P4mm (№ 99)): a= 3.9971(5) Å, c= 4.0274(1) Å. Выше 393 К кристаллическая структура титаната бария становится кубической (Pm-3m (№ 221)), а параметр элементарной ячейки возрастает от 4.0106(1) при 393 К до 4.0216(1) при 650 К. Следует отметить, что для $BaTiO_3$ температура 393 К также является температурой Кюри, при которой материал переходит из полярного в неполярное состояние.

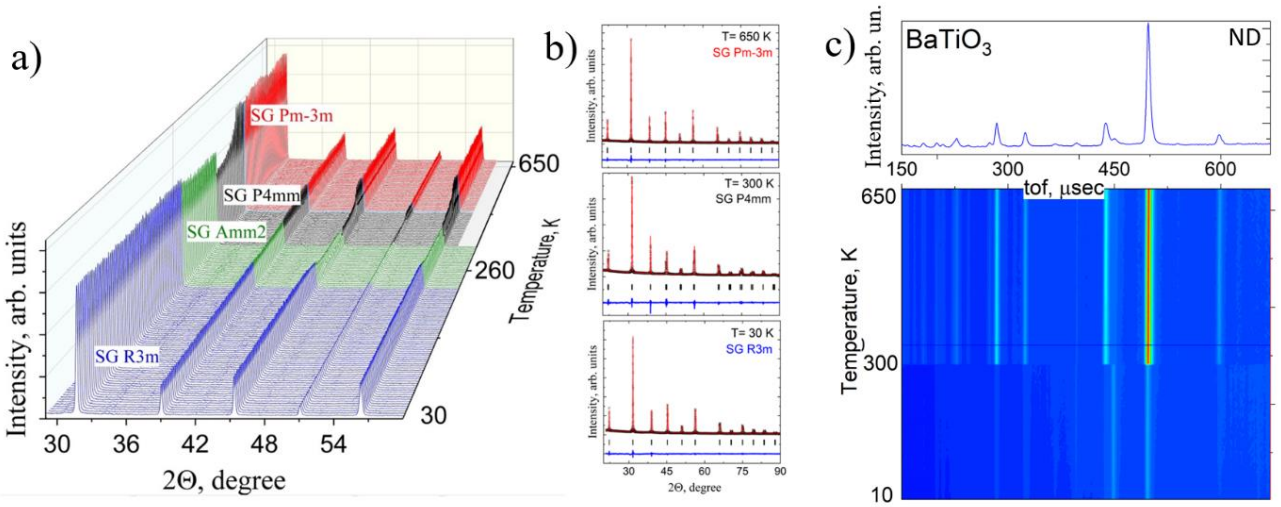


Рисунок 1. Изменения рентгеновских дифрактограмм (a), типа кристаллической структуры уточненные методом Ритвельда (b) и нейтронных дифрактограмм под действием температурного фактора

Температурные зависимости импеданса (см. рис.2, a) и емкостой характеристики $BaTiO_3$ были проведены в интервале температур от 100 К до 650 К при разных частотах. Отклонение импеданса от линейной зависимости наиболее характерно вблизи 210 К, 290 К и 393 К, что соответствует структурному переходу: ромбоэдрическая → орторомбическая → тетрагональная → кубическая. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости изменения кристаллической структуры отображаются в виде максимумов (см. рис.2, b).

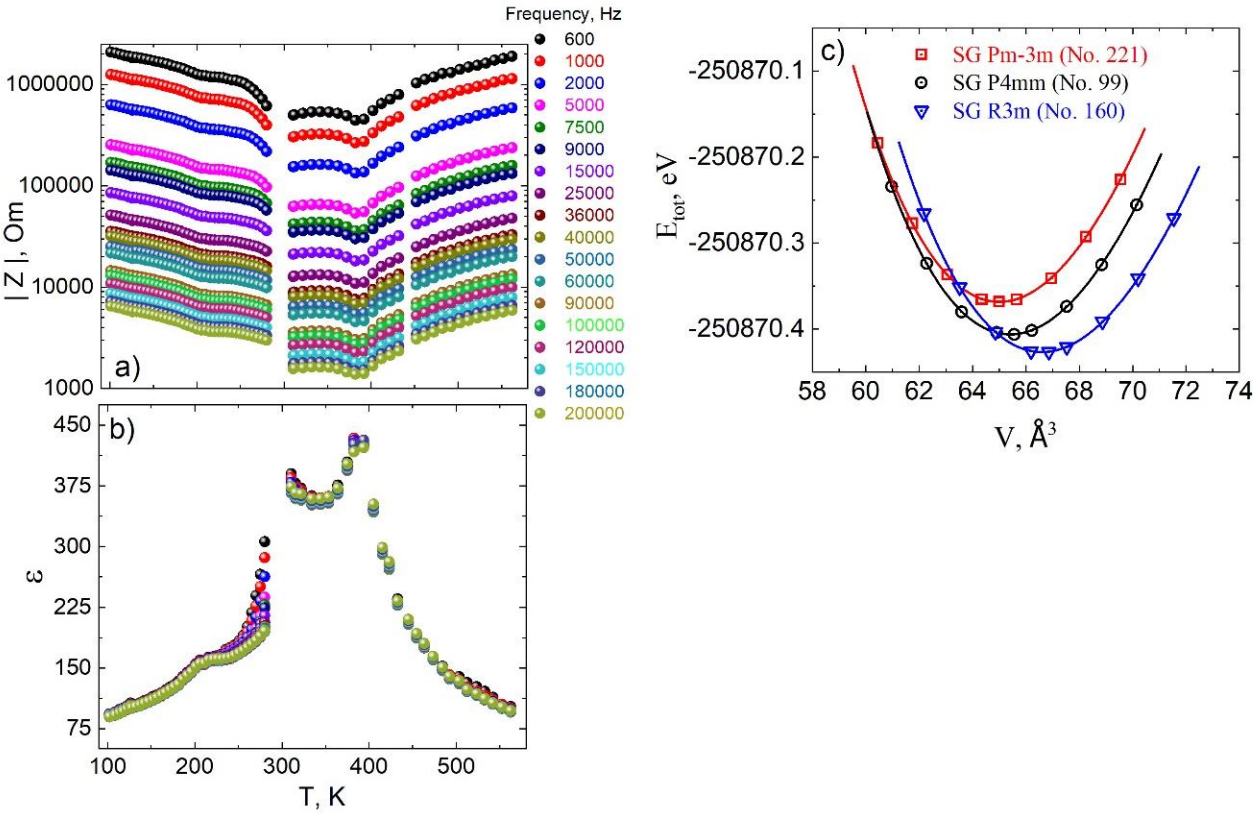


Рис.2. Температурные зависимости импеданса – (a) и диэлектрической проницаемости – (b) измеренные в диапазоне частот от 20 Гц до 200 кГц; зависимости полной энергии от объема (c) элементарной ячейки $BaTiO_3$, описываемой в рамках центросимметричной Pm-3m (№ 221) и нецентросимметричных P4mm (№ 99) и R3m (№ 160) пространственных групп

Для расчета величины электрической поляризации методом первопринципного моделирования были выполнены оптимизации элементарных ячек, результаты которой приведены на рис.2, с. Для регрессии полных энергий применяли изотермическое уравнение состояния Берча-Мурнагана 3-го порядка [2]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16}((x^{-2}-1)^3B_1 + (x^{-2}-1)^2(6-4x^{-2})) \qquad (1)$$

где $x = (V/V_0)^{1/3}$, $B_0 = -V(dP/dV)_T$ - изотермический модуль объемного сжатия и $B_1 = (dB/dP)_T$ его первая производная по давлению.

Наименьшим значением полной энергии E_{tot} = -250870.4267(2) эВ при минимальном объеме элементарной ячейки 66.603 Å^3 обладает ромбоэдрическая структура, тогда как наибольшая энергия -250870.3684(3) эВ при объеме элементарной ячейки 65.007 Å^3 соответствует кубической структуре. Необходимо отметить, что различие между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями вообще отмечается в разных системах и, по-видимому, является общей проблемой расчетов DFT.

Вычисление электрической поляризации из первых принципов было осуществлено аналогично работам [3,4]. Так как конечной целью является задача определения спонтанной электрической поляризации полярной (тетрагональной) структуры, то был выбран линейный путь, соединяющий полярную структуру с центросимметричной (кубической).

Для тетрагональной структуры P4mm титаната бария $BaTiO_3$ вектор электрической поляризации направлен вдоль оси *c*, и имеет две разнонаправленные компоненты: ионную

0.0597 Кл/м^2 и электронную 0.3285 Кл/м^2, тогда как полная поляризация элементарной ячейки составляет ≈0.269 Кл/м^2

Спонтанную поляризацию P_s определяли как изменение поляризации, которое происходит, когда элементарная ячейка претерпевает фазовый переход от центросимметричной структуры к структуре без центра инверсии, т.е. свойства материала связаны с изменением поляризации ΔP в ответ на внешнее возмущение:

$$P_s = \Delta P = P_{nc} - P_c \quad (2)$$

где P_{nc} и P_c относятся к значениям поляризации для нецентросимметричной и центросимметричной структур, соответственно.

Определение полной энергии системы на пути перехода между P4mm → Pm-3m позволяет получить представление о величине энергетического барьера, который необходимо преодолеть для перехода между полярными структурами противоположно направленной поляризации через центросимметричную структуру. Такой энергетический барьер является причиной появления петли гистерезиса под действием приложенного электрического поля. Полная энергия полярной структуры P4mm на 0.058 эВ/ф.ед. ниже, чем неполярной Pm-3m, подтверждая, что система снижает энергию, посредством искажения своей центросимметричной конфигурации, создавая таким образом электрическую поляризацию.

Заключение

Проведены комплексные исследования изменений кристаллической структуры структурных и физических характеристик сегнетоэлектрической керамики $BaTiO_3$ в широком интервале температур. Измерения импеданса и диэлектрической проницаемости образца в широком интервале температур позволяет точнее определить значение температуры структурных изменений в исследуемом материале. Освоена методика определения значений электрической поляризации методом первопринципного моделирования.

Список использованных источников:

[1] A. M. Balagurov [и др.] J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. Neutr. Techniq. 10 (2016) 467.
[2] F. J. Birch J. Geophys. Res. 91 (1986) 4949.
[3] D. Stoeffler Journal of Physics: Condensed Matter. 24 (2012) 185502.
[4] G. M. Santos [и др.] 8 (2018) 6420.

Получение твердых растворов редкоземельных кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ различными технологиями

А. В. Никитин[1]*, М. В. Бушинский[1], Е. В. Будемко[1], А.Н. Чобот[1], О. С. Мантыцкая[1], Н. В. Терешко[1], С. Н. Пастушонок[2]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь
[2]Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь», пр. Независимости, 220, 220057 г. Минск, Беларусь

*e-mail: *shyrik_n@physics.by*

Аннотация

Получены поликристалические образцы кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0<x<0.4$) методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии с промежуточным синтезом и синтезом под высоким давлением. Оптимальная температура синтеза составляет T = 1150 – 1250 °C в течение 10 ч на воздухе, время выдержки 10 часов. Оптимальное давление – 4 ГПа на протяжении 4 минут. Проведены рентгеноструктурные исследования, показано, что все составы при комнатной температуре характеризуются однородным структурным состоянием, которое описывается пространственной группой I4/mmm.

Ключевые слова: кристаллическая структура; перовскиты; кобальтиты, замещение ионами ниодима.

Введение

Внимание исследователей давно привлекают перовскитоподобные соединения благодаря их возможному применению в современных направлениях микроэлектроники, в качестве катализаторов, и в устройствах получения и преобразования энергии. Среди этих многофункциональных материалов наиболее перспективными считаются редкоземельные кобальтиты и манганиты со структурой перовскита. Они являются абсолютными лидерами, как по масштабу применения, так и по вниманию к ним со стороны исследователей благодаря наличию в их структуре катионов с различным электронным строением. Это ведет к широкому разнообразию электрических и магнитных свойств перовскитов и дает возможность получения широкого спектра материалов: от диэлектриков, ионных и электронных проводников до высокотемпературных сверхпроводников, ферромагнетиков и соединений, проявляющих колоссальное магнитосопротивление (КМС).

Синтез, исследование и применение новых керамических материалов являются важным фактором при решении, как фундаментальных научных проблем, так и при решении экономических задач, связанных с ограниченностью природных ресурсов, недостатком стратегических материалов и конкуренции на мировых рынках. Основное отличие кобальтитов со структурой перовскита от других типов материалов заключается в относительно низкой их себестоимости при получении, высокой температуре плавления, стабильности кристаллической структуры при высокой температуре, устойчивости к средам, содержащим кислород, возможности регулирования пористости и химической стойкости.

Одним из важных для практического применения свойством перовскитоподобных оксидов, в частности кобальтитов лантана, является смешанная кислород-электронная проводимость, которая открывает возможности по созданию электродов для твердооксидных топливных элементов, сенсоров и мембран для сепарации кислорода из воздуха.

Вопрос влияния технологии получения на физические свойства получаемых твердых растворов и взаимосвязь этих свойств с изменениями размера частиц в литературе недостаточно широко исследован, результаты весьма противоречивы. Поэтому наша работа посвящена исследованию данной проблемы.

Экспериментальная часть

Поликристаллические образцы редкоземельных кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0<x<0.4$) были получены двумя методами: твердофазным синтезом на воздухе и синтезом под высоким давлением.

При методе твердофазного синтеза начальным этапом является приготовление однородной порошковой смеси тонкодисперсных исходных компонентов (оксиды, карбонаты и др.), взятых в стехиометрическом соотношении. Затем следует механохимическая активация полученной смеси путем помола в шаровой или вибрационной мельнице, что перемешивает исходные компоненты смеси, ускоряет массоперенос и активирует химическое взаимодействие твердых реагентов. Образцы кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ были получены из оксидов и карбонатов чистоты не менее 99,99% (Nd_2O_3, $SrCO_3$, Co_3O_4). Исходные компоненты брались в стехиометрическом соотношении.

Порошки перемалывались с добавлением небольшого количества этилового спирта в автоматической мельнице планетарного типа RETSCH со скоростью 260 об/мин в течение 30 мин. до получения гомогенного мелкодисперсного состояния. Прессование образцов выполнено на автоматическом гидравлическом прессе с усилием 2 ГПа и выдержкой образцов в нагруженном состоянии 15-20 сек.

Синтез образцов проводился в два этапа. Предварительный синтез образцов выполнялся на воздухе при температуре 900- 1000 ^{0}C в течение 5-10 часов. Затем образцы охлаждались вместе с печкой до комнатной температуры со скоростью 100 ^{0}C/час, размельчались в ручной стальной ступке и подвергались последующему помолу на планетарной мельнице. Из полученного порошка изготавливались таблетки диаметром 10 мм и высотой 4-6 мм, которые затем синтезировались в электрической печи с кремний-молибденовыми нагревателями при температуре 1150 – 1250 ^{0}C в течение 10 часов с последующим охлаждением на воздухе со скоростью 30^{0}C/час.

Контроль температуры в печи осуществлялся с использованием программного прецизионного терморегулятора термопарой платина-платина-родий.

Образование перовскитных фаз часто идет через промежуточные фазы. Кроме того, легкоплавкие компоненты могут улетучиваться, что приводит к нарушению стехиометрии. По этим причинам получение образцов со структурой перовскита при твердофазном синтезе иногда затруднено или невозможно. Поэтому особого внимания заслуживает синтез с помощью техники высоких давлений [1, 2].

Исходная шихта получалась путем смешивания и тщательного перетирания соответствующих оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении. Из однородной массы прессовались таблетки диаметром 10 мм и высотой 5-10 мм. Далее таблетки заключались в никелевую фольгу толщиной 0.1 мм для предотвращения реакции восстановления между графитовыми нагревателями контейнера высокого давления и синтезируемым образцом. Стехиометрия образцов, полученных таким образом, близка к номинальной. В качестве среды, передающей давление, использовался литографический камень.Давление создавалось с помощью пресса Д0137А. Электрооборудование позволяло получать токи до 1000 А при 4 В. При работе в области давлений до 5 ГПа использовалась аппаратура высокого давления АН-13.

Фазовая чистота полученных образцов была исследована методом дифракции рентгеновского излучения на лабораторном диффрактометре ДРОН-3М в *Cu-K$_\alpha$* излучении при комнатной температуре в интервале углов $10^0 \le 2\theta \le 80^0$. Определение угловых положений максимумов дифракционных рефлексов, определение типа симметрии и расчет

параметров элементарной ячейки проводились по методике рентгеноструктурного анализа для поликристаллов с использованием программном пакета FullProf Stidio [3].

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурные исследования проведенные при комнатной температуре, для составов серии $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0<x<0.4$) были описаны однофазной моделью в рамках пространственной группы I4/mmm. На рисунке 1, для примера, показаны спектры образцов $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$, полученных твердофазным синтезом на воздухе и в условиях высоких давлений.

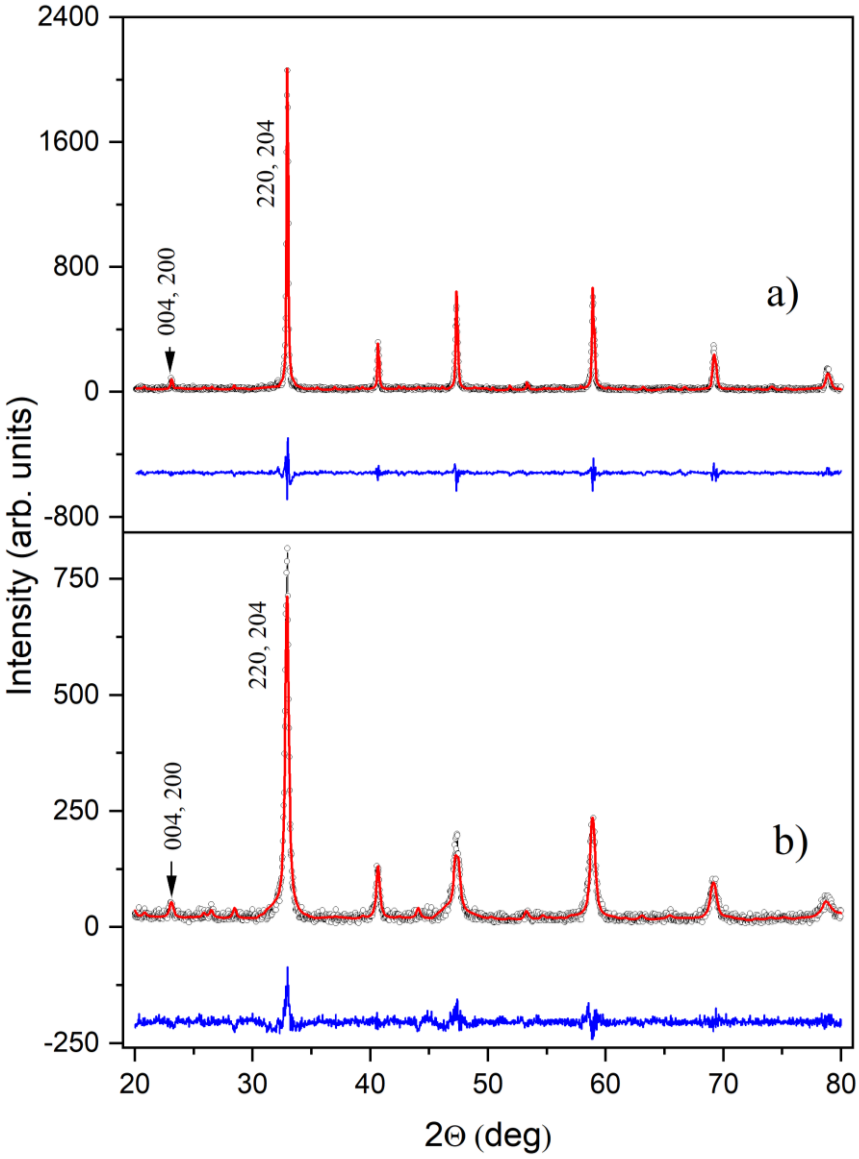


Рис. 1. Наблюдаемый и рассчитанный спектры рентгеновской дифракции при комнатной температуре образцов состава $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$, полученных твердофазным синтезом на воздухе (а) и в условиях высоких давлений (б); (экспериментальные данные обозначены – чёрные кружки, рассчитанная кривая – сплошная красная линия, их разность − нижняя сплошная синяя линия).

Данные о параметрах элементарных ячеек образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллоструктурные параметры твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (0<x<0.4), полученные в модели с пространственной группы I4/mmm (2ap×2ap×4ap) из рентгеновской дифракции, T = 300~K

Образец	Способ получения	a, b, Å	c, Å	V, Å^3
$Nd_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-d}$	твердофазный	7,697741	15,373587	910,965226
$Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$	твердофазный	7,668269	15,330100	901,445897
$Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-d}$	высокое давление	7,684342	15,283785	902,493932
$Nd_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-d}$	твердофазный	7,642650	15,285824	892,846493
$Nd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-d}$	твердофазный	7,627264	15,253068	887,349612

Таким образом, методом рентгенофазового анализа установлено, что исследуемые образцы редкоземельных кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (0<x<0.4), кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются при комнатной температуре тетрагональной (пространственная группа I4/mmm) с элементарной ячейкой $2a_p x 2a_p x 4a_p$ во всем интервале концентраций (0<x≤0,4).

Заключение

Рентгеноструктурные исследования образцов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (0<x<0,4), полученных твердофазным синтезом на воздух, показали, что с ростом концентрации ионов Sr^{2+} наблюдается рост объёма элементарной ячейки. Сравнивая объемы элементарных ячеек образцов, полученных разными методами, можно заметить, что он наибольший у образцов, полученных под высоким давлением, а наименьший - у образцов, полученных твердофазным синтезом на воздухе.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф23-108)

Список использованных источников:

[1] С.И. Руманс. Применение высоких давлений в препаративной химии. Препаративные методы в химии твердого тела / Под ред. П.Хагенмюллера. Мир (1976) 94-156.
[2] J. C. Joubert [и др.] J. Solid State Chem. 27 (1979) 29-39.
[3] J. Rodríguez-Carvajal. Physica B: Condensed Matter 192 (1-2) (1993) 55-69.

FERROSIM: a software package for modeling the influence of internal fields and heat treatment on the polarization of ferroelectrics

V. N. Shut[1], I. F. Kashevich[2]*, I. E. Sipakov[2]

[1] *Vitebsk State Technological University, 72 Moskovskiy ave., 210035 Vitebsk, Belarus*
[2]*Vitebsk State University named after P.M. Masherov*
33 Moskovskiy ave., 210038 Vitebsk, Belarus

*E-mail : *kashevich@tut.by*

Abstract

In this paper, a software package is proposed for modeling the behavior of ferroelectric materials polarization characteristics depending on processing modes and composition, including gradient structures. Examples of calculated dielectric hysteresis loops for barium strontium titanate with homogeneous and gradient composition are given. The software package can also be used as a platform for training and development of new models in materials science.

Keywords: computer modeling, ferroelectric materials, polarization of ferroelectrics, unipolarity, internal fields.

Introduction

Currently, the development of methods of multi-scale computer modeling with the placement of software on computing clusters of hybrid architecture makes it possible to solve problems of creating new materials in the field of microelectronics. Widely used are methods of predictive computer modeling based on the application of multiscale approaches, which are directly related to the calculations at different scale levels, often in parallel modes and requiring increasing computational costs.

Ferroelectrics are nonlinear dielectrics that have spontaneous polarization in a certain temperature range, which changes significantly under the influence of external influences. Among the most studied and used in practice are barium titanate, triglycine sulfate, and so on. Ceramics based on solid solutions of barium-strontium titanate ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, BST) are one of the most widely studied objects in the field of ferroelectric materials science. High dielectric characteristics of such materials and the ability to control their parameters using external influences (in particular, an electric field) determine their widespread use in memory elements, capacitors, and microwave technology [1]. A distinctive property of BST is that its dielectric and ferroelectric characteristics change monotonically with a change in the Ba/Sr ratio. The phase transition temperature (Curie temperature) varies from $T_c \approx 120$ºC for pure $BaTiO_3$ (x=0) to room temperature at x=0.35. The disadvantages of BST include a strong temperature dependence of its parameters in the Curie temperature region, which hinders its practical use. Gradient structures are of great interest in terms of obtaining materials with a diffuse phase transition [2]. The blurring parameters can be controlled by changing the magnitude of the composition gradient. This approach allows obtaining materials with high temperature stability of characteristics. The overwhelming majority of works on this topic, completed to date, are devoted to the study of structures obtained using various thin-film technologies.

However, the complexity of predicting the behavior of these materials, including the hysteresis dynamics, the influence of pyroelectric effects and the consequences of heat treatment, requires in-depth modeling. The lack of accurate computational tools that take into account the interaction of structural defects, domain dynamics and external fields limits the possibility of creating materials with specified characteristics for operation in extreme conditions.

The aim of the work is to create an open software platform for multi-method modeling and comparative analysis of hysteresis phenomena in ferroelectrics, which allows for a quantitative assessment of the influence of crystal lattice defects, temperature conditions and heat treatment modes on the polarization dynamics.

Experimental part

For numerical modeling, a multi-method approach was used that combines the following: a modified Landau-Khalatnikov equation; the Monte Carlo method for a 2D spin lattice (L×L); the Giles-Atherton model, separating the polarization into reversible (Prev) and irreversible (Pirr) terms, and the annealing model with parameterization of unipolarity k.

In the developed FerroSim program, this phenomenon is modeled by a modified Landau-Khalatnikov equation:

$$\frac{dP}{dt} = -\Gamma\left(\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 - (E + E_{int})\right), \quad (1)$$

where E_{int} simulates local fields from defects. For example, at E_{int}=2.0 V/m, the coercive field increases by 25%, which is consistent with experiments for $BaTiO_3$ with Cr^{3+} impurities [2]. The polarization asymmetry caused by the unipolarity k is modeled in FerroSim by adding the parameter k to the equation:

$$P_{obs} = P + k, \quad (2)$$

where k depends on the annealing mode. For homogeneous samples:

$$k = k_0 \cdot e^{-n\cdot\lambda}, \quad (3)$$

and for inhomogeneous samples — by a gradient change in k.

Barium titanate ($BaTiO_3$), a model ferroelectric with pronounced nonlinear properties and a typical hysteresis loop, was chosen as the object of study. The hysteresis loop of ferroelectrics such as barium titanate describes the dependence of the polarization P on the external electric field E. In an ideal crystal lattice, the loop is symmetrical with respect to the P and E axes. However, in real conditions, its shape and position depend significantly on structural defects, temperature effects, and heat treatment. The presence of internal fields E_{int} caused by defects (oxygen vacancies, impurity ions) leads to a shift of the loop along the E axis.

Results and discussions

Modeling in FerroSim revealed:

1. For homogeneous samples: decrease in k by 50% after 10 annealing cycles (λ=0.3); decrease in residual polarization Pr from 0.28 to 0.15 C/m²;
2. For inhomogeneous samples: stabilization of k after 3 cycles (Δk=0.05); preservation of loop asymmetry due to fixed impurity gradients.

The developed FerroSim application is a universal platform that combines theoretical models and practical tools for studying ferroelectrics. Its key feature is the integration of four methods - from the classical Landau-Khalatnikov approach to statistical modeling using the Monte Carlo method, which allows researchers to analyze hysteresis phenomena within a single interface. The flexibility of setting parameters such as internal fields (E_{int}), temperature (T_c) and unipolarity (k) is combined with an intuitive graphical interface developed in PyQt5 [3,4]. This allows for quick comparison of results from different methods without the need to switch between separate programs. The FerroSim interface (Figure 1) includes specialized tabs for each algorithm, a progress bar for tracking calculations, and Matplotlib-based illustrations that support customization of plot styles in real time [4].

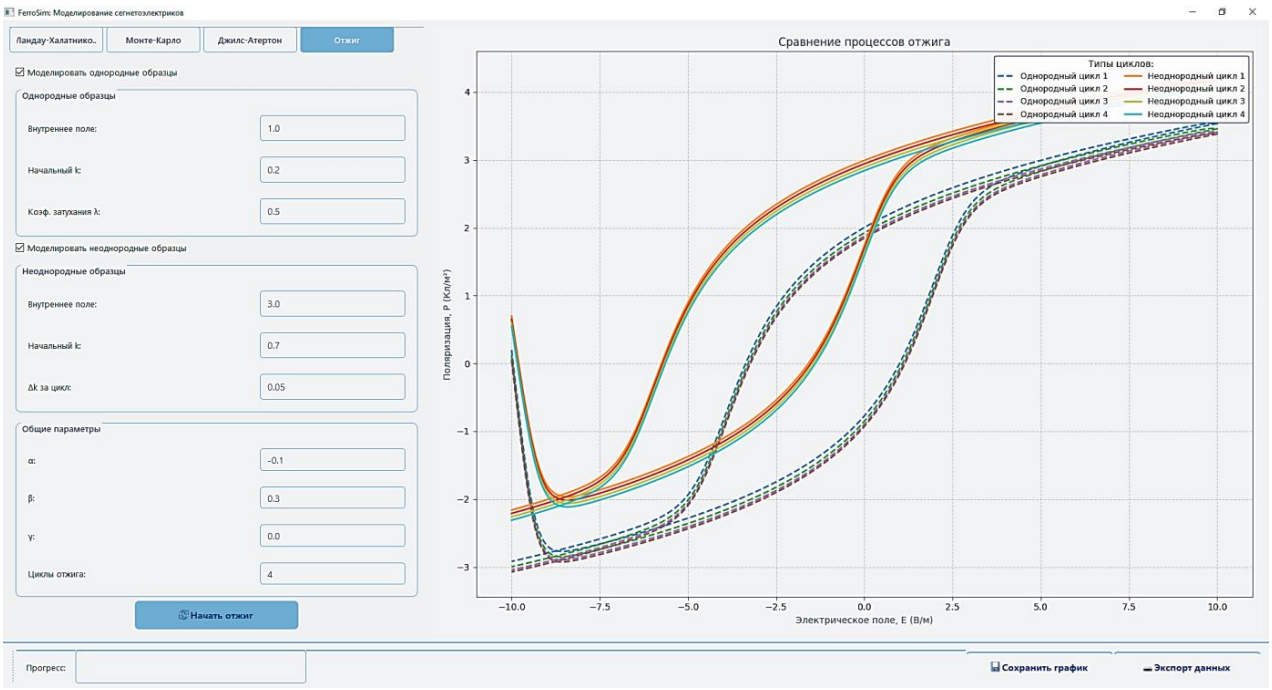


Figure 1.Interface of the FerroSim software

Thanks to the implementation of multithreading (QThread), resource-intensive calculations, such as modeling large spin lattices, are performed in the background, without blocking interaction with the program. To ensure reproducibility of results, data export functions are provided: hysteresis loops are saved in vector and raster formats (PDF, SVG, PNG) for publications, and calculated data are saved in CSV for further analysis in third-party packages. Open source code (GPLv3) and built-in examples of settings for barium titanate and other materials make FerroSim not only a calculation tool, but also a platform for training and developing new models. Data results export functions are provided: hysteresis loops are saved in vector and raster formats.

The experimentally obtained hysteresis loops for homogeneous samples had a standard form and were well approximated by the expression :

$$P = \pm P_s \mathrm{th}\left(\frac{\pm E - E_c}{2\delta}\right) \pm P_r(1-a)\ , \qquad (4)$$

where Ps is the saturation polarization; Pr is the residual polarization; Ec is the coercive field (the upper sign corresponds to the ascending branch of the loop, the lower sign to the descending branch).

It can be noted that the calculations performed showed, for example, that the difference in hysteresis loops for gradient samples with different composition configurations (x = 0–0.3 and x = 0–0.3–0) was insignificant (Figure 2). It should be especially noted that no shift in the hysteresis loops (either along the P axis or along the E axis) was detected in the materials studied.

There are various theoretical approaches to describing the features of the polarization behavior of gradient (multilayer) ferroelectric structures. In most of them, these features (in particular, the shift of the hysteresis loop along the P axis) were associated with the spatial dependence of the polarization P(z). Thus, in a series of works by J.V. Mantese and S.P. Alpay (summarized in the monograph [5]), it was shown that the magnitude of the loop shift is due to the dependence on the coordinate of the thermodynamic coefficients and taking into account the gradient term ~ (dP/dz)2 in the Landau–Ginzburg–Devonshire expansion for the free energy.

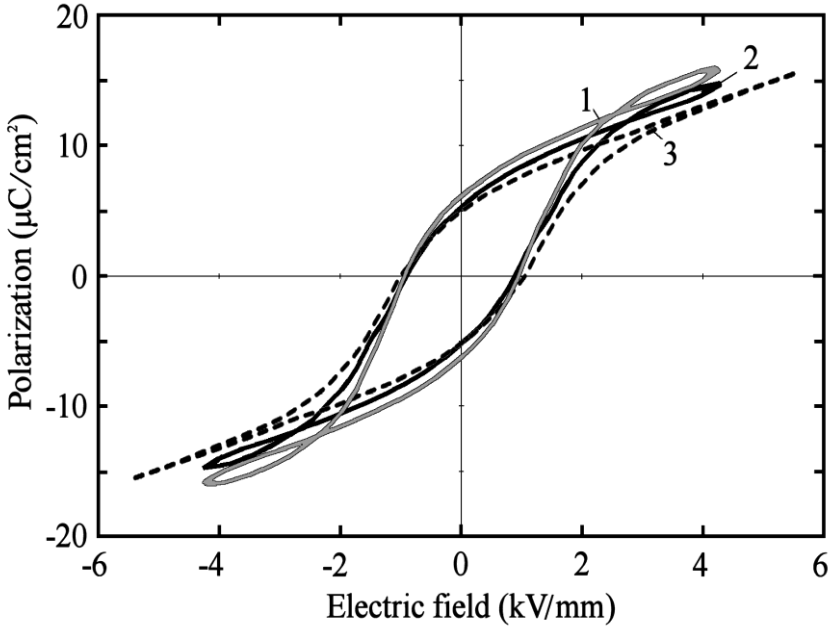


Figure 2. Hysteresis loops of gradient BST ceramic samples:
1) x = 0–0.3–0; 2) x = 0–0.3; 3) calculation loop for x = 0–0.3

In the future, it is planned to take into account the specified theoretical calculations for modeling the processes of repolarization of thin-film gradient ferroelectric materials.

Conclusion

As a result, a multifunctional software platform FerroSim was developed, integrating four methods for modeling the hysteresis of ferroelectric materials. It was found that internal fields and unipolarity significantly affect the asymmetry and shift of the hysteresis loop, and heat treatment reduces k in homogeneous samples, leading to symmetrization. The developed platform, due to the support of a multi-method approach and an open architecture, can be adapted for studying a wide class of ferroelectrics and multiferroics. FerroSim can serve as a tool for fundamental research and a platform for engineering design of materials with controlled hysteresis characteristics.

References:

[1] Z.-G. Ban [et al.] Phys. Rev. B 67 (2003) 184104.
[2] R. B. Lal [et al.] Ferroelectrics 142 (1993) 51.
[3] Manual to PyQt5. – URL: https://pythonist.ru/rukovodstvo-po-pyqt5/ (date of access: 10.03.2025).
[4] Python: NumPy and Matplotlib libraries. – URL: https://ya.zerocoder.ru/pgt-python-library-numpy-i-matplotlib/ (date of access: 10.03.2025).
[5] J.V. Mantese [et al.] Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents.Springer (2005) 175

Исследование структурного перехода в твердых растворах x($BaTiO_3$)-(1-x)($BiFeO_3$) методами из первых принципов

А. В. Баглов[1,2*], Л. С. Хорошко[1,2], Д. В. Карпинский[3]

[1]*Белорусский государственный университет, пр-т Независимости 2, 220030 г. Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013 г. Минск, Беларусь*
[3]*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *baglov@bsu.by*

Аннотация

Мультиферроики состава ABO_3 на основе ортоферрита висмута и титаната бария благодаря своим уникальным свойствам прочно удерживают интерес исследователей по всему миру. Возможность замещения атомов в A- или B-позициях позволяет управлять кристаллофизическими свойствами таких мультиферроиков. Образующиеся твердые растворы ортоферрит висмута – титанат бария характеризуются сложной фазовой диаграммой, в которой наблюдаются переходы от ромбоэдрической структуры к тетрагональной через промежуточные псевдокубические состояния. В данной работе методами численного квантово-механического моделирования исследуется переход от ромбической структуры к кубической, описываются методики построения модельных структур и проведения моделирования. Полученные результаты демонстрируют достаточное согласие с экспериментальными данными. Обсуждаются способы дальнейшего повышения точности численных экспериментов в рамках рассматриваемой системы.

Ключевые слова: титанат бария, феррит висмута, твердые растворы, моделирование.

Введение

Мультиферроики – материалы, демонстрирующие как магнитный, так и электрический порядок – длительное время привлекают внимание исследователей, работающих в области функционализации оксидов, благодаря возможности их применения в устройствах, таких как датчики, резонаторы, микроэлектромеханические системы, СВЧ-электронике [1–4]. Все больший интерес привлекают наноструктурированные композитные материалы в виде керамик на основе мультиферроиков состава ABO_3. Особенный интерес привлекают композитные системы на основе ортоферрита висмута ($BiFeO_3$) и титаната бария ($BaTiO_3$), в которых также наблюдается образование их твердых растворов.

Известно, ортоферрит висмута обладает высокими температурами как магнитного (точка Нееля – 650 К), так и сегнетоэлектрического перехода (точка Кюри – 1100 К), а титанат бария классический сегнетоэлектрик (точка Кюри – 400 К). Температуры магнитного и сегнетоэлектрического переходов можно модифицировать путем химического замещения ионов Bi или Fe в $BiFeO_3$ и Ba или Ti в $BaTiO_3$ соответственно. Так, например замена Bi на ионы редкоземельных элементов вызывает структурные переходы, увеличивая пьезоэлектрические коэффициенты и намагниченность вблизи фазовых границ. Замещение на щелочноземельные элементы изменяет параметры кристаллической структуры, вызывая переходы из ромбоэдрической в псевдокубическую или тетрагональную фазы, в зависимости от концентрации легирующей примеси и условий синтеза. Солегирование A- и B-сайтов в системе $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-y}Ti_yO_3$ сдвигает фазы от ромбоэдрической к тетрагональной через

промежуточные псевдокубические состояния. Однако, существующие структурные данные по этим системам остаются противоречивыми, при этом недавние исследования выявили немонотонную эволюцию фаз и усиление ромбоэдрических искажений, обусловленное температурой [5–7]. Ранее нами были экспериментально исследованы изменения структурных свойств в системе $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-y}Ti_yO_3$, индуцированных легированием и температурой, с упором на сосуществование и эволюцию фаз вблизи критических границ [8]. Также была продемонстрирована возможность изучения электронной структуры твердых растворов на примере ферроманганита висмута $BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ методами из первых принципов [9]. Использование квантово-механического моделирования дает возможность «микроскопического» описания эволюции кристаллофизических и кристаллохимических свойств твердых растворов ортоферрита висмута и титаната бария, что в сочетании с экспериментальными данными способствует прогрессу в материаловедении и физике конденсированного состояния в целом. Целью данной работы является оценка применимости теории функционала плотности для исследования структурного перехода в твердых растворах $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$ путем численного квантово-механического моделирования методами из первых принципов.

Модель и методика проведения исследования

Для исследования структурного перехода в твердых растворах $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$, мы используем подход, в котором создается сверхъячейка достаточного размера, чтобы дискретно изменять концентрацию исследуемых соединений. Так как основная задача состоит в определении концентрации (или соотношения) фаз $BaTiO_3$ и $BiFeO_3$, соответствующей структурному переходу из кубической фазы в ромбическую, то необходимо использовать две исходные сверхъячейки. Для упрощения задачи в первом приближении ограничимся сверхъячейками для неискаженных кубической (для $BaTiO_3$) и ромбической ($BiFeO_3$) фаз. Размер сверхъячеек определяем исходя из строения исследуемых соединений и целесообразности сокращения вычислительных затрат. Внешний вид полученных исходных сверхъячеек представлен на рисунке 1. Элементарная ячейка $BaTiO_3$ включает в себя в одну формульную единицу, в то время как ячейка $BiFeO_3$ – шесть формульных единиц. Однако в случае $BiFeO_3$ мы можем редуцировать ячейку до двух формульных единиц путем перехода из гексагонального представления к ромбоэдральному. На основании перечисленного, мы остановились на сверхъячейках размером 40 атомов, что позволяет варьировать концентрации в твердом растворе $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$ с шагом 12,5%. Учитывая, что структурный переход из кубической фазы в ромбическую в этой системе наблюдается при значении x вблизи 0,2, в данной работе мы исследовали твердые растворы для $x \leq 0,5$.

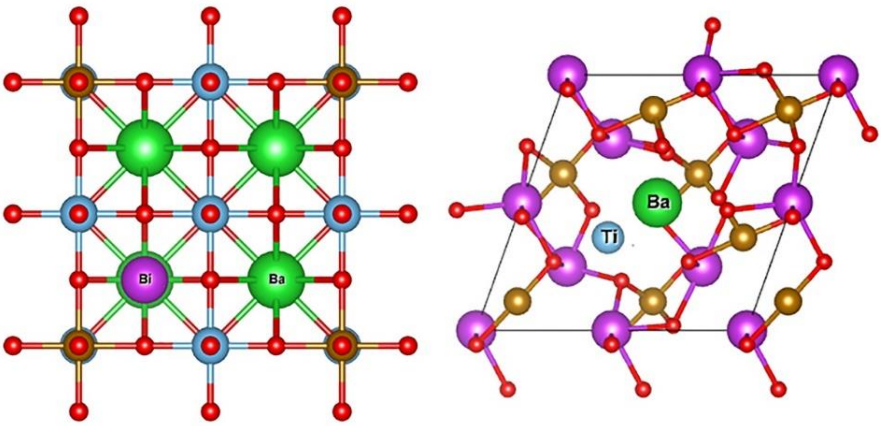


Рисунок 1. Сверхъячейки твердого раствора $0,125×(BaTiO_3)–0,875×(BiFeO_3)$: кубическая (слева); ромбическая (справа). Замещающие атомы подписаны

Исходные элементарные ячейки $BaTiO_3$ и $BiFeO_3$ строили исходя из экспериментальных данных, далее проводили их структурную релаксацию с изменяемым объемом с сохранением пространственной симметрии до тех пор, пока силы, действующие на ионы и компоненты тензора напряжений, становились менее 0,01 эВ/Å. Из полученных структур строили кубическую и ромбическую сверхъячейки размером 2×2×2 и 2×2×1 соответственно. В построенных системах проводили замещения атомов для получения нужных концентраций и, таким образом, формирования моделей твердых растворов $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$. Структурную релаксацию полученных модельных твердых растворов не проводили.

Исследование структурных и энергетических свойств проводили в пакете OpenMX, реализующего теорию функционала плотности в сочетании с теорией псевдопотенциала [10–12]. Все расчеты проводили в рамках обобщенного градиентного приближения с использованием обменно-корреляционного функционала PBE, предложенного в работе [13]. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Г-центрированной регулярной сетке k-точек размером 3×3×3 и 2×2×4 для кубической и ромбической сверхъячеек соответственно.

Результаты и обсуждение

С увеличением концентрации $BaTiO_3$ в твердом растворе $BaTiO_3–BiFeO_3$ разность полной энергии кубической и ромбической фаз системы линейно уменьшается и обращается в ноль для системы $0{,}266×(BaTiO_3)–0{,}734×(BiFeO_3)$. Полученный результат качественно и количественно согласуется с экспериментальными данными, полученными нами ранее [8].

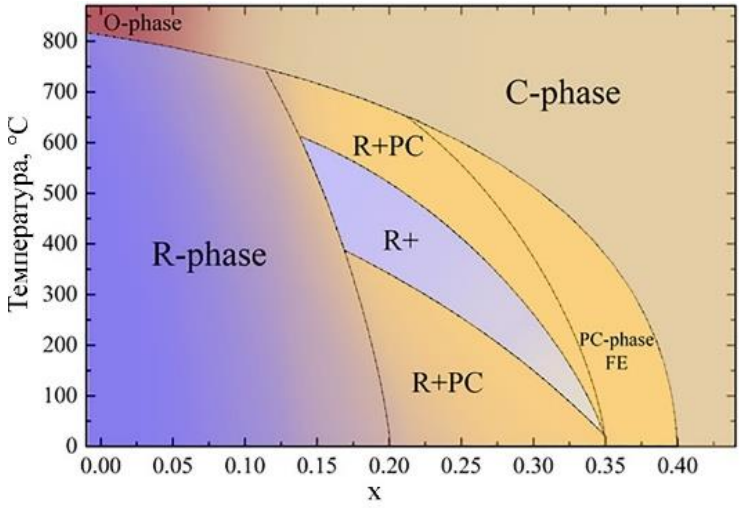


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы твердых растворов $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$ [8]

Концентрация для расчетной системы располагается почти посередине области фазовой диаграммы, соответствующей сосуществованию ромбической и псевдокубической фаз. Такой результат обусловлен, по нашему мнению, в первую очередь несовершенством методики проведения исследования. Добиться более точного и последовательного описания возможно путем проведения процедуры структурной релаксации системы твердых растворов, так как пренебрежение небольшими изменениями полной энергии в процессе исследования дискретного ряда твердых растворов может привести к кумулятивному нарастанию ошибки, что и приводит к большему отклонению результатов моделирования от экспериментальных данных. Также следует отметить, что в исследуемой системе присутствует феррит висмута – типичный сильнокоррелированный материал – описание которого в рамках теории функционала плотности представляет собой определенную проблему и требует введения специального скорректированного функционала, учитывающего сильные кулоновские корреляции в таком материале. Также следует заметить, что не смотря на значительные

достижения в области предсказания наиболее энергетически выгодных структур с использованием теории функционала плотности, вопросы выбора оптимальных функционалов, способов наложения периодических граничных условий, а также иных вычислительных аспектов все еще требуют поиска оптимальных решений.

Заключение

Солегирование титана бария ферритом висмута приводит к формированию системы твердых растворов состава $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$, обладающих сложной фазовой диаграммой. Разработана частично самосогласованная методика построения модельных структур исследуемых твердых растворов. Путем численного квантово-механического моделирования методами из первых принципов исследована система твердых растворов $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$ в области $0 \geq x \leq 0,5$ с шагом 0,125. Показано, что разность энергий между кубической и ромбической фазой линейно зависит от x, и обращается в ноль при x = 0,266, что качественно согласуется с экспериментальными данными. Предполагается, что дополнительно можно улучшить согласие расчетных и экспериментальных данных путем усовершенствования методики проведения расчетов, учитывающих изменения объема сверхъячейки и позиций атомов в ней в зависимости от состава твердого раствора. Полученные результаты могут быть полезны для дальнейшего теоретического анализа фазовой диаграммы системы твердых растворов $x(BaTiO_3)–(1-x)(BiFeO_3)$ в зависмости от температуры.

Благодарность (финансирование) Исследования частично поддержаны в рамках заданий № 2.14.3 (№ гос.регистрации 20212445) и № 2.25 (№ гос.регистрации 20240603) подпрограммы «Наноструктура» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Список использованных источников:

[1] C.N.R. Rao [и др.] Journal of Physial Chemistry Letters 3 (2012) 2237–2246.
[2] N.A. Hill. Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 6694–6709.
[3] N.A. Spaldin [и др.] Nature materials 18 (3) (2019) 203–212.
[4] K. Prashanthi [и др.] Sensors and Actuators A: Physical 166 (1) (2011) 83–87.
[5] A. Singh [и др.] Physical Review B 83 (5) (2011) 054406.
[6] A. Singh [и др.] Physical Review B 88 (2) (2013) 024113.
[7] A. Pakalniškis [и др.] Journal of Alloys and Compounds 830 (2020) 154632.
[8] D.V. Karpinsky [и др.] Nanomaterials 10 (4) (2020) 801.
[9] A.V. Baglov [и др.] Semiconductors 58 (13) (2024) 1054–1059.
[10] T. Ozaki. Physical Review B 67 (2003) 155108.
[11] T. Ozaki [и др.] Physical Review B 69 (2004) 195113.
[12] T. Ozaki [и др.] Physical Review B 72 (2005) 045121.
[13] J.P. Perdew [и др.] Physical Review Letters 77 (1996) 3865.

Перспективы применения метода динамического инструментального индентирования для определения механических свойств различных материалов

К. В. Гоголинский[1]*, К. И. Доронин[2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, ул. Орлова Роща, д. 1, 188300 г. Гатчина, Россия,
[2] ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», ул. 21-я линия В.О., д. 2, 199106, г. Санкт-Петербург, Россия

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

Аннотация

Работа описывает перспективы использования метода динамического инструментального индентирования для характеризации механических свойств различных материалов при контактно-ударном взаимодействии. При проведении экспериментальных исследований выявлена сходимость измеренных значений модуля упругости с результатами испытаний на растяжение, а также корреляция значений твердости с твердостью по Виккерсу.

Ключевые слова: динамическое индентирование, механические свойства материалов.

Введение

Значительная часть методов испытаний по определению физико-механических свойств материалов требует изготовления специальных образцов. Такие испытания чаще всего носят разрушающий характер, при котором дальнейшее исследование образца и материала не представляется возможным. В качестве условно неразрушающих хорошо известны различные методы твердометрии [1]. Широкое распространение получил, в частности, метод инструментального индентирования, предложенный Булычевым и Алехиным [2] и теоретически обоснованный Оливером и Фарром [3]. Этот метод позволяет на основе анализа процесса контактного взаимодействия определять не только пластические характеристики материала (твердость H), но и упругую составляющую этой деформации (модуль упругости E). Однако практическая реализация перечисленных методов возможна, как правило, только в лабораторных условиях для образцов небольшого размера. Решить эту проблему возможно путем использования метода динамического инструментального индентирования (ДИИ) [4] в его портативной реализации в динамических твердомерах Либа [5]. Основной потенциал данного метода заключается в применении его при исследовании механических свойств материалов технических объектов, находящихся в различных условиях эксплуатации. В настоящий момент недостаточно изучена возможность применения данного метода к различным типам материалам, так как большая часть работ посвящена характеризации металлов и сплавов. Поэтому актуальна задача проверки применимости метода ДИИ к материалам с различными механическими свойствами.

Экспериментальная часть

Для подтверждения эффективности метода ДИИ были проведены экспериментальные исследования по оценке модуля упругости и твердости трех материалов: 1) ABS-пластика; 2) чистого алюминия; 3) стали марки Ст3. Выбор этих материалов обусловлен их существенными отличиями в характере сопротивления деформации вследствие различных упруго-пластических свойств (соотношение модуля упругости к пределу текучести E/σ_y). Численные значения E/H, полученных при использовании метода ДИИ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика *E*/*H* для выбранных материалов

ABS-пластик	Сталь	Алюминий
13	81	233

В качестве референтных методов определения модуля упругости и твердости использованы испытания на растяжения и метод определения твердости по Виккерсу соответственно. Для теста на растяжение использована испытательная машина walter+bai LFM 150 kN, а для определения твердости микротвердомер ПМТ-3М. Для стали и алюминия нагрузка при определении твердости составила 100 гс, для ABS-пластика – 50 гс (количество измерений по 5 на каждом из образцов). Для испытаний методом ДИИ проведено также по 5 измерений с использованием модифицированного преобразователя Либа (тип D) [5].

Результаты и обсуждение

Графическое представление результатов приведено на рисунке 1. Оси ординат (твердости и модуля упругости) представлены в логарифмической шкале. Для сравнения результатов испытаний твердость по шкале Виккерса переведена в размерность МПа.

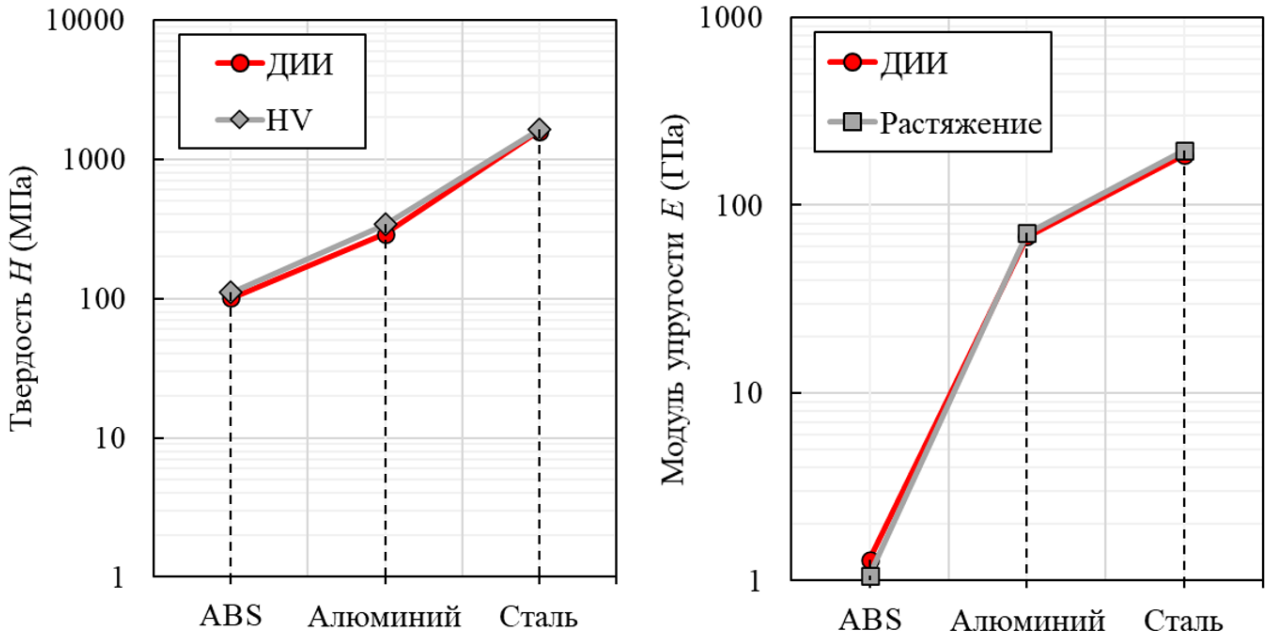


Рисунок 1. Результаты испытаний в сравнении с опорными значениями

Случайный разброс значений при использовании метода ДИИ составил для твердости менее 5%, а разброс модуля упругости менее 7% для всех образцов. Наибольшее отклонение от референтного значения модуля упругости (18%) демонстрирует ABS-пластик: испытание на растяжение – 1068 МПа, метод ДИИ – 1297±43 МПа. Для твердости же наибольшее отклонение демонстрируется на алюминии (14%): микротвердость по Виккерсу – 339±10 МПа, метод ДИИ – 292±9 МПа.

Необходимо отметить, что модуль упругости материала, определяемый при испытаниях на растяжение, является интегральной оценкой всего объема материала образца (лопатки), в то время как модуль упругости при ДИИ определяется локально. Дальнейшие работы будут направлены на расширение перечня исследуемых материалов и нахождение связей твердости с другими прочностными характеристиками, например пределами текучести и прочности.

Заключение

При использовании метода ДИИ для материалов с радикально отличающимися механическими свойствами получены численные значения модуля упругости, которые удовлетворительно сходятся с данными испытаний на растяжение. Также установлена корреляция значений твердости ДИИ со значениями, полученными при использовании метода Виккерса. Несмотря на разные типы инденторов, применяемых в данных методах, можно говорить о потенциальной возможности пересчета этих значений при расширении номенклатуры исследуемых материалов. Таким образом доказана эффективность метода ДИИ для характеризации упруго-пластических свойств разных материалов.

Список использованных источников:

[1] М.П. Марковец. Определение механических свойств металлов по твердости. Машиностроение (1979) 191 с.
[2] С.И. Булычев, В.П. Алехин. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. Машиностроение (1990) 223 с.
[3] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
[4] V.A. Rudnitskiy, V.V. Djakovich. Mater. Sci. For. 210-213, (1996) 391.
[5] A.S. Umanskii, K.V. Gogolinskii, V.A. Syasko, A.S. Golev. Inventions. 7 (2022) 29.

Спектральные особенности осцилляций Раби в однородно уширенной двухкомпонентной спиновой системе с изинговским взаимодействием

Г. А. Русецкий[1], А. В. Колесенко[2], В. М. Колесенко[1*]

[1]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2] *Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости 65, 220013 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *koles@physics.by*

Аннотация

Исследована динамика двухкомпонентной ядерной системы, состоящей из частиц со спинами 1/2 (центральной частицы и шести равноудаленных от неё), под воздействием непрерывного электромагнитного поля с учетом изинговского спин-спинового взаимодействия. Установлено, что при резонансном возбуждении центрального ядра, когда частоты остальных спинов близки к частоте электромагнитного поля, изинговское взаимодействие приводит к осцилляциям центрального спина с частотой, определяемой нерезонансным окружением. Такие осцилляции характеризуются амплитудной модуляцией с почти постоянной частотой и в их спектре наблюдаются дополнительные гармоники. В случае, когда окружение состоит из равного числа резонансно и нерезонансно возбуждаемых спинов, спектр осцилляций Раби центрального спина приобретает сложную структуру, а их огибающая осциллирует с переменной частотой.

Ключевые слова: спин-спиновое взаимодействие, двухуровневые спиновые системы, Раби осцилляции, сигнал нутации.

Введение

В настоящее время ядерные спиновые системы считаются наиболее перспективными для реализации квантовых вычислений [1,2]. Ключевой особенностью таких систем является спиновая запутанность, возникающая благодаря спин-спиновому взаимодействию [3,4]. Поскольку взаимодействие спинов может оказывать значительное влияние на динамику спиновых ансамблей, то его изучение является актуальной задачей, решение которой позволит улучшить контроль квантовых состояний и создать более эффективные квантовые устройства [5,6].

В твердых телах, таких как металлы, ферромагнетики и антиферромагнетики, взаимодействие ядер между собой и с внешним полем осуществляется через электронную подсистему [2]. Такая связь позволяет исследовать свойства электронных систем, включая топологию поверхности Ферми [2], а также управлять ядерной спиновой системой с помощью лазерного воздействия на электронные состояния. Это предоставляет возможность регулировать величину спин-спинового взаимодействия. Такое управление дает новые инструменты для анализа влияния взаимодействия спинов на осцилляции Раби и их спектральные особенности в ядерных системах. Поэтому изучение спин-спинового взаимодействия и динамики ядерных спиновых систем представляет значительный научный интерес. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых методов контроля и для манипуляции спиновыми свойствами в твердотельных материалах.

Системы со спин-спиновым взаимодействием могут изучаться с помощью классического эха Хана [2], эха Лошмидта [7-9], а также с помощью осцилляций Раби и сигнала свободной индукции [10,11]. Так в работе [11] на примере изинговского ядерного взаимодействия была

изучена динамика неоднородно уширенных ядерных подсистем в магнитных фазах манганитов при импульсном возбуждении. Результаты исследований показали, что спин-спиновое взаимодействие в таких системах приводит к возникновению многократных сигналов спинового эха и появлению дополнительных линий в спектре осцилляций Раби.

В то же время, в рассмотренных неоднородно уширенных системах происходит усреднение откликов отдельных ядер на воздействие электромагнитного поля. Это может маскировать эффекты, обусловленные спин-спиновым взаимодействием, и приводить к изменению скорости затухания осцилляций Раби [11]. Поэтому, для более детального изучения влияния спин-спинового взаимодействия на динамику спинов целесообразно рассмотреть их поведение в однородно уширенных ядерных системах. В таких системах сигналы спинового эха не наблюдаются и основным методом для их исследования являются осцилляции Раби, анализу которых и посвящена настоящая работа.

Теория

В работе [11] была рассмотрена двухкомпонентная ядерная система, состоящая из неоднородно уширенных двухуровневых подсистем с центральными частотами ω_{01} и ω_{02}, ядра которых связаны изинговским спин-спиновым взаимодействием. При этом ядра были равномерно распределены по объему образца и находились в узлах кубической решетки. В данной работе мы будем рассматривать только одну элементарную ячейку, в пределах которой магнитное поле однородно и поэтому неоднородным уширением можно пренебречь.

Выберем «центральное» ядро. Все остальные ядра ячейки влияют на это «центральное» ядро. Взаимодействиями этих ядер между собой можно пренебречь, поскольку их сила в $\left(\sqrt{2}\right)^4 = 4$ раз меньше силы взаимодействия с «центральным» ядром. В этом случае динамика спиновой системы будет описываться уравнениями из [11] с феноменологически добавленными релаксационными слагаемыми:

$$\dot{u}_1 = -\upsilon_1(\delta_1 + 3k_1W_1 + 3k_{12}W_2) - \gamma u_1,$$
$$\dot{\upsilon}_1 = -\omega_R w_1 + u_1(\delta_1 + 3k_1W_1 + 3k_{12}W_2) - \gamma\upsilon_1,$$
$$\dot{w}_1 = \omega_R\upsilon_1,$$

$$\dot{U}_1 = -V_1(\delta_1 + k_1w_1) - \gamma U_1,$$
$$\dot{V}_1 = U_1(\delta_1 + k_1w_1) - \omega_R W_1 - \gamma V_1,$$
$$\dot{W}_1 = \omega_R V_1,$$

$$\dot{U}_2 = -V_2(\delta_2 + k_{12}w_1)\ \mathrm{n}\gamma U_2,$$
$$\dot{V}_2 = U_2(\delta_2 + k_{12}w_1) - \omega_R W_2 - \gamma V_2,$$
$$\dot{W}_2 = \omega_R V_2,$$

где u_1, υ_1, w_1 — компоненты вектора намагниченности центрального ядра, $U_{1,2}$, $V_{1,2}$, $W_{1,2}$ — соответствующие компоненты окружающих ядер, $\delta_{1,2} = \omega_{01,02} - \omega$, k_i и k_{12} - константы спин-спиновой связи внутри i-й подсистемы (i=1,2) и между 1-й и 2-й подсистемами, ω_R - частота Раби, ω - несущая частота электромагнитного поля, γ - скорость поперечной релаксации.

Результаты и обсуждение

Для исследования поведения осцилляций Раби нами численно решалась система уравнений (1). На рисунке 1 показана динамика колебаний центрального ядра и их спектр. Из правой части рисунка 1 видно, что, когда все ядра, входящие в систему возбуждаются резонансно, осцилляции Раби монотонно затухают (рис.1 e)). Увеличение числа соседних ядер, возбуждаемых нерезонансно, приводит к амплитудной модуляции этого сигнала, а в его спектре появляются дополнительные гармоники.

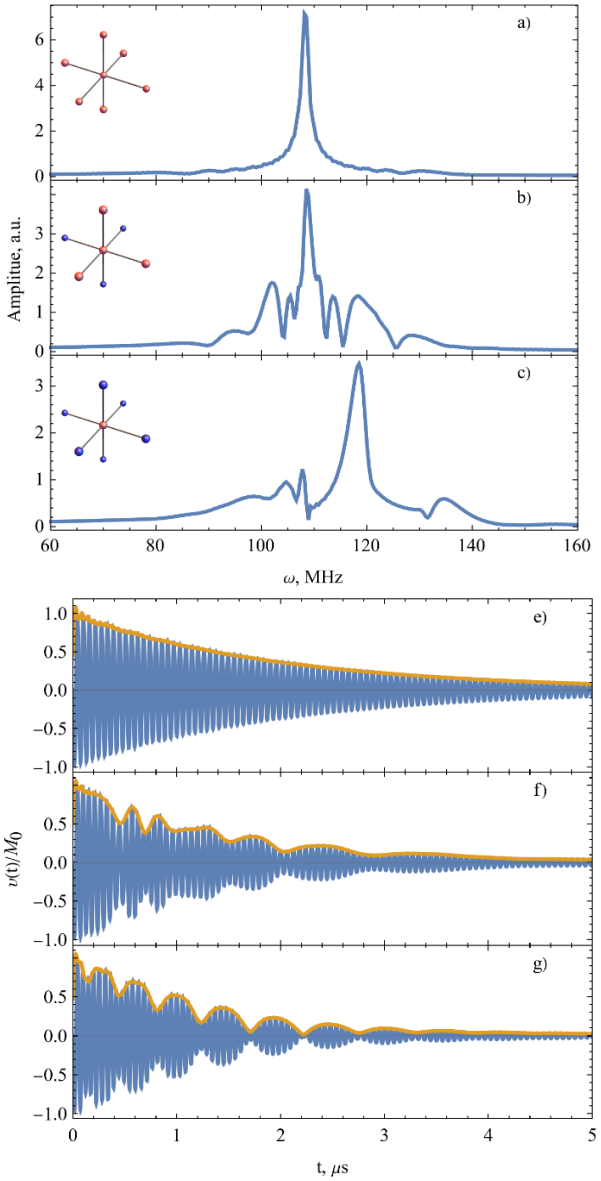


Рисунок 1. Фурье спектры a)-c) и соответствующее им поведение осцилляций Раби e) – g) для различных конфигураций двух компонент в спиновой системе. Оранжевая линия – огибающая соответствующих сигналов. Вставки на панелях a)-c) структура двухкомпонентной системы (красные шарики – резонансные полю ядра, синие – нерезонансные, линии обозначают связи посредством изинговского взаимодействия).

Рассмотрим случай, когда только «центральное» ядро возбуждается резонансно. При этом остальные ядра имеют частоты переходов, которые на величину отстройки (Δ) отличаются от частоты «центрального» ядра. Зависимость спектров колебаний центрального ядра и ядер окружения от отстройки показана на рисунке 2. При малых отстройках спектр осцилляций «центрального» ядра повторяет спектр колебаний ядер окружения, но в нем появляются дополнительные гармоники, вызванные нелинейными эффектами.

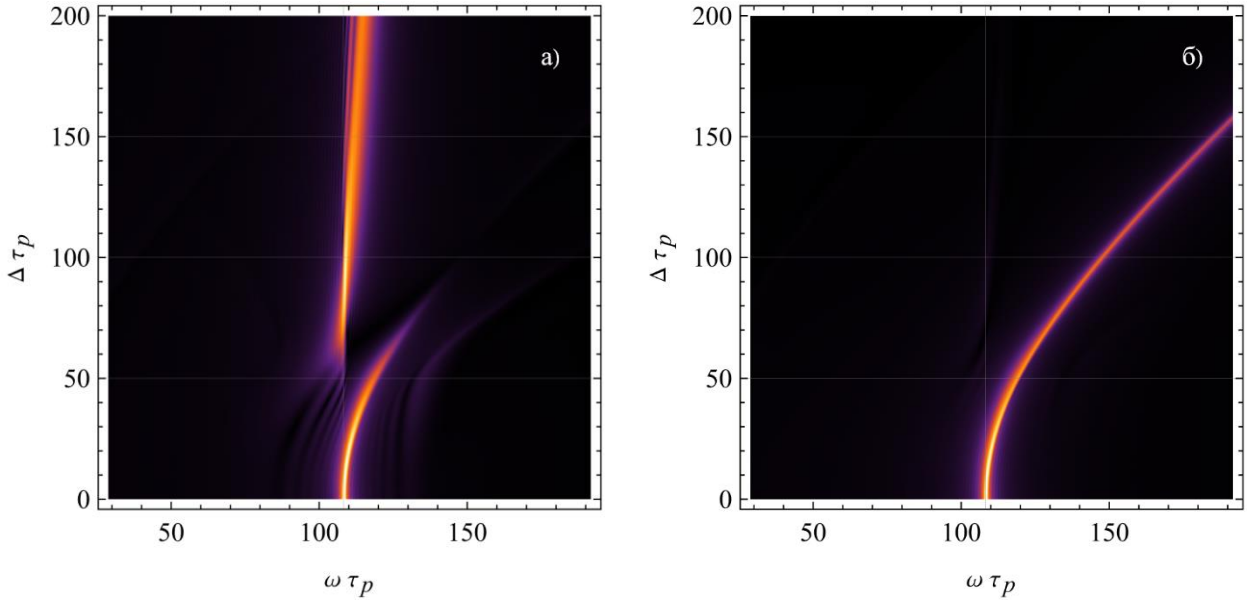


Рисунок 2. Фурье спектры центрального ядра (а) и его окружения (б), в зависимости от отстройки частоты перехода ядер окружения и от частоты резонансно возбуждаемого центрального ядра

При увеличении отстройки влияние ядер окружения на центральное ядро уменьшается и постепенно становится незначительным, в результате колебания центрального ядра происходят на резонансной частоте. Дальнейшее значительное увеличение отстройки приводит к росту частоты Раби рассматриваемого ядра.

Заключение

Исследовано поведение двухуровневой системы частицы со спином 1/2, при непрерывном воздействии резонансным электромагнитным полем. Этот “центральный” спин взаимодействует посредством изинговского взаимодействия с шестью другими спинами (окружением), часть из которых может быть возбуждена резонансно. Показано, что при малых отстройках изинговское взаимодействие вынуждает осциллировать центральный спин с частотой нерезонансного окружения, а в спектре осцилляций этого спина появляются дополнительные гармоники, вызванные нелинейным взаимодействием с окружением. Эти осцилляции имеют амплитудную модуляцию с почти постоянной частотой. В случае, когда окружение состоит в равной мере из резонансно и нерезонансно возбуждаемых спинов спектр осцилляций Раби центрального спина имеет сложную структуру, а их огибающая осциллирует на переменной частоте.

Список использованных источников:

[1] A. Goto [и др.] Nature 2 (2011) 378.
[2] A. Goto [и др.] npj Quantum Inf. 8 (2022) 99.
[3] V.M. Litvyak [и др.] Phys. Rev. B 108 (2023) 20.
[4] S.I. Doronin. Physical Review A 68 (2003) 133.
[5] A. Goto [и др.] Physical Review A 67 (2003) 97.
[6] L.M.K. Vandersypen [и др.] Physical Review Letters 76 (2005) 1037.
[7] P.R. Zangara [и др.] Phys. Rev. A 91 (2015) 42112.
[8] P.R. Zangara [и др.] Philosophical transactions. Series A 374 (2016).
[9] P.R. Zangara [и др.] Phys. Scr. 92 (2017) 33001.
[10] К.М. Салихов. ЖЭТФ 162 (2022) 630.
[11] G.A. Rusetsky [и др.] Phys. Rev. B 104 (2021) 216.

Модифицированные с учетом эффекта Блоха - Зигерта уравнения Блоха для описания сверхизлучения в оптически плотных средах

В. М. Колесенко[1*], А. В. Колесенко[2], Г. А. Русецкий[1]

[1]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013 г. Минск, Беларусь*

*e-mail: *koles@physics.by*

Аннотация

Численное решение полной системы уравнений Максвелла–Блоха («точное» моделирование) показало, что учет эффекта Блоха–Зигерта приводит к существенному изменению временной локализации сигнала сверхизлучения по сравнению с результатами на основе уже известных модифицированных уравнений Блоха в приближении вращающейся волны. Получены уравнения, аналогичные модифицированным уравнениям Блоха, но учитывающие эффект Блоха-Зигерта. Результаты расчётов по этим уравнениям демонстрируют высокую согласованность с данными «точного» моделирования.

Ключевые слова: оптически плотные среды, двухуровневые системы, ультракороткий импульс, сверхизлучение.

Введение

В настоящее время сверхизлучение широко применяется в исследованиях различных физических систем, включая плотные газы, молекулярные агрегаты, коллоидные нанокристаллы, дефекты и квантовые точки в твердотельных материалах [1-3]. Данное явление обладает значительным потенциалом для практических применений, таких как создание лазеров со значительно уменьшенной шириной линии, запутанных многофотонных квантовых источников света, квантовой памяти, спиновых магнетрометров и мазеров, работающих при комнатной температуре. Поэтому представляет значительный интерес детальное описание сверхизлучения [4,5]. Так в работах [6,7] было теоретически описано сверхизлучение, возникающее в тонких (толщина среды много меньше длины волны возбуждающего импульса) резонансных средах под действием импульса в форме гиперболического секанса, и получены модифицированные уравнения Блоха с дополнительными членами, пропорциональными скорости сверхизлучения.

Особый интерес представляет сверхизлучение в оптически плотных средах, характеризующихся высокой концентрацией или большим дипольным моментом активных центров [8,9]. Благодаря этим особенностям взаимодействие электромагнитного поля с оптически плотными материалами происходит более эффективно, что приводит к увеличению скорости сверхизлучения. Однако в таких материалах необходимо учитывать локальные поля, связанные с диполь-дипольным взаимодействием активных центров [8,9]. Это взаимодействие приводит к динамическому сдвигу частоты поглощения, так называемому сдвигу Лоренца. Более того, в стационарном режиме эффект Лоренца является причиной особой оптической бистабильности, которая проявляется на временах, превышающих время сверхизлучения, но меньших, чем время релаксации [7].

Минимизировать влияние эффектов локального поля на сигнал сверхизлучения можно, применяя для возбуждения плотной резонансной среды достаточно короткие импульсы. Во время действия таких импульсов частота Раби значительно превышает сдвиг частоты

Лоренца и поэтому последним можно пренебречь. После действия импульса, когда амплитуда поля становится пренебрежимо малой, анализ выражений, полученных в [7], показывает, что локальное поле не влияет на поведение разности населённостей уровней и на огибающую сигнала поляризации. Поэтому, для рассматриваемых в рамках данной работы задач, эффект локального поля можно не учитывать.

В то же время короткие импульсы должны обладать достаточной интенсивностью для инвертирования населенности рассматриваемых объектов и наблюдения эффекта сверхизлучения. Это приводит к тому, что частота Раби может стать сравнимой с частотой резонансного перехода. В этом случае требуется учет эффекта Блоха-Зигерта, вызывающего сдвиг резонансной частоты в возбуждаемой системе. В данной работе мы анализируем влияние этого эффекта на сигнал сверхизлучения, генерируемый тонким слоем плотной двухуровневой среды в результате резонансного воздействия на нее мощного короткого импульса в форме гиперболического секанса, длительность которого много меньше времен фазовой и энергетической релаксаций.

Теория

Пусть линейно поляризованный ультракороткий импульс электромагнитного поля в форме гиперболического секанса по нормали падает на тонкую резонансную двухуровневую среду. Импульс при прохождении через среду резонансно возбуждает активные центры, которыми могут быть, например, квантовые точки или ямы. Энергия, поглощенная активными центрами, переизлучается, образуя электромагнитную волну. Эта волна распространяется, как в прямом, так и в обратном направлении по отношению к направлению распространения падающего импульса. Та часть переизлученного поля, которая распространяется в прямом направлении, интерферирует с полем возбуждающего импульса, формируя проходящий сигнал. Поле, переизлученное в противоположном направлении, является отраженным сигналом. В нашей работе мы не учитываем релаксационные процессы. Поэтому, если образец возбуждался импульсом с площадью не кратной π, то после его действия должны наблюдаться незатухающие колебания, связанные с осцилляциями поляризации в образце. Так должно происходить, если активные центры никак не взаимодействуют друг с другом. Если же взаимодействие есть, то, как показано, например, в работе [6] может наблюдаться сигнал сверхизлучения (рисунок 1).

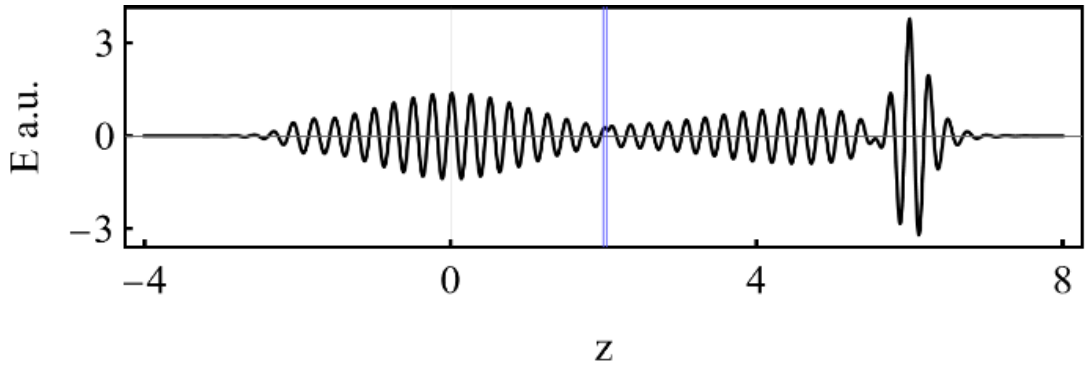


Рисунок 1. Сигнал отражения и прохождения при падении ультракороткого импульса на тонкую среду: $\Delta_l = 252$ нм, $d = 50D/\sqrt{2}$, $\theta = \pi$ (где θ - площадь импульса).

Для изучения влияния сдвига Блоха-Зигерта на эффект сверхизлучения мы будем следовать методике, описанной в работе [6] с тем отличием, что для получения модифицированных оптических уравнений Блоха не будем использовать приближение вращающейся волны. Тогда, модифицированные уравнения с учетом сдвига Блоха – Зигерта будут иметь вид:

$$\dot{R} = -i(\omega - \omega_0)R - inE(1 + e^{-2i\omega t}) - \gamma_R n(R - R^* e^{-2i\omega t}), \quad (1)$$

$$\dot{n} = (i/2)E(R^*(1 + e^{-2i\omega t}) - R(1 + e^{2i\omega t})) + \gamma_R(|R|^2 - (1/2)(R^{*2}e^{-2i\omega t} + R^2 e^{2i\omega t})), \quad (2)$$

где R - огибающая поляризации, n - разность населенностей уровней, E - частота Раби, ω_0 - центральная частота спектроскопического перехода, ω - несущая частота импульса, $\gamma_R = \frac{2\pi\omega N d^2 \Delta l}{\hbar c}$ – скорость сверхизлучения, N – концентрация активных центров, d – дипольный момент перехода, Δl - толщина среды, c - скорость света.

Уравнения (1,2) отличаются от полученных в работе [6] слагаемыми, содержащими экспоненциальные функции, которые учитывают эффект Блоха-Зигерта. Перекрестные члены, пропорциональные как γ_R, так и экспоненциальным функциям, связаны с двумя явлениями: сверхизлучением и эффектом Блоха–Зигерта.

Результаты численных расчетов представлены на рисунке 2. Они показывают, что сигнал сверхизлучения, вычисленный с использованием уравнений (1,2), лучше согласуется с численным решением уравнений Максвелла-Блоха, чем решения из [6], не учитывающие эффект Блоха - Зигерта.

Для дальнейшего анализа решим систему уравнений (1,2), после действия на двухуровневую систему прямоугольного импульса. Поскольку перекрестные члены пропорциональны с одной стороны γ_R, где $\gamma_R << E$, а с другой стороны экспоненциальной функции, то можно пренебречь этими членами, поскольку они вносят незначительный вклад в уравнения. Тогда, временная зависимость разности населенностей после действия прямоугольного импульса длительностью τ_p будет следующая:

$$n(t) = \frac{\tanh(\gamma_R t) + n(\tau_p)}{n(\tau_p)\tanh(\gamma_R t) + 1}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что на интервале свободной эволюции эффект Блоха-Зигерта оказывает влияние на поведение разности населенностей только через её значение в конце действия импульса. Учитывая, что максимум сверхизлучения наблюдается, когда разность населенностей уровней системы равна нулю (рисунок 1), получим момент формирования этого сигнала:

$$t_m = -\operatorname{arctanh}(n(\tau_p))/\gamma_R. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что эффект Блоха-Зигерта, вызывая незначительные изменения $n(\tau_p)$, приводит к существенным изменениям момента формирования сигнала сверхизлучения, особенно когда система под действием возбуждающего импульса переходит в состояние близкое к инверсному (рисунок 2). Более того, положение максимума сверхизлучения будет зависеть от амплитуды поля, поскольку сдвиг Блоха-Зигерта пропорционален квадрату этой величины.

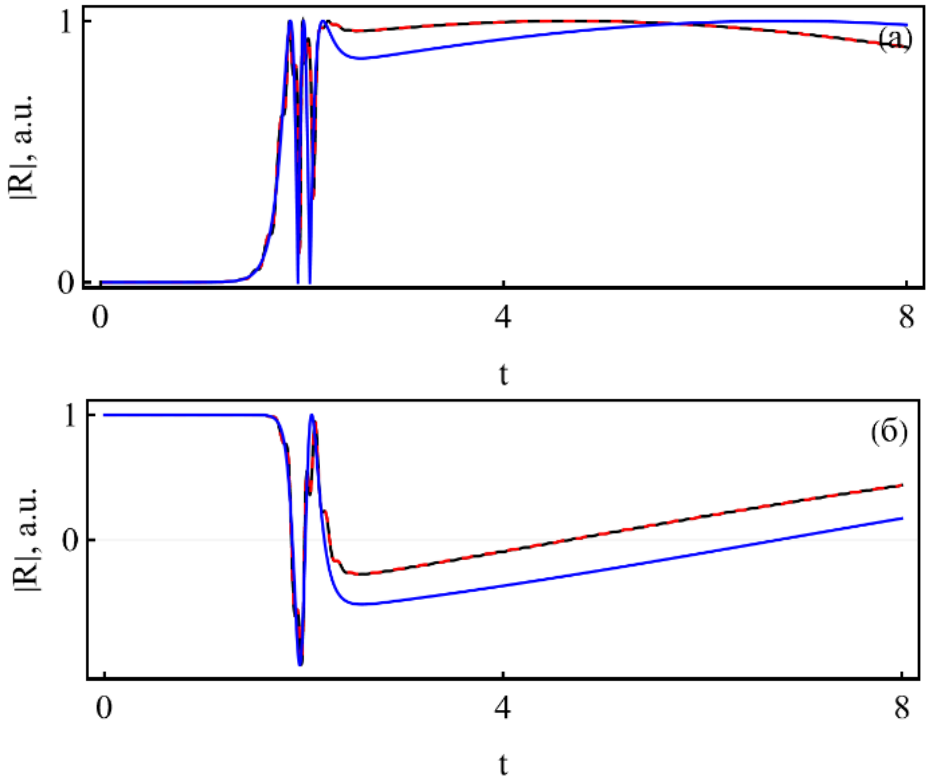


Рисунок 2. Огибающая поляризации (a) и населенность (b), рассчитанные на основе совместного решения уравнений Максвелла-Блоха (черная линия), а также модифицированных уравнений Блоха с учетом эффекта Блоха-Зигерта (красная пунктирная линия) и без учета этого эффекта (синяя линия): $\theta = 2.7\pi$, $\lambda = 760$ нм, $\Delta l = 21$ нм, $\tau_p = 2.5$ фс, $N = 10^{19}$ cm^{-3}, $d = 36.7$ Д

Заключение

В настоящей работе получены модифицированные уравнения Блоха, которые описывают сигнал сверхизлучения в оптически плотных средах после воздействия ультрокороткого лазерного импульса с учётом эффекта Блоха-Зигерта. Показано, что сигнал сверхизлучения, вычисленный с использованием этих уравнений, хорошо согласуется с результатами численного моделирования, основанного на совместном решении уравнений Максвелла-Блоха. Продемонстрировано, что во время действия импульса эффект Блоха – Зигерта оказывает существенное влияние на положение сигнала сверхизлучения.

Список использованных источников:

[1] A. Angerer [и др.] Nature Physics 14 (2018) 1168.
[2] G. Rainò [и др.] Nature 563 (2018) 671.
[3] H. Kraus [и др.] Nature Physics 10 (2014) 157.
[4] A. V. Pakhomov [и др.] JETP Letters 116 (2022) 149.
[5] Y.Y. Chen [и др.] Opt. Expr. 23 (2015) 17046.
[6] M. G. Benedict [и др.] Physical Review A 38 (1988) 2854.
[7] M. G. Benedict [и др.] Physical Review A 43 (1991) 3845.
[8] E. V. Timoshchenko. Вестник МГУ 55 (2020) 73.
[9] G.A. Rusetsky [и др.] Uch. Zap. Kaz. Univ. Seriya Fiz.-Mat. Nauki. 52 (2010) 150.

Электрон-фононные и спин-фононные взаимодействия в мультиферроиках при фазовых переходах

Д. В. Кузенко*

ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», ул. Бакинских Комиссаров, д. 17а, 283049 г. Донецк, Россия

* e-mail: *danil.kuzenko.84@yandex.ru*

Аннотация

Из температурной зависимости скачка теплоемкости в окрестности антиферромагнитного фазового перехода в гексагональных манганитах-мультиферроиках редкоземельных металлов $YMnO_3$, $LuMnO_3$, $HoMnO_3$, $ErMnO_3$, $TmMnO_3$ определены параметры активационных процессов: энергии активации U и энтальпии ΔH. Проведенный анализ основан на представлении экспериментально определенной теплоемкости в виде суммы вкладов теплоемкостей модели Дебая, фононного ангармонизма и фазового перехода. Теплоемкость фазового перехода считается активационным процессом с энергией активаци U, согласно экспоненциальной зависимости $\Delta C_p(T) = C_0 \cdot \exp(\pm U/kT)$. Найденые значения энтальпии ΔH коррелируют с энергией электрон-фононного и спин-фононного взаимодействий, которые начинают проявляться при критической температуре $T_{crit.}$ ($T_{crit.} < T_N$) и испытывают возбуждения при антиферромагнитном фазовом переходе в точке Нееля T_N.

Ключевые слова: мультиферроики, теплоемкость, энергия активации, энтальпия, фазовый переход.

Введение

В функциональных материалах, обладающих сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, критически важными для сильной магнитоэлектрической взаимосвязи являются электрон-фононные и спин-фононные взаимодействия. Наличие таких взаимодействий приводит к тому, что скачки спонтанной поляризации и намагниченности, вызванные изменением температуры при фазовом переходе приводят к возбуждению фононной подсистемы и изменению плотности фононных состояний (PDOS). Экспериментальными методами изучения этого явления являются: спектроскопия комбинационного рассеяния [1], метод неупругого рассеяния нейтронов [2] и измерение теплоемкости образца при различных температурах [3].

С целью установления особенностей поведения электрон-фононных и спин-фононных взаимодействий в мультиферроиках в окрестности фазового перехода предлагается использовать экспериментальные данные калориметрических измерений.

Экспериментальная часть

В работе проведен анализ температурных зависимостей теплоемкости в окрестности антиферромагнитного фазового перехода в монокристаллических гексагональных манганитах-мультиферроиках редкоземельных металлов $RMnO_3$ (R = Y, Lu, Ho, Er, Tm), полученных авторами статьи [4]. Проведенный нами анализ основан на представлении экспериментально определенной теплоемкости C_p в виде суммы вкладов теплоемкостей модели Дебая C_D, фононного ангармонизма $C_{ann.}$ и фазового перехода $C_{f.t.}$:

$$C_p(T) = C_D(T) + C_{ann.}(T) + C_{f.t.}. \quad (1)$$

Для нахождения скачка теплоемкости ΔC_p, обусловленного антиферромагнитным фазовым переходом, экспериментальная зависимость $C_p(T)$, за ислючением участка в окрестности фазового перехода, аппроксимирована полиномом:

$$C_p^{approx.}(T) = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d, \quad (2)$$

где a, b, c, d – коэффициенты, T – температура. А скачок теплоемкости определен как:

$$\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_p^{approx.}(T). \quad (3)$$

В нашей модели теплоемкость фазового перехода считается активационным процессом с энергией активаци U, согласно экспоненциальной зависимости:

$$\Delta C_p(T) = C_0 \cdot \exp\left(\pm\frac{U}{k \cdot T}\right) \quad (4)$$

где C_0·– коэффициент. Знак «–» соответствует активационному процессу в антиферромагнитной фазе, а знак «+» активационному процессу в парамагнитной фазе.

Энтальпия активационных процессов на выделенных температурных интервалах определялась по стандартной формуле:

$$\Delta H = \int \Delta C_p(T) dT. \quad (5)$$

Результаты и обсуждение

В результате исследования установлено, что в окрестности антиферромагнитного фазового перехода можно выделить два активационных процесса в антиферромагнитной фазе и один в парамагнитной фазе (рисунок 1). Первые два процесса разделяются критической температурой $T_{crit.}$, а третий – температурой Нееля T_N ($T_{crit.} < T_N$). Из анализа зависимостей $\Delta C_p(T)$ для магнетика-мультиферроика RMnO$_3$ (R = Y, Lu, Ho, Er, Tm) получены значения коэффициентов C_0 и энергий активации U, а также энтальпии ΔH отмеченных активационных процессов (Таблица 1). Для всех образцов энергии активации на соответствующих выделенных участках имеют достаточно близкие значения.

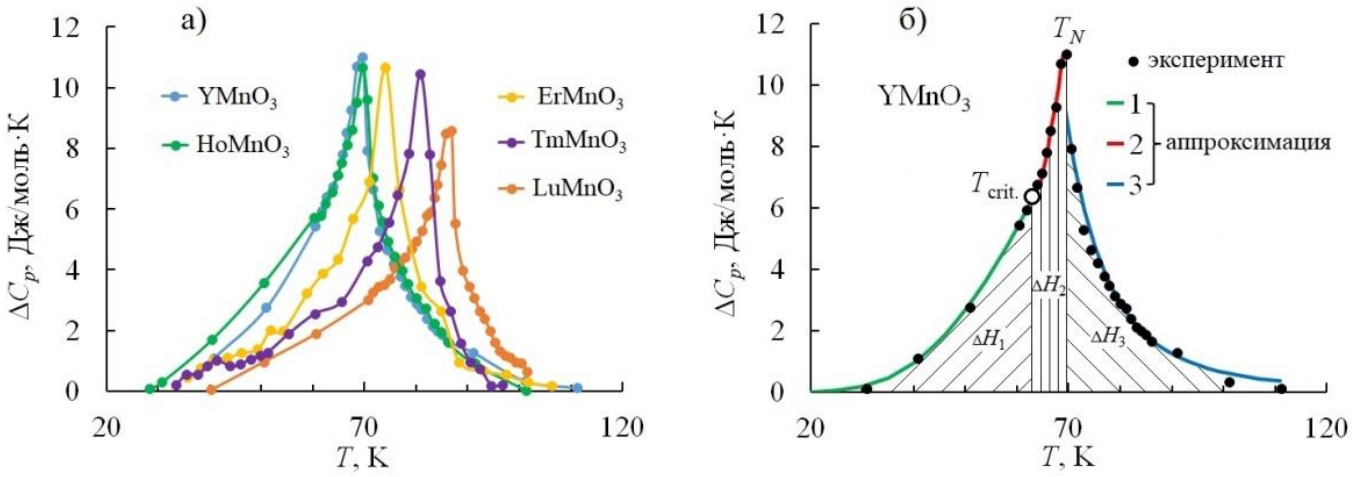


Рисунок 1. Температурная зависимость скачка теплоемкости в окрестности температуры Нееля для монокристаллов RMnO$_3$ (R = Y, Lu, Ho, Er, Tm) (а) и участки активационных процессов для YMnO$_3$ (б)

Таблица 1. Значения параметров экспоненциальной зависимости $\Delta C_p(T)$ и энтальпии ΔH

Образец	U, эВ			C_0, Дж/моль·К			ΔH, Дж/моль		
	U_1	U_2	U_3	C_{01}	C_{02}	C_{03}	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3
$YMnO_3$	0,018	0,042	0,052	$1{,}707\cdot10^{2}$	$1{,}359\cdot10^{4}$	$1{,}571\cdot10^{-3}$	72	62	74
$LuMnO_3$	0,021	0,061	0,122	$9{,}388\cdot10^{1}$	$3{,}299\cdot10^{4}$	$5{,}552\cdot10^{-7}$	87	44	33
$HoMnO_3$	0,013	0,028	0,053	$6{,}405\cdot10^{1}$	$1{,}093\cdot10^{3}$	$1{,}353\cdot10^{-3}$	93	61	75
$ErMnO_3$	0,015	0,043	0,065	$5{,}526\cdot10^{1}$	$8{,}941\cdot10^{3}$	$3{,}526\cdot10^{-4}$	60	59	73
$TmMnO_3$	0,018	0,054	0,161	$8{,}497\cdot10^{1}$	$2{,}341\cdot10^{4}$	$1{,}039\cdot10^{-9}$	85	49	40

Механизмы процессов на выделенных участках имеют различную физическую природу. Так, на первом участке это обусловлено активацией спиновых волн, с дисперсией в диапазоне энергий 5–15 мэВ (из данных по непругому рассеянию нейтронов для $YMnO_3$ [5]), что близко к определенным нами значениям энергии активации 13–21 мэВ. На втором – спиновым взаимодействием с возникновением антиферромагнитного упорядочения с энергиями 28–61 мэВ. Рост теплоемкости на этих температурных интервалах вызван увеличением дополнительных степеней свободы подсистем магнетика. На третьем участке происходит снижение теплоемкости, что связано с релаксационными процессами в парамагнитном состоянии с энергиями 52–161 мэВ (по нашим данным).

Выделение трех указанных активационных процессов на зависимости $\Delta C_p(T)$ позволило также определить значения энтальнии ΔH на каждом участке. Предположительно, найденные значения ΔH коррелируют с энергией электрон-фононного и спин-фононного взаимодействий, которые испытывают возбуждения при антиферромагнитном фазовом переходе в точке Нееля T_N. Такие взаимодействия начинают проявляться при критической температуре $T_{crit.}$ ($T_{crit.} < T_N$). При этом существует вероятность влияния кооперативного эффекта Яна-Теллера на появление антиферромагнитного упорядочения при температуре T_N.

Заключение

В результате калориметрических исследований манганитов-мультиферроиков $YMnO_3$, $LuMnO_3$, $HoMnO_3$, $ErMnO_3$, $TmMnO_3$ вблизи температуры Нееля T_N антиферромагнитного фазового перехода установлено наличие критической температуры $T_{crit.}$ ($T_{crit.} < T_N$), в которой происходит смена активационного процесса, предшествующего фазовому переходу в T_N. Такие процессы обусловленны активацией спиновых волн и спиновыми взаимодействиями и связываются с возбуждением электрон-фононных и спин-фононных взаимодействий, которые сопровождаются ростом теплоемкости системы в результате появления дополнительных степеней свободы магнитных, электронных и фононных подсистем. При этом активационный процесс выше T_N связывается с релаксационными процессами.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России «Активационные механизмы фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах» (№ 123121500051-7).

Список использованных источников:

[1] H. Fukumura [et al.] J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 064218.
[2] А. В. Белушкин Кристаллография 67(1) (2022) 41–56.
[3] И. М. Лифшиц ЖЭТФ 26(5) (1954) 551–556.
[4] C. Fan [et al.] J. Cryst. Growth 388 (2014) 54–60.
[5] M. K. Gupta [et al.] J. Mater. Chem. C 3 (2015) 11717–11728.

Критические температуры и фононные спектры структур 3D сверхпроводник – 2D кристалл

В. Н. Кушнир[1,2]*, С. Л. Прищепа[2]

[1]*Белорусский государственный университет, Беларусь, 220030, Минск, проспект Независимости, 4*
[2] *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Минск, улица П. Бровки, 6*

* e-mail: *vnkushnir@gmail.com*

Аннотация

В работе дано объяснение эффекта стимуляции сверхпроводимости в тонкой пленке сверхпроводника (ниобия), контактирующей с двулистным твистированным графеном. Трактовка эффекта основана на факте сильного перекрытия частотного спектра сверхпроводника и спектра акустических колебаний графена в направлении, ортогональном поверхности 2D кристаллической решетки, и на факте слабости взаимодействия атомов кристаллических решеток ниобия и графена. Второй фактор приводит к явлению смягчения фононного спектра ниобия, что влечет за собой увеличение эффективной константы электрон-фононного взаимодействия, и, как следствие, к возрастанию критической температуры сверхпроводника. Перекрытие фононных спектров кристаллических решеток приводит, с учетом слабого их взаимодействия, к «сгущению» фононного спектра ниобия, откуда следует также увеличение критической температуры.

Ключевые слова: Сверхпроводимость, ниобий, графен, динамическая матрица.

Введение

В настоящее время достигнута технологическая возможность изготавливать пленки, сохраняющие сверхпроводящее состояние при наноразмерных толщинах. Однако осталась нерешенной проблема стабильности критической температуры пленки при вариациях ее толщины [1]. В работе [2] был описан обнаруженный экспериментальный эффект стабилизации критической температуры тонкой пленки Nb, покрытой 2-листным графеном (2G) (столь выраженный эффект наблюдался, по всей видимости, впервые [1]). В [2] было дано и объяснение эффекта на качественном уровне. А именно, воздействие графена на пленку Nb сводится в рассматриваемом случае к модификации ее фононного спектра за счет акустических фононов 2D кристаллической решетки, распространяющихся в ортогональном плоскости решетки направлении («ортогональные моды», в литературе – «дыхательные» моды). Поскольку критическая температура, T_c, сверхпроводника с промежуточными значениями константы электрон-фононной связи определяется функцией Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ [3], вариации фононной спектральной плотности $F(\omega)$ могут отразиться вариациями δT_c. Далее, существенными факторами в этом объяснении является, во-первых, сильное перекрытие фононного спектра Nb и указанной ветви спектра графена, и, во-вторых, слабость взаимодействия 3D и 2D кристаллических решеток. Второй фактор приводит к “смягчению” фононного спектра сверхпроводника, способствуя увеличению критической температуры. В данной работе это объяснение развивается и детализируется. При этом здесь мы опускаем все математические выкладки.

Результаты и обсуждение

1. Прежде всего, укажем на роль «твистированности» 2-листного графена в структуре Nb/G. Благодаря этому факту, элементарная ячейка 2G содержит несколько десятков атомов (76), что и влечет за собой широкий спектр ортогональных мод. В результате динамическая матрица структуры Nb/G увеличивает свою размерность достаточно заметно, а это, очевидно, может заметно увеличить число собственных частот колебаний, распространяющихся в Nb. Перекрытие частотных интервалов Nb и 2G влечет за собой эффект “сгущения частот”, при этом, более существенный, чем эффект добавления двух атомарных слоев Nb вместо 2G.

2. Между тем, более нетривиален фактор малости константы упругой связи атомов Nb и атомов углерода в графене [2]. Именно этот фактор и приводит к смягчению фононного спектра Nb. На самом деле, это, фактически, было установлено в ранних работах И.М. Лифшица и сотр. по теоретическому исследованию влияния поверхностных дефектов на фононный спектр (см. обзор [4]). Здесь мы проиллюстрируем этот факт на элементарном примере классической упругой цепочки из 10 атомов с взаимодействием между ближайшими соседями, упруго связанной с еще двумя такими же атомами. На рисунке 1 приведены графики зависимости собственных частот от волнового числа для трех значений константы связи, α, между длинным и коротким звеньями (величина α измеряется величиной жесткости k основной цепочки, а ω_0 – собственная частота осциллятора).

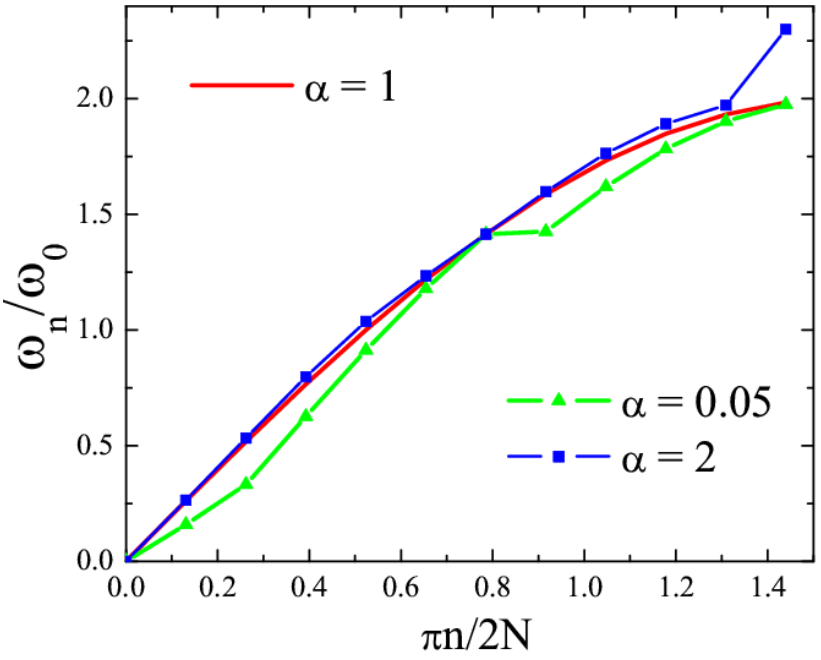


Рисунок 1. Частотный спектр упругой цепочки из 10 атомов, упруго связанной с коротким звеном из двух атомов, для трех значений константы связи α.

Рисунок 1 демонстрирует, помимо эффекта снижения фононных частот в Nb за счет графенового покрытия, еще и «теорему об отделении собственных значений» в случае сильной связи (см. голубую линию).

Прямым следствием уменьшения фононных частот (с возможностью появления кратных собственных значений) является увеличение эффективной константы электрон-фононного взаимодействия λ, что видно из формулы, записанной для Nb [3].

$$\lambda = 2\alpha^2 \int_0^\infty \frac{F(\omega)}{\omega} d\omega$$

Увеличение плотности числа состояний при малых частотах, очевидно увеличивает значение интеграла. Это, в свою очередь, увеличивает критическую температуру, монотонно возрастающую с увеличением λ [3].

3. Наконец, обратим внимание на соотношение масс атомов 3D сверхпроводящей пленки (M) и атомов 2D-покрытия (m). Записав динамические уравнения структуры, сразу получим известный результат о соотношении амплитуд колебаний – большие амплитуды колебаний графена при малых возмущениях со стороны ниобия обеспечивают устойчивость процесса «фононной накачки» сверхпроводящей пленки. Между тем, по этой же причине, как показывает расчет, эффект смягчения спектра нивелируется на максимальных частотах. Однако существование распространяющихся в ниобий низкочастотных колебаний и слабая связь двух структур (Nb и 2G) вполне достаточны для результирующего увеличения критической температуры.

Заключение

Таким образом, в данной работе мы дали обоснование эффекта увеличения критической температуры Nb за счет графенового покрытия. Ключевую роль в этом обосновании играют два фактора: множественнность фононных мод графена, распространяющихся в ниобий, и как ни странно, слабая связь атомов 3D и 2D кристаллических решеток.

Список использованных источников:

[1] S. L. Prischepa [и др.] J. Phys.: Condens. Matter. 35 (2023) 313003.
[2] S. L. Prischepa [и др.] Supercond. Sci. Technol. 34 (2023) 115021.
[3] W. L. McMillan. Phys. Rev. 167 (1968) 331 – 344.
[4] I. M. Lifshitz. Advances in Physics 13 (1964) 483 – 536.

Влияние упругой деформации на перемещение ионов фтора в кристаллах LaF_3

Ф. Р. Ахмеджанов, С. З. Мирзаев, В. Н. Авдиевич, Г. С. Нуждов*

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова АН РУз, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125 г. Ташкент, Узбекистан

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

Аннотация

В настоящей работе путем моделирования изучено влияние упругой деформации на перемещение ионов фтора в суперионном кристалле трифторида лантана, находящегося в диэлектрической фазе. Показано, что концентрация ионов фтора, находящихся в междоузельных позициях, сильно увеличивается в области растяжения и слабо уменьшается в области сжатия. В результате в зонах растяжения и сжатия, чередующихся с интервалом, равным полудлине акустической волны, ионная проводимость может различаться на два порядка, образуя локальные области суперионной фазы.

Ключевые слова: суперионные кристаллы, деформация, фазовый переход.

Введение

Кристаллы типа тисонита, к которым относятся кристаллы трифторида лантана (LaF_3) представляют собой группу суперионных материалов, в которых фазовое превращение из диэлектрического состояния в суперионное связано с температурным разупорядочением одной из кристаллических подрешеток [1-6]. В суперионной фазе эти кристаллы обладают ионной проводимостью, которая на 5–7 порядков выше, чем у обычных ионных кристаллов и находится в пределах от 10^{-3} до 10^{0} $Ом^{-1}{\cdot}м^{-1}$ [1, 6].

Ионы фтора в кристаллической решетке LaF_3 принято делить на три типа структурно неэквивалентных ионов, обозначаемых соответственно: F_1, F_2 и F_3, с соотношением по количеству ионов как 12:4:2 [1, 7]. Разупорядочение этих анионных подрешеток в кристалле LaF_3 происходит в широком диапазоне температур, примерно 180–460 *K* [1–3]. При этом в области температур 180–300 *K* разупорядочение решетки определяется перемещением в анионной подрешетке ионов F_1, составляющих 2/3 от общего числа ионов фтора. Ионы фтора F_2 и F_3 вместе с ионами лантана образуют базовые анионно–катионные плоскости. Подрешетки этих ионов разупорядочиваются при температурах выше 420 *K* [3, 7]. При этом важно отметить, что особенности перехода этого типа кристаллов из диэлектрического в суперионное состояние при воздействии внешних полей сравнительно малоизучены [8].

Согласно *[9, 10], процесс разупорядочения решетки LaF_3 обусловлен образованием точечных дефектов по Френкелю (вакансия – междоузельный ион)*. Зависимость удельной электропроводности σ такого кристалла от температуры T определяется уравнением [5]:

$$\sigma(T) = q\ \mathrm{n}(T)\ \mu(T), \qquad (1)$$

где ***q*** – заряд иона, ***n*** и ***μ*** концентрация и подвижность носителей заряда (ионов), которые зависят от энергии образования дефектов вакансия–междоузельный ион (E_d) и энергии активации (E_m) теплового движения ионов. Опираясь на работы [1-5, 7] будем полагать величину E_d равной разнице общей энергии кристалла до и после образования дефекта, а за величину примем максимальное значение потенциального барьера на пути иона в междоузлие. Зависимость электропроводности от температуры определяется соотношением:

$$\sigma \sim exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (2)$$

В кристаллах LaF_3 значения энергий E_d и E_m лежат в интервале 0.2–0.4 эВ и, в первом приближении, определяются кулоновским взаимодействием ионов, а также их взаимным расположением [2, 7]. В работе путем моделирования было исследовано влияние упругой деформации, возникающей при распространении плоской монохроматической акустической волны, на перемещение и подвижность ионов фтора F_1 в кристаллах трифторида лантана

Методика расчета и эксперимента

Для оценки вышеуказанного эффекта был проведен модельный эксперимент, с помощью которого исследовано перемещение ионов F_1 вдоль направления [100] в междоузлие, образованное ионами фтора F_2 и F_3 в кристаллической решетке LaF_3. Было рассмотрено перемещение этих ионов, как в отсутствие деформации, так и при упругой деформации, возникающей при распространении продольной акустической волны вдоль направления [001]. Величины E_d и E_m в кристаллической решетке трифторида лантана вычислялись при помощи полуэмпирического метода PM7/Sparkle с учетом граничных условий [11, 12]. Значение коэффициента Пуассона было выбрано равным 0.32 [13].

При расчете была задана базовая модель кристаллической решетки LaF_3, в форме ячейки - параллелепипеда с линейными размерами 3.5×2.0×2.2 нм, которая содержит 6 катионно-анионных плоскостей перпендикулярных к оси [001]. Исходная конфигурация решетки соответствует диэлектрической фазе. Деформированные состояния кристаллической решетки определялись как смещение (сближение или отдаление) этих плоскостей друг от друга вдоль направления [001]. Расчеты проводились на решетках с разной степенью растяжения (сжатия) вдоль направления [001], с учетом фазы акустической волны. В качестве максимального смещения ионов, была принято значение, равное 2% от параметра решетки c=0,7357 нм [1, 14], при котором деформацию можно считать упругой и в пределах выбранной ячейки квазиоднородной.

Результаты эксперимента, расчетов и их обсуждение

На рисунке 1 показано изменение энергетического барьера, который преодолевает ион фтора F_1 вдоль направления [100], на пути к междоузлию (образованному ионами F_2(a) и F_3(b)).

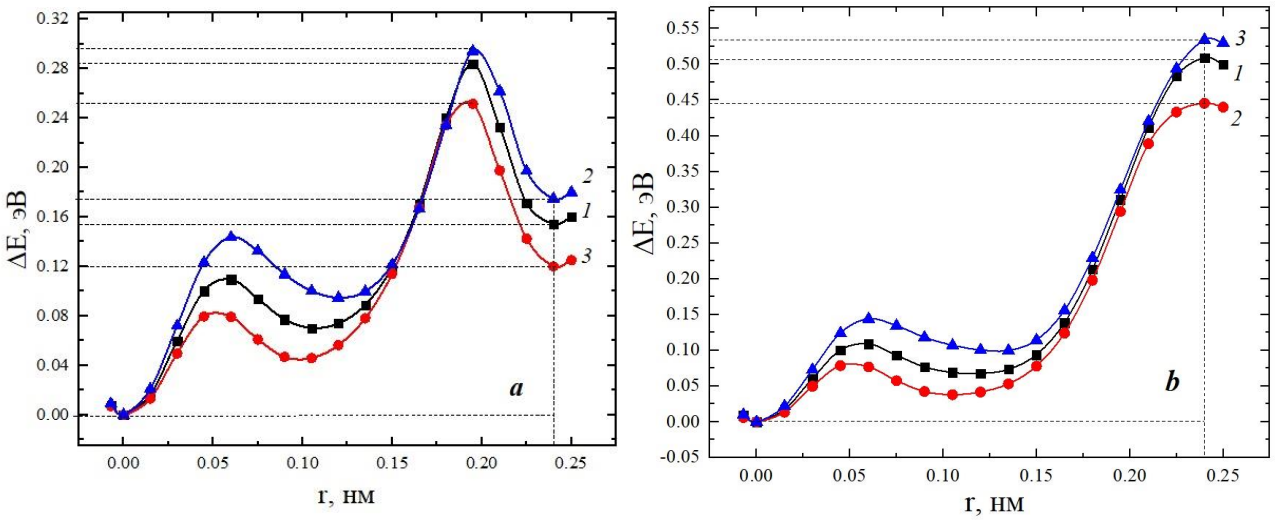


Рисунок 1. Изменение энергетического барьера при перемещении иона F_1 в междоузлие ионов F_2 (a) и F_3 (b) в условиях деформации в направлении [001]

Зависимость 1 соответствует изменению энергетического барьера при перемещении иона F_1 в недеформированной решетке LaF_3. Зависимости 2 и 3 соответствуют решеткам, соответственно, с максимальным растяжением или сжатием. В случае F_2 при растяжении кристаллической решетки, значения E_d и E_m заметно уменьшаются от значений этих энергий E_{d0} и E_{m0} в недеформированной решетке. В то же время, сжатие приводит к менее заметному изменению этих параметров. В случае F_3 значения E_d и E_m можно считать идентичными.

На основе выражения (2) для междоузлий F_2 было определено отношение концентрации ионов в области максимального растяжения n_2 к концентрации носителей в недеформированной решетке n_1:

$$\frac{n_2(T)}{n_1(T)} = e^{\left(\frac{E_{d1}-E_{d2}}{kT}\right)} \cong 3.5.$$

Аналогично, на основе значений E_m было определено отношение подвижности ионов в области максимального растяжения μ_2 к их подвижности в недеформированной решетке μ_1 при той же температуре:

$$\frac{\mu_2(T)}{\mu_1(T)} = e^{\left(\frac{E_{m1}-E_{m2}}{kT}\right)} \cong 1.5.$$

Так же вычисляются соотношения концентрации носителей и их подвижности в недеформированной и максимально сжатой решетках:

$$\frac{n_3(T)}{n_1(T)} = e^{\left(\frac{E_{d1}-E_{d3}}{kT}\right)} \cong 0.66 \qquad \frac{\mu_3(T)}{\mu_1(T)} = e^{\left(\frac{E_{m1}-E_{m3}}{kT}\right)} \cong 0.95$$

Аналогично был проведен расчет для междоузлий на базе F_3:

$$\frac{\mu_2(T)}{\mu_1(T)} = e^{\left(\frac{E_{m1}-E_{m2}}{kT}\right)} \cong 16 \qquad \frac{\mu_3(T)}{\mu_1(T)} = e^{\left(\frac{E_{m1}-E_{m3}}{kT}\right)} \cong 0.98$$

Полученные изменения подвижности и концентрации соответствуют максимальному растяжению или сжатию кристалла, то есть при фазе акустической волны равной $\pi/2$ или $3\pi/2$ рад.

В результате при температуре T=280 K, когда кристалл находится в диэлектрической фазе, ионная проводимость в зонах растяжения может увеличиваться на 2 порядка, где 2/3 вклада в подвижность вносят междоузлия F_2 и треть – междоузлия F_3. При прочих равных условиях это увеличение соответствовало бы температурам ~300–310 K в недеформированном кристалле [1]. Таким образом, упругая деформация приводит к тому, что в кристаллах LaF_3 в зонах растяжения суперионное состояние может проявляться при более низких температурах.

Заключение

Исследования показали, что в кристалле LaF_3, находящемся в диэлектрической фазе, упругая деформация, создаваемая акустической волной, приводит к появлению зон как повышенной концентрации и подвижности междоузельных ионов, так и пониженной их концентрации и подвижности, относительно их среднего значения, то есть возникают области, отличающиеся концентрацией междоузельных ионов. В результате в зонах растяжения и сжатия, чередующихся с интервалом, равным полудлине акустической волны, ионная проводимость может различаться на порядок.

Отметим также, что динамический способ воздействия упругой деформацией на процессы переноса ионов легко осуществляется, поскольку степень деформации можно регулировать, изменяя амплитуду акустической волны в образце.

Список использованных источников:

[1] Н.И. Сорокин [и др.] Физика твердого тела. 61 (1) (2019) 53-59.
[2] В.Ф. Криворотов [и др.] ЖТФ 87 (3) (2017) 360-366.
[3] А.К. Иванов-Шиц [и др.] Ионика твердого тела. Т.2. С.-Петерб. ун-т (2009) 998.
[4] Ю.Я. Гуревич [и др.] Суперионные проводники. Наука (1992) 283.
[5] R.C. Agrawal [и др.] Journal of Mat. Science 34 (1999) 1131-1162.
[6] Н.И. Сорокин. Кристаллография 68 (1) (2023) 58-61.
[7] В.Ф. Криворотов [и др.] ЖТФ 82 (12) (2012) 58-62.
[8] Н.Л. Сизова [и др.] Кристаллография 64 (6) (2019) 935–939.
[9] B.M Voronin [и др.] Russian Journal of Electrochemistry 40 (1) (2004) 54-60.
[10] P.E. Ngoepe [и др.] Comins. Phys. Rev. B., 41 (6) (1990) 3815-3823.
[11] J.D. Dutra [и др.] Chem. Theory Comput. 9 (8) (2013) 3333-3341.
[12] Х. Гулд. Компьютерное моделирование в физике. Ч.1. Мир (1990) 350.
[13] F.R. Akhmedzhanov [и др.] Ferroelectrics. 556 (1) (2020) 23-28.
[14] Zh. Lv [и др.] Computational Materials Science. 89 (2014) 57-64.

Проблема стимулированной деградации структур гомогенной электроники

Н. Н. Никифорова[1]*, Ж. В. Мезенцева[2], А. С. Дорошкевич[2],
Б. Л. Оксенгендлер[3], С. Х. Сулейманов[3]

[1]*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии Наук Республики Узбекистан, ул. Дурмон Йули, 33, Академгородок, 100125 г. Ташкент, Узбекистан*
[2]*Дубнинский государственный университет, ул. Университетская, 19, 141982, г. Дубна, Россия*
[3]*Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, ул. Чингиза Айтматова 2 Б, 100084 г. Ташкент, Узбекистан*

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

Аннотация

Рассмотрена проблема деградации под действием электромагнитных волн поверхностной структуры актуального типа объекта гомогенной электроники. Показано, что в случай Х-излучения основную роль играет смягчение рельефа обусловленное Оже-деструкцией тяжелых атомов после К-ионизации. В случае облучения светом механизм сглаживания фрактального рельефа обусловлен стимулированной светом поверхностной диффузией (по механизму перезарядки). В обоих случаях получены характеристики деградации выраженные через фрактальную размерность поверхности гомогенной электроники.

Ключевые слова гомогенная электроника, варизонность, фрактальность, деградация.

Введение

С момента появления приборов твердотельной электроники, сразу возникли вопросы к их деградации (механической, химической, влажностной, радиационной). С усложнением этих приборов углублялись и научные представления о деградационных процессах, ограничивающих сроки службы новой электроники. Подобная ситуация характерна и для наших дней, когда сложность твердотельных приборов стала не просто «обыденном словом», а научным термином. Это связанно с тем, что многие химические реакции, механические превращения и радиационный отклик стали предметами изучения науки «Complexity», официально провозглашенной на конференции в 1977г. (в г. Санта-Фэ, США). Суть Complexity состоит в глубокой, на уровне аксиоматических связей («перепутывания») явлений физики, химии, биологии и кибернетики [1]. В частности, в XXI веке Complexity наполнила радиационную физику совершенно новым содержанием [2], что уже повлияло и на науку о радиационной деградации такого «сложного» материала как органико-неорганические перовскиты и приборных структур на их основе (см. [3].).

Новизна деградационных механизмов и эффектов связана с особой важностью новых структурных свойств, таких как «нано», «малая размерность», «фрактальность», «хиральность», «иерархичность» и «топология», значимость которых в радиационных процессах оказывается важнее различия объектов в химических связях. Не меньшая значимость указанных структурных свойств в деградации и в так называемой гомогенной электронике, построенной, на фрактальном беспорядке поверхностной «квазизернистой структуре», по-особому взаимодействующей с влагой [4].

Принципиальным обстоятельством для структур гомогенной электроники, является зависимость в кристаллах с ионной связью ширины запрещенной зоны (вблизи границ раздела) от радиуса и знака кривизны наночастиц из таких материалов [5]; сам же эффект

уменьшения ширины запрещенной зоны вблизи даже плоской поверхности для кристаллов с выраженной ионностью называется «гомоваризонность» [6]. Среди необычных свойств таких наночастиц надо отметить наличие контактной разности потенциалов между крупными, одинаково легированными, идентичными наночастицами, но с различными радиусами [6]. Рассмотрим поверхность из подобных наночастиц («шариков») с набором их размеров $\{R_i\}$ – см. рисунок 1, очевидно, что реализуется коллектив «микродисперсных» структур на каждом из контактов (с отличающимися радиусами). Видно, что именно такая поверхностная структура и является основным характерным элементом гомогенной электроники.

Моделирование процессов радиационной деградации

Как будет реагировать подобная структура на внешнее воздействие (например, ионизирующую радиацию)? Каковы ее специфические механизмы деградации?

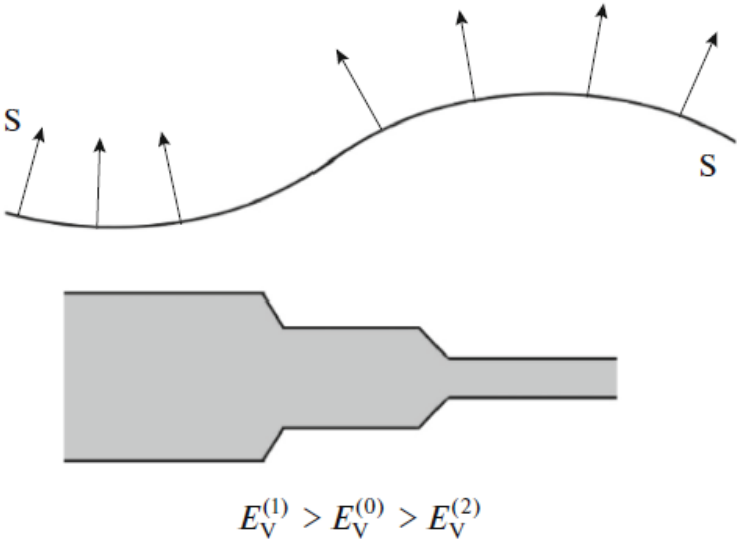


Рисунок 1. Зависимость ширины поверхностной полосы состояний Тамма ($E_V^{(i)}$) от типа кривизны: (0) промежуточная область, (1) вогнутая область и (2) выпуклая область.

Для ответа на вопрос о механизме рассмотрим элемент такой поверхности (рисунок 1), который содержит соседние «выпуклость и ложбинку», которые представляют собой приповерхностную область наночастички и перемычку с соседней наночастичкой. Отметим, что валентные орбитали (описываемые стрелками) имеют различное строение в выпуклой части (они менее перекрываются), в ложбинке (они сильно перекрываются) и в промежуточной (квазиплоской) части (где они перекрываются как на плоской поверхности). Соответственно этому, варьируются и ширины валентных зон приповерхностных состоянии:

$$E_V^{\text{лож}} > E_V^{\text{пл}} > E_V^{\text{вып}} \qquad (1)$$

(как будет ясно, это – важнейший элемент в радиационном отклике, отличающим подобную поверхность от плоской поверхности).

Результаты и обсуждение

Деградация под действием рентгеновских лучей. Пусть теперь на такую поверхность падает излучение (свет или Х-лучи), вызывающее либо рождение электронно-дырочных пар, либо глубокую ионизацию приповерхностного атома (напр., К-ионизацию), которая распадается через Оже-каскад, создающий многозарядную, локальную, ионную группу; в

свою очередь, это группа (в конкуренции с электронным «заливанием») реализует «кулоновский взрыв» (см. [7]). Вероятность подобного механизма Оже-деструкции равна [7]:

$$\sigma_d = \sigma_K \alpha_A \exp\left(-E_V/\hbar\omega_D\right) \quad (2)$$

здесь σ_d – сечение деструкции, σ_K – сечение К-ионизации, α_A – вероятность распада К-дырки по механизму Оже-каскада, $\exp\left(-E_V/\hbar\omega_D\right)$ – вероятность того, что, несмотря на электронное «заливание» (время $\tau_e \simeq \hbar/E_V$), разлет ионов все же состоится (характерное время $\tau_+ \simeq \hbar/\omega_D$), где ω_D – де Баевская частота), E_V – локальная ширина валентной зоны.

Рассматривая формулу (2) с позиции рисунка 1, видим, что на выпуклости дефектообразование значительно эффективнее (см. формулу (1)). Далее, очевидно, что избыток дефектов на выпуклостях будет диффузионно релаксировать во впадины с характерным временем.

$$\tau_+ \sim 1/\omega_D \approx 5 \cdot 10^{-14} c, \quad (3)$$

Тогда, как, оценка для времени электронного заливания будет зависеть от размера (радиуса) выпуклости.

$$\tau_e(R) = \hbar/E_V^{\text{пл}}\left(1 - \frac{a^2}{R^2}\right) \quad (4)$$

Учитывая, что случайную среду – набор наночастичек будем считать фрактальной с плотностью $f(R, D_f)$, то среднее сечение деструкции по механизму Оже выразится как

$$< \sigma_d >= \int_{R_{min}}^{R_{max}} \sigma_d \cdot f(R, D_f) dR \quad (5)$$

причем в экспоненте $\exp\left(-\tau_+/\tau_e\right)$ берем величины из (3) и (4) так что среднее сечение деструкции $< \sigma_d >$ оказывается функцией фрактальной размерности сложной наноповерхности D_f.

Деградация под действием света. Исходим из представлений, что фрактальная поверхность прибора означает метастабильное состояние. Которое может быть снято (релаксация) под действием света, включающего поверхностную диффузию атомов по механизму фото стимулированной перезарядки, темп которой равен γ. В данном случае не сложно посчитать время, в течение которого ложбинки будут «залиты» атомами с выпуклостей в результате включения стимулированной диффузии. Характерное время такого «заливания» бугорка радиусом (высотой - R) можно оценить выражением:

$$\tau_{dif} = R^2 \cdot KT/a^5 \sigma\gamma, \quad (6)$$

где σ – поверхностное натяжение наночастиц. Учет фрактально неупорядоченной поверхности можно произвести, как и выше:

$$< \tau_{dif} >= \int_{R_{min}}^{R_{max}} \tau_{dif} \cdot f(R, D_f) dR \quad (7)$$

В обоих случаях: деградации через Х-облучение и облучении светом необходимо получить оценку времени рабочего состояния т.е. отвечающего началу деградации. В первом случае (облучение Х-лучами) мы полагаем, что прибор перестанет работать в результате

появления центров анти перколяции, которыми будем считать локальные области с Оже-деградацией. Таким образом, доля деградационных центров будет описана: $\theta_{\text{крит}} = N_d^{\text{крит}}/N_0$ где $N_d^{\text{крит}} = N_0 \cdot < \sigma_d > \cdot I \cdot t^*$. Отсюда, получаем оценку для времени нормальной работы прибора при воздействии Х-лучей:

$$t^*{}_{\text{X}} = \theta^*_{\text{крит}}/I \cdot < \sigma_d > \quad (8)$$

Аналогично, в случае света мы получаем за критерии времени среднего заливания узла:

$$t^*{}_{\text{св}} = < \tau_{dif} > \quad (9)$$

Заключение

1. Ионизирующая радиация (рентгеновское излучение и свет) являются эффективным каналом для деградации объекта гомогенной электроники, обладающий фрактальной поверхностью.
2. Ионизационные механизмы в обоих случаях (рентген и свет) различны: в случае Х-облучения эффективным механизмом деградации является Оже-деструкция (после К-ионизации), а время наступления деградации определяется антиперкаляционным механизмом. В случае облучения света механизм деградации представляет собой выравнивание фрактального рельефа поверхности в результате включения фото стимулированной диффузии, снимающей метастабильную задержку; время наступления деградации может быть определено как среднее время заливания диффундирующими атомами.
3. В обоих случаях критические времена наступления деградации выражаются через фрактальную размерность исходной поверхности, явный вид этих величин легко определяется при конкретном выборе функции $f(R, D_f)$.

Список использованных источников:

[1] P. Bak. How Nature Works: The Theory of Self-Organized Criticality. Librocom (2013) 277.
[2] Б.Л. Оксенгендлер [и др.] Поверхность. Ренгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 1 (2023) 37-49.
[3] B.L. Oksengendler [et al.] Nova Science Publishers 3 (2019) 117-174.
[4] B.L. Oksengendler [et al.] Eurasian Chemical-Tecnological Journal 18(4) (2026) 55-60.
[5] B.L. Oksengendler [et al.] Journ. of Phys.: Conf. Series 2697 (2024) 1-7.
[6] B.R. Kutlimurotov [et al.] Uzb. Jour. of Phys. Vol. 24 (4) (2022) pp. 254-262.
[7] B.L. Oksengendler [et al.] Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 512(4) (2022) 66.

Радиационно-стимулированная квантовая диффузия атомов в конденсированных средах

Б. Л. Оксенгендлер [1*], Н. Н. Тураева[1], Ф. А. Искандарова[2]

[1]*Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан; ул. Чингиза Айтматова 2 Б, 100084 г. Ташкент, Узбекистан*
[2]*Центр развития нанотехнологии при Национальном Университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека; ул. Университетская 4, 100174 г. Ташкент. Узбекистан*

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

Аннотация

Из 5 типов радиационно-стимулированных атомных перестроек в конденсированных средах наиболее часто причиной парадоксальности явлений оказывалось стимулированная диффузия атомов и дефектов. Наиболее ярко эти наблюдения проявились в эффектах при сверхнизких температурах: классическими примерами являются эффект Воткинса (полупроводники) и кинетическая стадия полимеризации биологических молекул (в проблеме зарождения жизни при космическом холоде). Вариантом решения обеих проблем является квантовая диффузия тяжелых атомов, превращаемых в квазичастицу – инверсон за счет электронных возбуждений, генерируемых радиацией, что рассмотрено в данной работе.

Ключевые слова: радиация, сверхнизкая температура, диффузия инверсона.

Введение

Физика твердого тела, полноценно начатая в 1900 году работой Друде по электронной проводимости кристаллов, стала сочетать молекулярно-кинетическую теорию с электронной теорией, причем оба этих направления не пересекались. Эта независимость продолжалась и после создания квантовой механики, которая применительно к электронам началась с работой Кронига-Пенни (1931г.). Однако, эта независимость вскоре была нарушена: электроны твердого тела превратились в поляроны, а молекулярно-кинетическая теория дополнилась идеей генерации центров окраски (F-центр и др.) при поглощении рентгеновских квантов [1]. Перекрытие указанных двух областей физики твердого тела (конденсированной среды) со временем стало всё более многообразным, и возможный апофеоз этого перекрывания оказался связанным с теорией сверхпроводимости (1956г.), и подпороговой радиационной физики неметаллических кристаллов [1]. Эти оба результата стали колоссально богатыми на различные явления: сверхпроводимость превратилась в высоко-температурную сверхпроводимость (ВТСП) (1986г.), а на основе подпороговой радиационной физики взросла чрезвычайно мощная концепция радиационной физики конденсированного состояния, получившая название электронно-стимулированных атомных перестроек (ЭСАП) [2]. Вместе с тем, параллельно физике твердого тела проявились идеи ЭСАП в фундаментальных проблемах биологии, а именно в проблеме зарождения жизни [3]. В обеих проблемах были сформулированы (на основе экспериментов) нерешенные принципиально-парадоксальные вопросы, которые, как выяснилось, оказались физически весьма близки (по механизмам их реализации). Анализу предложенных моделей, составивших направление «радиационные квантовые эффекты в конденсированных средах» [4] и посвящена данная работа.

Концептуальные эксперименты

Среди различных атомных перестроек, связанных с воздействием радиации на вещество, можно выделить следующие 5 важнейших типов ЭСАП: электронно-стимулированное

дефектообразование (ЭСД), электронно-стимулированная диффузия дефектов (ЭСДД), электронно-стимулированные квазихимические реакции (ЭСКХР), электронно-стимулированное переползание и скольжение дислокации (ЭСПССД), электронно-стимулированное движение границ раздела (ЭСДГР). Классическим парадоксом этого типа элементарных процессов является низкотемпературный (гелиевые температуры) так называемый эффект Воткинса в полупроводниках [5,4] (см. рисунок 1).

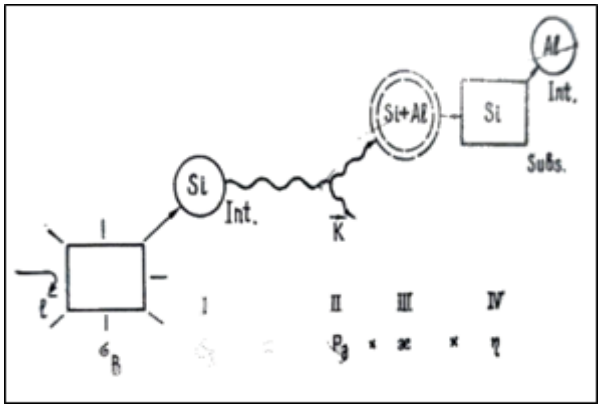


Рисунок 1. 4 - стадийная схема эффекта Воткинса

Квантовый эффект Воткинса: проблема длиннопробежной миграции дефектов. Суть эффекта такова: монокристаллический кремний с примесью алюминия (в узельной конфигурации) Al_s при 4К облучается быстрыми электронами (Мев-энергий), которые генерируют разделённые пары кремния (вакансии + междоузельные атомы), а также свободные электроны и дырки; методами ЭПР было выяснено, что междоузельная компонента атома Si_I, который, диффундируя чрезвычайно быстро, достигает центра Al_s и вытесняет его в междоузельную конфигурацию согласно следующей квазихимической реакции: $Si_I + Al_S \rightarrow Si_S + Al_I$.Здесь возникают два парадоксальных результата: механизм диффузии Si_I на расстоянии десятков тысяч А, при столь низких температурах, тогда как энергия активации миграции этого дефекта (при комнатных температурах) оказывается ~0,3эВ. Не менее драматичен и процесс вытеснения, поскольку энергия активации этой твердотельной химической реакции (при температурах выше комнатной) оказывается ~1эВ [4,5].

Диффузионная стадия в проблеме добиологической эволюции. Согласно современным представлении о возникновении жизни на Земле этап добиологической эволюции включает в себя несколько (4) последовательных стадии. Две из них, важные для нашего анализа полимеризация мономеров в полинуклеотидной цепи и каталитическое взаимодействие полинуклеотидных и полипептидных систем, обе включают диффузионную стадию. Поскольку все указанные процессы происходят в условиях космического холода, а диффузия и химические реакции идут то однозначно приходим к выводу, что активация того и другого требует особых причин, скорее всего – радиации, которая преодолевая активационные барьеры не приводит к деградации образовавшихся более сложных систем. Таким образом, приходим к выводу, что активатор диффузионных и химических процессов скорее всего ультрафиолетовое излучение, которое легко проникает сквозь диффузные облака вызывая ионизацию атомов и молекулярных образовании, которые должны иметь место на указанных выше двух стадиях. Учитывая основательные знания об элементном составе межзвездной среды (водород, гелий, кислород, углерод, азот, магний, кремний, железо, а также молекулы из них мономеры, димеры и т.д., и даже формальдегид) можно сделать вывод о том, что есть возможность осуществления радиационно-стимулированной полимеризации, которая должна состоять как минимум из двух стадии: «свободная малая молекула» (напр.,

мономер) диффузионной приближается к концу растущей длинной молекулы и присоединяется к ее конку удлиняя цепь. Окончательная стадия (присоединения) теоретически обдумывалось и экспериментально была обнаружена и изучена (для формальдегида) в работе [6]. Схематически акт радиационного присоединения мономера к растущей цепи изображен на рисунке 2.

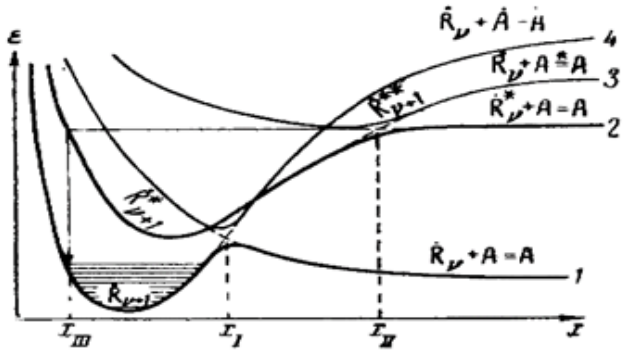


Рисунок 2. Схема акта радиационного присоединения мономера к растущей цепи (Э.И. Адирович, 1961г.).

Акт присоединения должен разрешить несколько вопросов: кривые на рисунке изображают изменение электронной энергии системы радикальной полимеризации. Изменения состояния компонентов реакции основывается на одном базовом и трем возбужденным состояниям двойной связи мономеров. В точках пересечения термов происходят безизлучательные переходы (типов обратной предиссоциации). При этом электронно-колебательные возбуждения двигаются слева-направо, каждый раз «нанизывая» новый мономер. Каков же механизм радиационно-стимулированной поставки мономеров из мест их начальной локализации к концу растущей цепи? Несомненно, это последовательные акты сближения путем опять же использования электронно-колебательного состояния, исходно порождённого УФ-фотоном. Явно прослеживается аналогия со стадией 2 на рисунке 1, с тем различием, что в эффекте Воткинса в результате облучения быстрыми электронами эффект длиннопробежной миграции должен учитывать наличие дефектного междоузельного атома кремния и накачки электронно-дырочных пар

Результаты и обсуждение

Модели квантовой радиационно-стимулированной диффузии тяжелых атомов в эффектах Воткинса и радиационной полимеризации. Авторы всех работ, посвящённых теоретическому построению модели описывающих квантовую диффузию (см. выше) сообщают, что механизм перемещения (диффузии) мономера к концу цепи не известен. Скорее всего, самая общая схема диффузионного движения (приближения к концу полимеризующейся цепи) изображено на рисунке 3 [3,4].

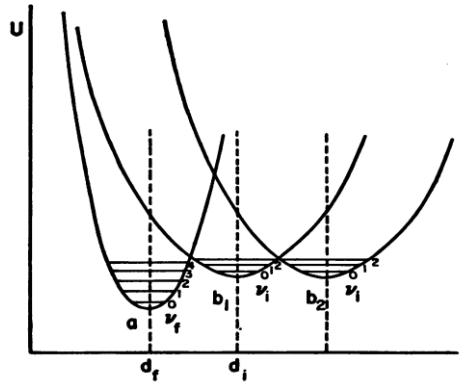


Рисунок 3. Принципиальная схема квантовой диффузии в эффект Воткинса и радиационной полимеризации.

Видно, что диффузия представляет собой серию безизлучательных переходов (справа-налево), а вероятность такого перехода описывается по Франку-Кондону.

$$W_{ot} = \frac{2\pi}{\hbar} L_e^2 e F_{vifi} \rho_i \quad (1)$$

Здесь, $L_e = <1|\hat{L}_e|2>$; $|1>$ и $|2>$ - адиабатические электронные волновые функции; $F = \prod_{ij} \left| <\varphi_j^{(1)} | \varphi_i^{(2)}> \right|^2$ – фактор Франка-Кондона, построенный на многомерных колебательных состояниях кристалла в начальном и конечном состояниях; ρ_{ph} - плотность колебательных состояний в конечном состоянии. По порядку величины имеем $L_e = h\omega_e x^3$, $\rho_{ph} \sim 1/h\omega_{ph}$,

где $x = \sqrt[4]{m/M}$ – параметр неадиабатичности, выраженный через электронную и атомную массы; ω_e - характерная частота электронных переходов; ω_{ph} – характерная фононная частота. Для коэффициента миграции получаем:

$$D \simeq a^2 \omega \simeq 2\pi a^2 \omega_e (\omega_e/\omega_{ph}) x^3 F \quad (2)$$

Оценки дают $(\omega_e/2\pi \sim 10^{15} c^{-1}, \omega_e/\omega_{ph} \sim 10^2, m/M \sim 10^{-6}, a^2 \sim 10^{-15} cm^2)$

$$D = 10^{+6} F\ cm^2/c. \quad (3)$$

Из формул 2 и 3 видно, что величина D не может быть большой, из-за малости длины скачка a и очень малой величины коэффициента Франка-Кондона $F \ll 1$ (поскольку туннелирование происходит между основными состояниями термов).

D может быть увеличена несколькими путями (модификацией процессов на рисунке 3). Положим, что начало состояния это минимум правой параболы (рис.3). под действием радиации может произойти переход с терма на терм вертикально и после этого произойдёт тепловая релаксация на дно ближайшей левой потенциальной ямы. Это соответствует коэффициенту диффузии выражаемому как: $D = a^2 \cdot \gamma$ где γ – темп перезарядки под действием радиации. Дальше происходит распад возбужденного электронного состояния соответствующая минимуму центрального терма так что система оказывается (при вертикальном переходе) на соседней параболе и т.д. В этом варианте величина диффузии полностью определяется темпом перезарядки γ. Однако есть радикальный путь увеличения D – вернемся к самой правой параболе, пусть опять происходит перезарядка (радиационная), т.е. вертикальный переход на соседний левый терм, но далее, из-за сверх низкой температуры созданному возбужденному электронно-колебательному состоянию необязательно распадаться («остывать»), а перемещаясь справа–налево с использованием когерентности войти в третье (слева) пространство параболы и т.д. В случае трансляционной симметрии цепи получаем движение квазичастицы названной инверсоном [7] с очень большой длиной свободного пробега ($l \gg a$). Свойства этой новой квазицастицы инверсона и его применение к квантовой диффузии в эффекте Воткинса были детально изучены в ряде прежних наших публикации [4,7]. Вся эта теория хорошо объясняет и особенности радиационной полимеризации в проблеме создания биологических молекул в условиях космического холода.

Заключение

Среди различных эффектов радиационного воздействия имеет место и такое: при определенных условиях ионизирующего воздействия (фотоны, электроны, …) возможно превращение классических атомных перестроек таким образом, что возникают сугубо квантовые явления, одно из которых превращение тепловой диффузии в квантовую диффузии

атомов и дефектов, причем отнюдь не легких по массе. Более того, некоторые режимы этого превращения рождают особый тип квазичастиц, получивших название инверсоны, которые могут быть различной размерности: нулевой, одномерной, двумерной и трехмерной. Оказывается, что целый ряд явлений в физике, химии и биологии построить интерпретацию все инверсионов бессмысленно. Вместе с тем, тема эта не закрыта и может развиваться весьма многообразно (например, в частности при доставке лекарств солитонами с учетом магнито-спиновых процессов типа “flip-flop)” [7].

Список использованных источников:

[1] В.Л.Винецкий [и др.] Радиационная физика полупроводников. Наукова Думка (1979) 336
[2] Б.Л.Оксенгендлер [и др.] Элементарные атомные процессы и структура дефектов. Фан (1986) 176
[3] V.I.Goldanskii [и др.] Science. 182. (1973) 1344 - 1349
[4] Б.Л.Оксенгендлер [и др.] Радиационные квантовые эффекты в конденсированных средах. Фан (2002) 111
[5] G.D.Watkins. Inst.Phys.Conf.Ser. 23 (1975) 147-183
[6] Э.И.Адирович. ДАН СССР. 136 (1961) 117-120
[7] Б.Л.Оксенгендлер [и др.] ДАН РУз. 1 (2021) 25-29

Радиационная физика сложных систем

Б. Л. Оксенгендлер [1]*, Н. Н. Тураева [1], С. Х. Сулейманов [1], С. Е. Максимов[2], Н. Н. Никифорова[2], Ф. А. Искандарова[3], Г. Ахматова [1]

[1]*Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан; ул. Чингиза Айтматова, 2 Б, 100084 г. Ташкент, Узбекистан*
[2]*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии Наук Республики Узбекистан; ул.Дурмон Йули, 33, Академгородок, 100125 г. Ташкент, Узбекистан*
[3]*Центр развития нанотехнологии при Национальном Университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека; ул. Университетская, 4, 100174, г.Ташкент. Узбекистан*

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

Аннотация

Современная радиационная физика конденсированных сред большей частью связана с так называемыми сложными системами, для чего был создан понятийный и математический аппарат идеологии «Complexity», которая в свою очередь базируется на синергетике и синергистике. Каждая из них имеет своей целью учесть сильную неравновесность и нелинейность соответственно. Из разных вариантов нелинейности особое значение имеет задача поиска механизмов появления неаддитивности в результате при сложении нескольких причин. В этом плане особое внимание уделялось биомедицинским (в частности, радиологическим) проблемам, в гораздо меньшей степени синергистика неаддитивности изучалась применительно к неживым объектам. В данной работе особое внимание уделялось радиационной технологии в Большой Солнечной Печи с ее четырьмя факторами воздействия.

Ключевые слова: радиация, Complexity, синергизм, теория катастроф.

Введение

За 175 лет, прошедших с момента появления первой публикации по воздействию радиации на вещество [1], было понято, что резкий прогресс в области радиационной физики, химии и биологии осуществляется при трёх условиях:

1. Появление объектов облучения с новыми свойствами;
2. Появления нового типа источников радиации;
3. Появление (или развитие) новых мощных концепции общего плана о взаимодействии радиации с веществом.

В работе [2] был представлен возможный отбор по этим трём позициям, особо актуальным к настоящему моменту времени:

1. Материалы, где роль структуры доминирует в сравнении с ролью «обычных» физико-химических свойств;
2. Высокоинтенсивная радиация, обладающая сразу несколькими каналами передачи своей энергии к веществу – объекту;
3. Концепции, где особое внимание фокусируется на свойствах нелинейности и сильной неравновесности.

Радиационный отклик в указанных выше условиях обладает многими признаками сложного**,** а общая идеология всего подхода в данном случае может быть обозначена как «Complexity», рисунок 1.



Рисунок 1. Схема расширенной концепции «Complexity» применительно к радиационным эффектам в сложных средах (неживой и живой Природы).

В настоящей работе особое внимание уделяется нелинейности, возникающей при потере аддитивности, за счет одновременного воздействия нескольких каналов передачи энергии от радиации к веществу (так называемая синергистика).

Такая ситуация возникает в целом ряде радиационных технологии, но особая «острота» присуща радиационной физике и технологии, осуществляемой в Большой Солнечной Печи (БСП). Эта связано сразу с четырьмя базовыми свойствами БСП, которые обеспечивают одновременное воздействие на облучаемый объект:

1. Высокая температура;
2. Выраженный градиент температуры;
3. Широкий энергетический (солнечный) спектр электромагнитной радиации;
4. Очень высокая интенсивность солнечной радиации по всему спектру длин волн, развиваемой в БСП.

Базовая идея синергистики (или более обще – Синергизм) – нахождение механизмов неаддитивного усиления (ослабления) результата облучения для нескольких факторов воздействия. Эта программа обстоятельно прорабатывалась применительно к онкологии, для двух независимых факторов воздействия: ионизирующей радиации и температуры [3]. В случае же БСП общий подход резко усложняется (до 4 факторов), однако возможно изменение стратегии – использование поочередно и попарно двух факторов из четырех (число таких вариантов равно шести). Представляет большой интерес модельно (однако важно и для реальности) опробирование такой комбинаторной технологии для БСП.

Моделирование методом теории катастроф [4]. Р.Том (1972г.) связал семь универсальных случаев – видов поверхностей с типами всевозможных неустойчивостей, отвечающих совершенно различным процессам Природы (некий аналог таблицы Менделеева, но для процессов). Координаты этих многомерных поверхностей делятся на параметры порядка и управляющие параметры**,** между которыми реализуются универсальные алгебраические уравнения. Задаваясь определённой моделью изучаемого явления, следует подогнать соответствующие уравнения под выражения Р.Тома. Если это оказывается возможным, то модель – истинно верная; в противном же случае она требует замены [5].

Итак, технически наиболее часто используется случай, когда все возможные параметры, характеризующие эффект (явление), можно ограничить тремя переменными: первая – брутто

характеризующая результат (параметр порядка), и две других переменных – управляющие параметры, которые могут изменяться, являясь при этом причинами эффекта. Р.Том показал, что в этом случае поверхность равновесия будет иметь специфический вид поверхности Уитни, характеризуемой пятью топологическими свойствами (рисунок 2).

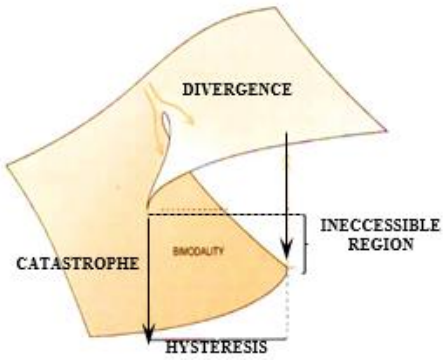


Рисунок 2. Катастрофа «Сборка», изображаемая поверхностью Уитни, содержащая 5 «флагов катастроф» [5].

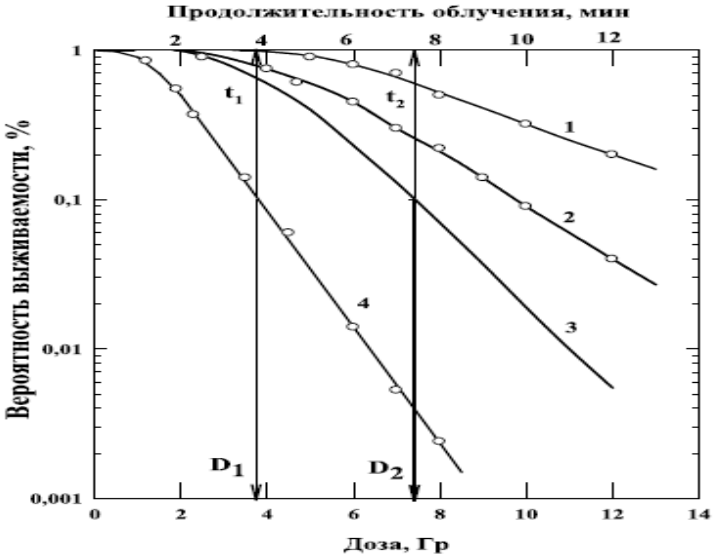


Рисунок 3. Пример количественной оценки коэффициента синергического усиления.

Результаты и обсуждение

Конкретный пример из радиационной онкологии, реализующий случаи двух причин воздействия (ионизирующей радиации и температуры), представленный на рисунке 3, позволит указать на один из возможных примеров потери аддитивности комбинированного воздействия. Согласно этим данным, простое алгебраическое сложение одиночных действии тепла (линия1) и радиации (линия 2) демонстрирует, что экспериментальное значение совместного действия (линия 4) много больше их алгебраической суммы (линия 3). Исходя из этих наблюдении, построим следующую модель (рисунок 4).

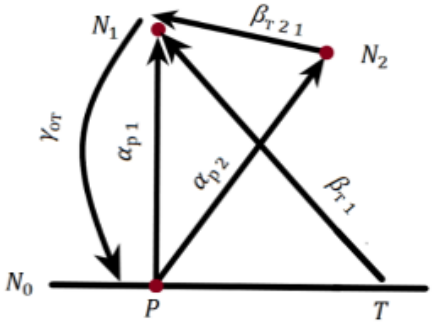


Рисунок 4. Схема повреждения раковой опухоли ($\alpha_р$ – радиационные каналы, $\beta_т$ – тепловые каналы, $\gamma_{от}$ – отжиг, N_1, N_2 – количество клеток переведенное в состояние полной и неполной деструкции, соответственно.

N_0, N_1 и N_2 соответствуют числу клеток опухоли в исходном, стабильно поврежденном и метастабильно поврежденном состоянии, соответственно. Величины $\alpha_р$, $\beta_т$ и $\gamma_{от}$ означают вероятности радиационных, тепловых переходов и отжига, соответственно. Физически данная схема соответствует возможности разрушения опухоли (до состояния N_1) двумя путями – радиационным и тепловым. Кроме того, радиация может создавать недо- разрушенные состояния (клетки) в концентрации N_2. Нагрев, кроме того, позволяет переводить недоразрушенные состояния (N_2) в разрушенные N_1.

Система соответствующих кинетических уравнений с начальными условиями $N_1 = N_2 = 0$, а число исходных клеток опухоли $= N_0$ решается несложно, так что, мы легко получаем кинетику дозовой зависимости числа убитых клеток опухоли, т.е. результат (R) схематически выглядит так: $R = F[N_1(t), N_2(t), \alpha_р, \beta_т, \gamma_{от}]$. Существенно, что взаимовлияние выражается как нелинейность между указанными в скобках величинами, которые целиком связаны с

эффектами современной радиационной физики и их использование в данной задаче стандартно. Полученное выражение $R = F[\dots]$ обрабатывается математически заменами переменных, согласно рецептам теории катастроф [5]. В результате, производится процедура упрощающая приближение (но не меняющая сути модели), так чтобы она совпала (или не совпала) со стандартной формулой Р.Тома, описывающей поверхность Уитни: $Z^3 - Z \cdot X + Y = 0$. Если сравнение положительно то, считая $R = Z; X \to \alpha, Y \to \beta,$ можно сделать вывод: гипотеза, лежащая в предложенной модели верна.

Завершая эту модель, необходимо сделать следующее замечание: все остальные возможные модели, которые используются для моделирования эффекта, изображенного на рисунке 3, если они не удовлетворяют уравнению поверхности Уитни, то их следует считать ошибочными и вывести из разряда конкурентных по отношению к модели, описанной выше.

В случае большего числа действующих факторов, можно поступить методом, описанным выше. Для этого следует использовать более высокие номенклатуры теории катастроф Р.Тома [5]. Однако, можно использовать и другую стратегию: так, применительно к Большой Солнечной Печи (БСП), где число действующих факторов равно 4 (высокая температура, значимый градиент температуры, широкий солнечный спектр радиации и ее очень высокая интенсивность), следует рассматривать комбинации из двух независимых причин (всего комбинаций 6) и изучать каждую пару приведенной выше методикой. Это легко осуществимо, так как экспериментальными «ухищрениями» несложно каждый раз выделять доминанту рассматриваемой пары причин.

Заключение

1. Предложенный новый тип моделирования **синергизма** методами теории катастроф представляется вполне адекватным для проблемы комбинированного воздействия.
2. Совместное использование концепции синергизма (синергистики) и синергетики под общим «зонтиком» Complexity, сочетающая нелинейность и неравновесность, по-видимому, перекрывает всю современную радиационную физику сложных систем живой и неживой Природы.
3. Важно особо выделить возможность анализа с помощью синергизма (расширяющего идеологию Complexity) и такого явления, как эпидемии вирусных заболевании (напр., COVID-19) [6].

Список использованных источников:

[1] W.R. Grove. Trans. R. Soc. London. 142 (1852) 87
[2] Б.Л. Оксенгендлер [и др.] Поверхность. Ренгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1 (2023) 37-49
[3] Е.С. Евстратова [и др.] Исследование и практика в медицине. 70 (2020) 82-92
[4] P. Bak. How Nature Works: The Theory of Self-Organized Criticality. Librocom (2013) 277
[5] Р. Гилмор. Прикладная теория катастроф. Мир (1984) 349
[6] B.L. Oksengendler [и др.] Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 512 (2022) 66

Моделирование пассивных элементов и диода Шоттки на их основе в модуле Victory в САПР TCAD

Е. Ю. Плотникова*, А. А. Арсентьев, А. А. Винокуров

ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, 394006 г. Воронеж, Российская Федерация

* e-mail: *katy-tokra@yandex.ru*

Аннотация

Моделирование технологического процесса изготовления и электрофизических характеристик элементов ИС реализовано на САПР TCAD. Для создания элементов ИС разработан код, описывающий геометрические параметры, последовательность операций и методы моделирования. В данном исследовании воссоздана часть технологического процесса 0,18 мкм «XC018» для резистора (n^+-диффузионный), конденсатора (MIM), диода (Шоттки), эквивалентной схемы диода (на основе резисторов и конденсаторов).

Ключевые слова: диффузионный резистор, MIM-конденсатор, диод Шоттки, схема.

Введение

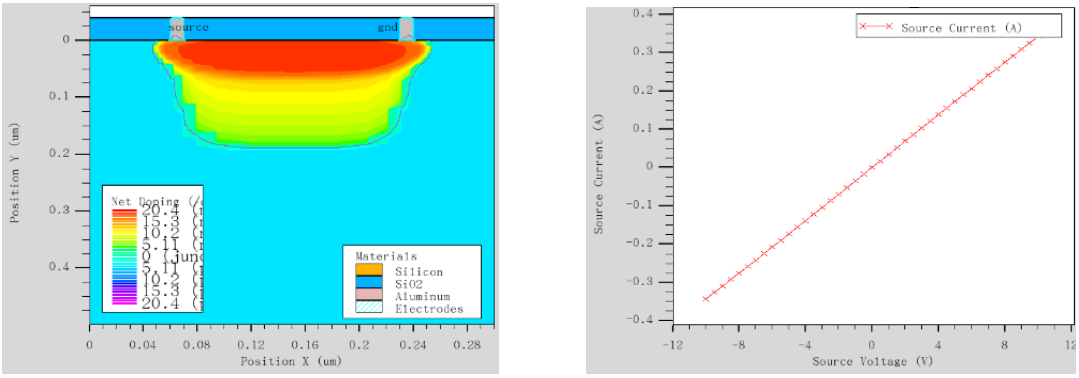
Объектом исследования являются диффузионный резистор, MIM конденсатор, диод Шоттки и эквивалентная схема диода. Рассматривается моделирование топологии структур , по результатам которого рассчитаны ВАХ и ВФХ. Полученные результаты подтверждают работоспособность моделей полупроводниковых приборов и их правильное функционирование.

Расчет n^+-диффузионного резистора на пластине из кремния p-типа проводимости

По технологии 0,18 мкм рассчитывается диффузионный резистор n^+-типа на кремниевой подложке. В подложке кремния с примесью p-типа (B) проводится диффузия сильно легированной примесью n^+-типа (As). Глубина залегания рассчитана равной 0,2 мкм, максимальное рабочее напряжение 1,98 В, сопротивление 62 Ом/□. Для небольших сопротивлений используется высоколегированная область (n^+- слой) [1]. Результаты моделирования приведены на рисунке 1.

Фрагмент листинга программы для расчета резистора:

```
go victoryprocess simflags="-P all"
init material="silicon" rot.sub=45 c.boron=1e14 from=0 to=0.3  depth=0.5 gasheight=0.5 resolution="0.01,0.01"
line X loc=0.0  spac=0.04  …  line Z loc=0.5  spac=0.1
deposit material="photoresist" thick=0.4
etch DRY material="photoresist" thick=0.4 between="0.08,0.22"
implant arsenic dose=2.45e15 energy=11
strip resist
diffuse time=10 temp=900
deposit material="aluminum" thick=0.04 between="0.06,0.07"
```



(а) (б)

Рисунок 1. Структура (а) и ВАХ (б) кремниевого резистора

Расчет поликремниевого конденсатора

По технологии 0,18 мкм строится метал-диэлектрик-метал (MIM) конденсатор на Si подложке, легирвоанной примесью p-типа (B): наносится диэлектрик, создаются две пластины металла, между которыми остается слой SiO_2. Необходимо получить емкость конденсатора порядка 1 фФ и максимальное рабочее напряжения 60 В. В MIM-конденсаторах металлические электроды обладают низким сопротивлением. Уменьшая толщину диэлектрика с целью увеличения емкости, можно получить рост тока утечки [2]. Результаты моделирования приведены на рисунке 2.

Фрагмент листинга программы для расчета конденсатора:

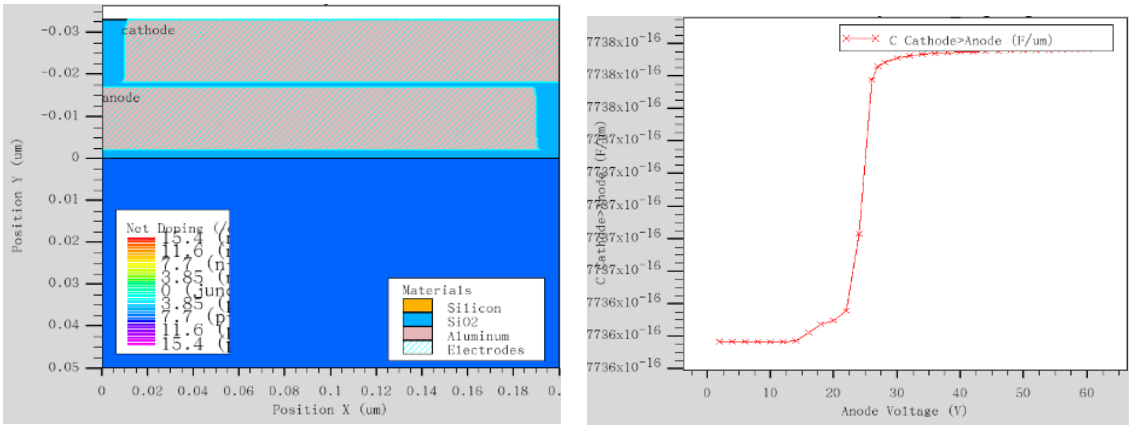
go victoryprocess simflags="-P all"

init material="silicon" rot.sub=45 c.boron=1e14 from=0 to=0.2 depth=0.05 gasheight=0.1 resolution="0.01,0.01"

line X loc=0.0 spac=0.005 … line Z loc=0.05 spac=0.005

deposit material="oxide" thick=0.002

…



(а) (б)

Рисунок 2. Области легирования в поликремниевом конденсаторе (а) и ВФХ конденсатора (б)

Готовый конденсатор показан на рисунке 2 (а), на рисунке 2 (б) - его ВФХ. Емкость можно высчитать по формуле:

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{s}{d}, \quad (1)$$

где C – емкость плоского конденсатора; ε_0 - электрическая постоянная ($8{,}85 \times 10^{-12}$); ε – относительная диэлектрическая проницаемость; S – площадь пластин конденсатора; d – расстояние между пластинами. Поставим все значения в формулу 1 и определим, какая

емкость будет у плоского конденсатора: $3,9 \times 8,85 \times 10^{-12} \frac{3,24 \times 10^{-14}}{1,1 \times 10^{-9}} = 1,02^{-15}$ фФ. Получаем 1,02 фФ, что соответствует требуемому по технологии значению.

Расчет диода Шоттки

По технологии 0,18 мкм разрабатывается диод Шоттки на Si подложке, легированной примесью n^+-типа (P) проводится эпитаксия слабо легированной примесью n-типа (P). Для исключения краевых утечек и улучшения обратных характеристик по периметру контакта располагается охранное кольцо p-типа (B). Максимальное рабочее напряжение диода Шоттки 5,5 В. Для исключения краевых утечек и улучшения обратных характеристик по периметру контакта создается охранное кольцо p–типа проводимости [3]. Результаты моделирования приведены на рисунке 3.

Фрагмент листинга программы для расчета диода:

go victoryprocess simflags="-P all"

init material="silicon" rot.sub=45 c.phos=9e19 from=0 to=0.6 depth=0.6 gasheight=0.8 resolution="0.01,0.01"

line X loc=0.0 spac=0.03 … line Z loc=0.6 spac=0.1

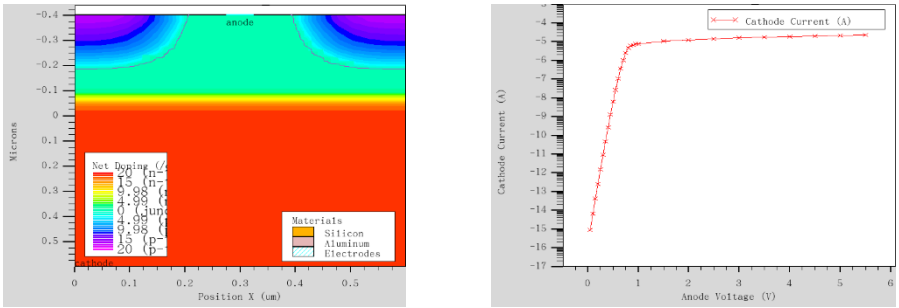
epitaxy time=15 temperature=900 thickness=0.4 dopants="phos" dopingvalues=1e12

deposit material="photoresist" thickness=0.3

etch DRY material="photoresist" thick=0.23 between="0,0.09"

etch DRY material="photoresist" thick=0.23 between="0.51,0.6"

implant boron dose=1.0e14 energy=10



(а) (б)

Рисунок 3. Диод Шоттки на кремнии: (а) схема диода, (б) ВАХ диода

Расчет эквивалентной схемы диода Шоттки

При анализе электрических цепей диод заменяют его эквивалентной схемой [4]. Для получения эквивалентной схемы, нужны два резистора и два конденсатора. Резисторы и конденсаторы берутся из расчетов выше. Результаты моделирования приведены на рисунке 4.

Фрагмент листинга программы для расчета эквивалентной схемы диода:

go victoryprocess simflags="-P all"

init material="silicon" rot.sub=45 c.boron=1e14 from=-0.05 to=1 depth=0.5 gasheight=0.5 resolution="0.01,0.01"

line X loc=-0.05 spac=0.1 … line Z loc=0.5 spac=0.1

deposit material="photoresist" thick=0.4

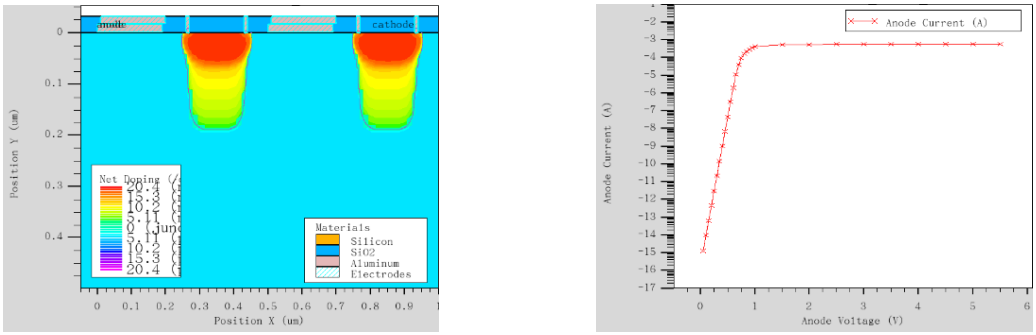
etch DRY material="photoresist" thick=0.4 between="0.28,0.42"

etch DRY material="photoresist" thick=0.4 between="0.78,0.92"

implant arsenic dose=2.45e15 energy=11

strip resist

diffuse time=10 temp=900
deposit material="oxide" thick=0.002 …
deposit material="oxide" thick=0 max …



(а) (б)

Рисунок 4. Эквивалентная схема диода Шоттки (а) и её ВАХ (б)

Сравнивая модели планарного диода Шоттки и его эквивалентной схемы, можно увидеть незначительное расхождение на графиках ВАХ, связанное с учетом минимального количества параметров и эффектов, влияющих на поведение носителей заряда в структуре (рисунок 5).

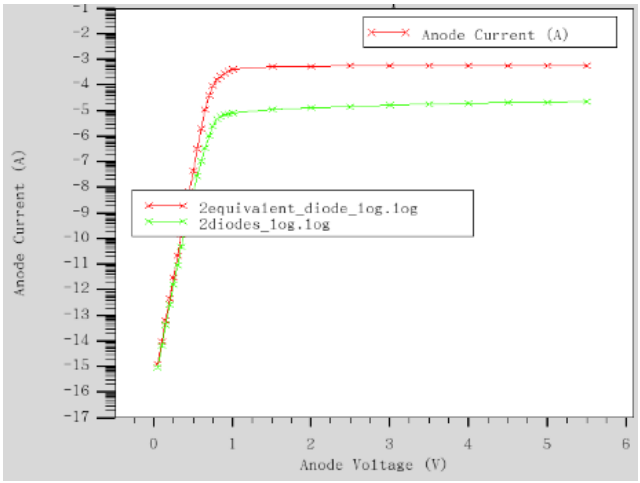


Рисунок 5. Сравнение ВАХ диода Шоттки и его эквивалентной схемы

Заключение

В САПР TCAD по технологии 0,18 мкм были созданы диффузионный резистор, MIM-конденсатор, диод Шоттки и его эквивалентная схема. Для создания эквивалентной схемы диоды были использованы два диффузионных резистора и два MIM конденсатора, рассчитанные выше, были рассчитаны ВАХ дискретных элементов и эквивалентной схемы. Незначительное расхождение на графиках ВАХ, связанное с учетом минимального количества параметров и эффектов, влияющих на поведение носителей заряда в структуре.

Список использованных источников:

[1] Н.И. Рябов. Методическое пособие к выполнению курсового проекта по дисциплине «электроника и электротехника». МИЭМ НИУ ВШЭ (2009) 69 с.
[2] G.N. Androula. IEEE Transactions on Electron Devices. 65 (2015) 745 - 750.
[3] В.А. Солодуха. Вестник Полоцкого Государственного Университета. Серия С. (2015). 72 – 82.
[4] Ю.П. Головатый. Основы полупроводниковой электроники. Калужский филиал МГТУ им. Н.Э.Баумана (2006) 87 с.

Дрейфовая подвижность электронов в монослое MoS_2 при их упругом рассеянии только на ионах доноров

Н. А. Поклонский*, И. И. Аникеев, С. А. Вырко

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 г.Минск, Беларусь

* e-mail: *poklonski@bsu.by*

Аннотация

Получена аналитическая формула для расчета дрейфовой подвижности невырожденного газа электронов *c*-зоны в квазидвумерных кристаллических пленках дисульфида молибдена (MoS_2), ограниченной только упругим рассеянием на ионах водородоподобных доноров в плоскости пленки. Учтено ограничение минимального угла рассеяния электрона на кулоновском потенциале иона донора и конечное время взаимодействия с ионом. Показано, что для свободной пленки *n*-типа электрической проводимости в диапазоне температур 4.2–100 K подвижность электронов увеличивается с температурой и уменьшается с увеличением концентрации ионов доноров.

Ключевые слова: монослой дисульфида молибдена, рассеяние электронов на ионах доноров, дрейфовая подвижность.

Введение

Изучение дрейфовой подвижности электронов *c*-зоны (или дырок *v*-зоны), ограниченной их упругим рассеянием на ионах примесей как в трехмерных (3D), так и в двумерных (2D) кристаллических материалах важно для полупроводниковой электроники. При расчетах дрейфовой подвижности в работах [1–5] вероятность перехода электрона между состояниями с различными квазиволновыми векторами описывалась «золотым» правилом Ферми, которое не учитывает конечность времени взаимодействия электрона (или дырки) с одним ионом примеси в процессе рассеяния. К тому же, в работах [1–4] для количественного описания подвижности используется экранированный кулоновский потенциал. Однако экранированный кулоновский потенциал не является потенциалом парного электрон-ионного взаимодействия [6–9]. Таким образом, расчеты подвижности по формулам моделей [1–5] описывают экспериментальные данные не в пределах желаемого. В работах [6, 7] получена формула для дрейфовой подвижности с учетом конечного времени взаимодействия электрона (или дырки) с одним ионом примеси при рассеянии на неэкранированном кулоновском потенциале в 3D-материалах. Однако, все еще не получена формула для расчетов подвижности при учете указанных выше факторов для 2D-материалов.

Цель работы — получить аналитическое выражение для расчета дрейфовой подвижности невырожденного газа электронов *c*-зоны в свободной кристаллической квазидвумерной пленке MoS_2 при учете конечности времени рассеяния электрона на одном ионе донора в приближении бесконечно глубокой потенциальной ямы только с первым квантоворазмерным уровнем энергии поперечного движения электрона.

Расчет дрейфовой подвижности электронов, ограниченной рассеянием на ионах доноров в 2D-материалах

Рассмотрим плоскую электрически нейтральную квазидвумерную кристаллическую пленку *n*-типа электропроводности толщиной $L \equiv L_z$ в направлении оси *z* и площадью $A = L_x L_y$. Пусть свободная (находящаяся в вакууме) пленка содержит только ионы водородоподобных доноров с поверхностной концентрацией N_{ion}, $\dim(N_{ion}) = (\text{длина})^{-2}$. Далее считаем, что

доноры полностью ионизованы и их поверхностная концентрация в зарядовом состоянии (+1) равна $N_d = N_{ion} = N_{+1}$, а толщина пленки L меньше дебройлевской длины волны среднестатистического электрона [10]. Условие электрической нейтральности кристаллической пленки с поверхностной концентрацией n_{2D} делокализованных электронов в области низких температур имеет вид: $n_{2D} = N_{ion} = N_{+1}$; зарядовые состояния доноров даны в единицах элементарного заряда e.

Волновая функция электрона в пленке при учете только первого квантоворазмерного уровня энергии его поперечного движения вдоль оси z в приближении бесконечно глубокой потенциальной ямы есть [11, 12]: $\psi_{\mathbf{k}} = (2/AL)^{1/2} \sin(\pi z/L) \exp(i\mathbf{kr})$, где $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица; $\mathbf{k}$ — двумерный квазиволновой вектор, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор электрона.

Обратное время релаксации $1/\tau_k$ вектора $\mathbf{k}$ электрона c-зоны с кинетической энергией $E = (\hbar\mathbf{k})^2/2m$ и эффективной массой m в плоскости xy при упругом рассеянии на ионах доноров числом $N_{ion}A$ в квазидвумерном слое имеет вид (ср. для 3D-кристаллов [6, 7]):

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{N_{ion}A^2}{(2\pi)^2} \int W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \left(1 - \frac{(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{E})}{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{E})}\right) \delta\left(\frac{k'-k}{k}\right) d^2\mathbf{k}', \qquad (1)$$

где $W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ — вероятность перехода электрона в единицу времени из состояния с квазиволновым вектором $\mathbf{k}'$ в состояние $\mathbf{k}$, $\mathbf{E}$ — вектор напряженности внешнего однородного электрического поля, $\delta((k'-k)/k)$ — безразмерная дельта-функция Дирака, учитывающая закон сохранения квазиволнового вектора $k' = k$ (здесь $k' = |\mathbf{k}'|$, $k = |\mathbf{k}|$).

В первом порядке теории возмущений отношение вероятности перехода электрона между состояниями $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ с энергиями E и E' к «длительности» t_c воздействия одного иона донора $U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ на один делокализованный электрон при $t_c \ll \hbar/|E'-E|$ есть [13]:

$$W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \frac{2}{t_c}\left|\frac{U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}}{E'-E}\right|^2 \left[1 - \cos\left(\frac{t_c}{\hbar}(E'-E)\right)\right] \approx \frac{t_c}{\hbar^2}|U(k,\theta)|^2 = \frac{2R_{ion}m}{\hbar^3 k}|U(k,\theta)|^2, \qquad (2)$$

где $t_c \approx 2R_{ion}/v = 2R_{ion}m/\hbar k = R_{ion}(2m/E)^{1/2}$ — время взаимодействия электрона с одним ионом донора; $R_{ion} = (\pi N_{ion})^{-1/2}$ — радиус круга, приходящегося на один ион донора в кристаллической матрице, v — тепловая скорость электрона в плоскости xy; $U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \equiv U(k,\theta)$; θ — угол между векторами $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$ при $k' = k$; $\hbar = h/2\pi$ — приведенная постоянная Планка.

Минимальный угол θ_{ion} рассеяния электрона на кулоновском потенциале $e/4\pi\varepsilon r$ иона донора согласно классической теории рассеяния частиц есть [14]:

$$\operatorname{ctg}\frac{\theta_{ion}}{2} = \frac{4\pi\varepsilon b m v^2}{e^2} = t_c \frac{4\pi\varepsilon}{e^2}\left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} E^{3/2}, \qquad (3)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$ — абсолютная статическая диэлектрическая проницаемость в плоскости нелегированной пленки; ε_r — относительная статическая диэлектрическая проницаемость пленки; ε_0 — электрическая постоянная; $b = R_{ion} = (\pi N_{ion})^{-1/2}$ — прицельный параметр [15].

Для чисто кулоновского взаимодействия электрона проводимости и иона донора с энергией $U(r) = -e^2/4\pi\varepsilon r$ в пленке объемом $V = AL$ имеем: $U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = U(k,\theta) = \int_V \psi_{\mathbf{k}}^* U(r) \psi_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{r} = -e^2/2A\varepsilon q$, где $q = |\mathbf{k}'-\mathbf{k}| = 2k\sin(\theta/2)$ — абсолютное значение квазиволнового вектора электрона при его упругом рассеянии ($|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$) одним ионом донора на угол θ [13].

Тогда из (1) с учетом (2) обратное время релаксации квазиволнового вектора электрона с учетом ограничения минимального угла рассеяния θ_{ion} по формуле (3) есть:

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{(2m)^{1/2}}{\pi^{1/2}\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\right)^2 \left(\frac{N_{ion}}{E}\right)^{1/2} \left[\pi - \operatorname{arcctg}\left(\frac{8\pi\varepsilon R_{ion}E}{e^2}\right)\right]. \qquad (4)$$

Ограниченная упругим рассеянием на ионах доноров дрейфовая подвижность электрона $\mu_{2D} = e\langle\tau\rangle/m$ определяется средним временем релаксации квазиимпульса [1]:

$$\langle\tau\rangle = -\int_0^\infty \tau_k E \frac{\partial f}{\partial E}\,\mathrm{d}E \Big/ \int_0^\infty f\,\mathrm{d}E\,, \tag{5}$$

где $f = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_BT]\}^{-1}$ — функция распределения Ферми–Дирака, E_F — уровень Ферми, отсчитываемый от первого квантоворазмерного уровня энергии электрона; k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Из формул (4) и (5) следует ограниченная только упругим рассеянием на ионах доноров дрейфовая подвижность невырожденного газа электронов c-зоны в квазидвумерном кристаллическом полупроводниковом материале в виде:

$$\mu_{2D} = \frac{6\pi^3\hbar^2\varepsilon^2(2k_BT)^{1/2}}{e^3m^{3/2}N_{ion}^{1/2}}\left[\pi - \mathrm{arcctg}\left(\frac{12\pi^{1/2}\varepsilon k_BT}{e^2N_{ion}^{1/2}}\right)\right]^{-1}. \tag{6}$$

Результаты расчетов и обсуждение

Рассчитаем дрейфовую подвижность невырожденного газа электронов c-зоны, ограниченную их упругим рассеянием на ионах доноров, которая, согласно [2], преобладает в свободных пленках MoS_2 при абсолютных температурах $T < 100$ K. Расчеты проводились для следующих значений параметров: продольная относительная статическая диэлектрическая проницаемость пленки дисульфида молибдена $\varepsilon_r = 15.5$ [16], эффективная масса электрона c-зоны $m = 0.454m_0$ [17], m_0 — масса электрона в вакууме.

На рисунке 1 показаны рассчитанные по формуле (6) с учетом ограничения минимального угла рассеяния θ_{ion} по формуле (3) температурные зависимости подвижности μ_{2D} электронов в свободных тонких кристаллических пленках MoS_2 при двумерной концентрации ионов доноров $N_{ion} = 3\cdot10^{12}$ cm^{-2} и концентрационные зависимости μ_{2D} при $T = 4.2$ K.

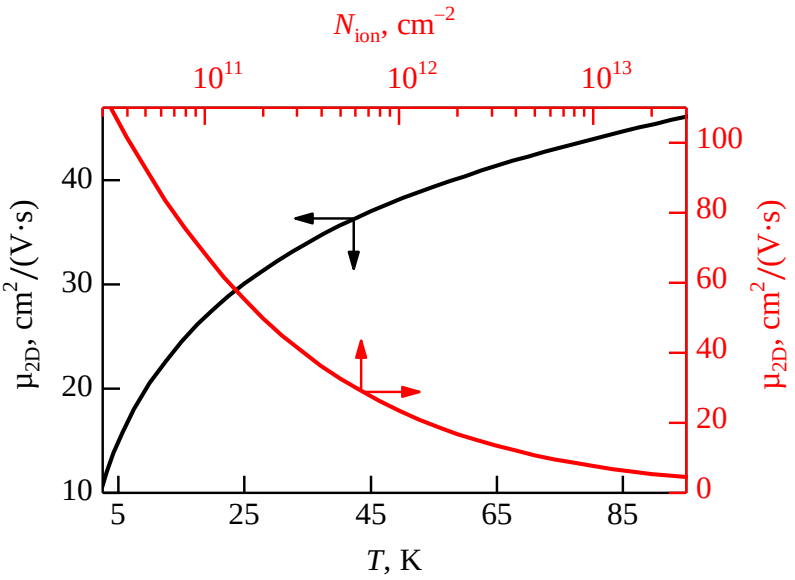


Рисунок 1. Рассчитанные по формуле (6) зависимости дрейфовой подвижности μ_{2D} электронов c-зоны, ограниченной их упругим рассеянием на ионах водородоподобных доноров, от абсолютной температуры T при концентрации ионов доноров $N_{ion} = 3\cdot10^{12}$ cm^{-2} (левая и нижняя оси), а также от N_{ion} при $T = 4.2$ K (правая и верхняя оси) для свободных пленок MoS_2

Из рисунка 1 и формулы (6) видно, что с увеличением температуры T дрейфовая подвижность электронов увеличивается как $\mu_{2D} \propto T^{1/2}$, а с увеличением концентрации ионов доноров N_{ion} уменьшается как $\mu_{2D} \propto N_{ion}^{-1/2}$.

Заметим, что при неполной термической ионизации доноров характер температурной зависимости подвижности μ_{2D} изменяется, так как при этом от температуры зависит концентрация ионов доноров $N_{ion} = N_{+1}(T)$. При компенсации доноров водородоподобными акцепторами выполняются соотношения: $N_{ion}(T) = KN_d + N_{+1}(T)$ и $n_{2D}(T) = N_{+1}(T) - KN_d$, где $0 \le K < 1$ — степень компенсации.

Заключение

Получена формула для расчета дрейфовой подвижности μ_{2D} невырожденного газа электронов *c*-зоны в свободных квазидвумерных кристаллических пленках MoS_2, содержащих ионизованные водородоподобные доноры с поверхностной концентрацией N_{ion}. Рассматривалось приближение бесконечно глубокой потенциальной ямы при учете только первого квантоворазмерного уровня энергии электрона в квантовой яме. Считалось, что акт упругого рассеяния электрона на одном ионе донора в плоскости пленки осуществляется в течение конечного времени. Учтено ограничение минимального угла рассеяния электрона на кулоновском потенциале иона донора. Расчетным путем показано, что для пленки *n*-типа в диапазоне температур T = 4.2–100 K подвижность электронов увеличивается с увеличением температуры ($\mu_{2D} \propto T^{1/2}$) и уменьшается с увеличением концентрации ионов доноров ($\mu_{2D} \propto N_{ion}^{-1/2}$).

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ (договор № Ф23РНФМ-054).

Список использованных источников:

[1] D. Jena. Quantum Physics of Semiconductor Materials and Devices. Oxford University Press (2022) xxvi+870 p
[2] K.L. Kovalenko [и др.] Phys. Status Solidi B 257 (2020) 1900635 (1–9)
[3] B.K. Ridley. Quantum Processes in Semiconductors. Oxford University Press (2013) xviii+430 p
[4] H. Brooks. In: Advances in Electronics and Electron Physics (Vol. 7), ed. L. Marton, Academic Press (1955) 85–182
[5] E. Conwell [и др.] Phys. Rev. 77 (1950) 388–390
[6] N.A. Poklonski [и др.] J. Appl. Phys. 93 (2003) 9749–9752
[7] N.A. Poklonski [и др.] Phys. Status Solidi B 244 (2007) 3703–3710
[8] I.D. Feranchuk [и др.] Phys. Rev. A 82 (2010) 052703 (1–11)
[9] V.G. Baryshevskii [и др.] Phys. Rev. A 70 (2004) 052701 (1–15)
[10] М.И. Дьяконов [и др.] ЖЭТФ 99 (1991) 1066–1067.
[11] Н.А. Поклонский [и др.] ФТТ 41 (2001) 152–158
[12] J.H. Davies. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction. Cambridge University Press (1997) xi+438 p
[13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Курс теоретической физики: в 10 т. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Физматлит (2004) 800 с
[14] H. Goldstein [et al.] Classical Mechanics. Pearson (2014) xviii+638 p
[15] Дж. Тейлор. Теория рассеяния: квантовая теория нерелятивистских столкновений. Мир (1975) 568 с
[16] A. Laturia [и др.] npj 2D Mater. Appl. 4 (2020) 28 (1–4)
[17] H.V. Phuc [и др.] J. Electron. Mater. 47 (2018) 730–736

Структурные и электронные свойства конъюгатов карбоплатина с фуллеренолом: DFT/ M062x/3-21G /LANLTZ моделирование

А. Л. Пушкарчук[1]*, Т. В. Безъязычная[1], В. И. Поткин[1], Е. А. Дикусарь[1], А. Г. Солдатов[1,2], С. Я. Килин[3], А. П. Низовцев[3], С. А. Кутень[4], Д. В. Ермак[4], Т. С. Пивоварчик[5], Д. Б. Мигас[5], В. А. Пушкарчук[5], D. Lyakhov[6] , Dominik Ludewig Michels[6], В. Кульчицкий[7]

[1]*Институт физической и органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072 г. Минск, Беларусь,*
[2]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь*
[3]*Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ, пр. Независимости, 68, 220072, г.Минск, Беларусь*
[4] *Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220030 г. Минск, Беларусь*
[5]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П.Бровки, 6, 220013 г.Минск, Беларусь*
[6]*Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia*
[7]*Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая, 28, 220072 г. Минск, Беларусь,*
* e-mail: *alexp51@bk.ru*

Аннотация

Полностью оптимизированные структуры конъюгата фуллеренол - карбоплатин ($C_{60}OH_{24}$ – CPt) были получены с использованием квантово-химического моделирования. Использован уровень теории DFT/M062X/3-21G/LANLTZ. Из результатов расчета структурных параметров можно сделать вывод, что взаимодействие $C_{60}OH_{24}$ с CPt с учетом эффекта сольватации для комплекса $C_{60}OH_{24}$ – CPt приводит к уменьшению длины связи Pt-N по сравнению с результатом для CPt. Из результатов расчета структурных параметров для конъюгата $C_{60}OH_{24}$ – CPt можно сделать вывод, что связь Pt-O в водном растворе ослаблена, что может влиять на биологическую активность CPt в данном комплексе.

Проанализировано влияние разности энергий HOMO и LUMO на биологическую активность исследуемого конъюгата.

Ключевые слова: фуллеренол, цисплатин, конъюгат, DFT/M062X/3-21G/LANLTZ, биологическая активность

Введение

В эпоху повышения эффективности методов лечения и лекарственных препаратов, используемых в современной нейроонкологии, большое значение приобретает адресная доставка диагностических и лекарственных веществ к опухоли. Целью работы является исследование оптимальных и рациональных подходов к созданию наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов (карбоплатин).Водорастворимые производные фуллерена являются перспективным материалом для использования в качестве средств доставки лекарственных препаратов [1]. Возможность эффективного использования конъюгатов противораковых препаратов и наноуглеродных веществ описана в работах [2-5].

Модели и методы

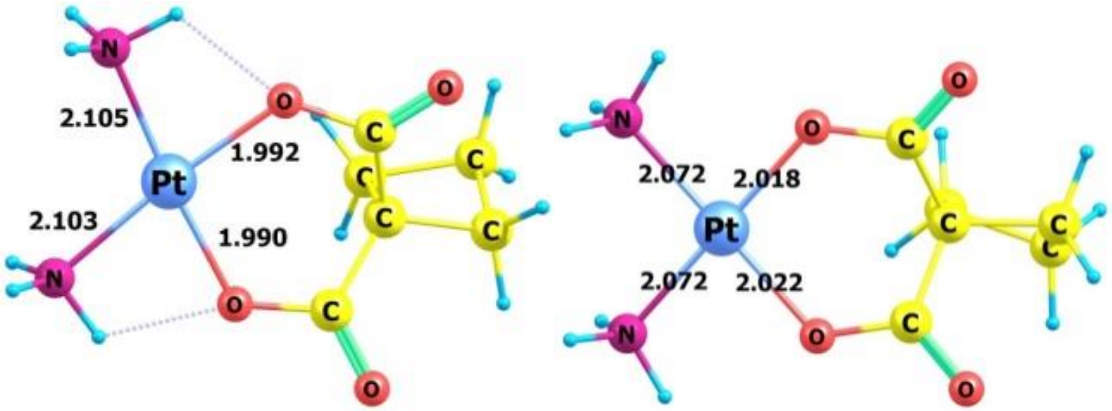
Для изучения структурных и электронных характеристик конъюгатов на основе $C_{60}OH_{24}$, а также возможных механизмов образования соответствующих конъюгатов мы выбрали молекулу цитотоксического препарата карбоплатина (CPt) –($C_6H_{12}N_2O_4Pt$).

Расчеты в вакууме и с учетом водной среды с моделирования ситуации в живых клетках. Использовалась модель поляризуемого континуума (PCM) [6].

Расчеты проводились с использованием квантово-химического моделирования (уровень теории DFT/ M062X/3-21G /LANLTZ). Использовалось программное обеспечение ORCA 5.03 [8] для расчета и программное обеспечение ChemCraft [9] для визуализации вычислений методом квантовой химии.

Результаты и обсуждение

Результаты расчета структурных параметров CPt и конъюгата после полной оптимизации геометрии без растворителя и с ним представлены на рисунках 1-2.



а) б)

Рисунок 1. Молекула CPt после расчета меодом DFT/M062x/3-21G/LANLTZ а) в вакууме, б) - с учетом водной среды. Расстояния указаны в Å. Атомы водорода не подписаны.

Результаты расчета структурных параметров, приведенных на рисунке 2, показывают, что в водном растворе связи Pt-O ослабевают, что может привести к отрыву остатка CPt от конъюгата $C_{60}OH_{24}$ – CPt.

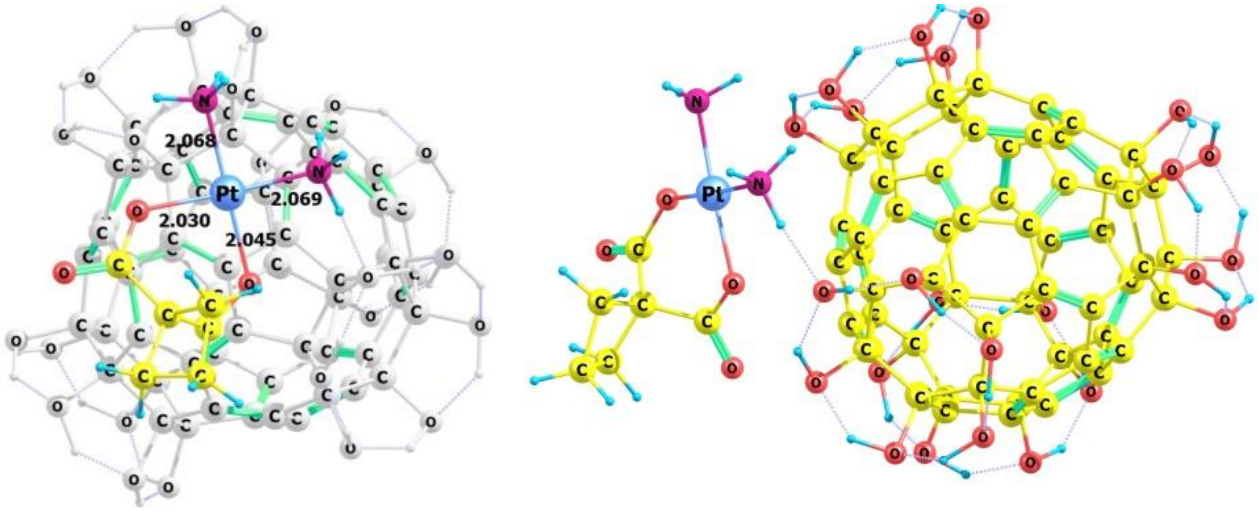


Рисунок 2. Комплекс $C_{60}OH_{24}$ – CPt после расчета с учетом водной среды с различных точек зрения. Расстояния указаны в Å. Атомы водорода не подписаны. Пунктирные линии обозначают водородные связи.

Данные эффекты могут приводить к усилению противоопухолевых свойств Pt, входящего в состав конъюгата за счет более легкого отрыва от $C_{60}OH_{24}$ – CPt и доставке к соответствующему участку ДНК. Также были изучены энергетические характеристики высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали

(НВМО). Для анализа изменения реакционной способности молекул при формировании конъюгата были использованы результаты, представленные в таблице 1. Этот анализ включал нахождение энергий ВЗМО и НВМО. На основании разности их энергий (ΔE), была проведена оценка реакционной способности исследуемых комплексов. Более низкое значение ΔE предполагает более высокую реакционную способность изучаемой структуры.

Таблица 1. Квантово-химические дескриптора ΔE для *CPt* и конъюга

Структура	**ΔE, эВ**
CPt	8.759
C60OH24 – CPt	5.290

Из анализа результатов приведенных в таблице 1 установлено, что конъюгат $C_{60}OH_{24}$ – *CPt* продемонстрировал наименьшую ΔE (5.290 эВ), что указывает на его повышенную реакционную способность по сравнению с молекулой *CPt.*

Заключение

Таким образом, проведенное моделирование позволило оценить атомные и электронные характеристики конъюгатов $C_{60}OH_{24}$ – CPt, которые образуют устойчивые, нековалентно связанные комплексы. Анализ локализации МО, полученной после расчета электронной структуры, показал, что вклад орбиталей атомов $C_{60}OH_{24}$ в образование ВЗМО увеличивается и определяет реакционную способность комплекса.

Анализ локализации МО позволил установить, что фуллеренол является не только переносчиком цисплатина, но и способен принимать непосредственное участие в процессах деструктивного воздействия на опухоль за счет участия молекулы $C_{60}OH_{24}$ в первичном акте сопряженного взаимодействия при приближении к белку-мишени.

Совокупность этих факторов объясняет усиление противоопухолевого действия карбоплатина при его взаимодействии с фуллеренолом.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025». DL и DM частично финансировались за счет базового финансирования KAUST. Все вычисления были выполнены на вычислительном комплексе Ibex HPC KAUST. Авторы благодарят команду KAUST Supercomputing Core Lab за помощь в выполнении задач на узлах Skylake.

Список использованных источников:

[1] A. Bianco [и др.] Expert Opin. Drug Delivery 5 (2008) 331–342.
[2] R. Injac [и др.] Methods Mol. Biol. 1028 (2013) 75-100.
[3] Zehra Edis [и др.] Int. J. Nanomedicine 16 **(**2021) 1313–1330.
[4] A.A. Elshater [и др.] Biomed Pharmacother. 97 (2018) 53-59.
[5] M.A. Orlova [и др.] British Journal of Medicine & Med. Research 3 (2013) 1731-1756.
[6] J. Tomasi [и др.] Chem. Rev. 105 (2005) 2999−3094.
[7] R. Sure [et al] J. Comp. Chem. 34 (2013) 1672–1685.

One case of a wave surface topology in a medium of segnetomagnetic type

V. R. Sobol[1*], B. V. Korzun[2], D. V. Karpinsky[3], O. M. Mazurenko[4]

[1] *M.Tank Belarusian State Pedagogical University, Sovetskaya str., 18, 220030 Minsk, Belarus*
[2] *The City University of New York, Borough of Manhattan Community College, 199 Chambers Street, New York, NY 10007, USA*
[3]*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*
[4]*The Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, 220072 Minsk, Belarus*

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

Abstract.

Dispersion relations for a transverse electromagnetic wave in a medium having a double anisotropy are formulated phenomenologically based on the general concepts of Maxwell's equations. Formalism for electrical and magnetic ordering of a medium is represented by tensor coefficients of a second rank in a general coordinate system corresponding to an external problem of incidence, reflection and refraction of a transverse polarized wave at the interface. Based on the obtained dispersion law, here presented some special cases for a wave vector surface topology.

Keywords: dispersion law, Maxwell's equations, refraction, polarization.

Introduction.

At present there discussed the retrieval methods for bulk electromagnetic properties, such as a electric permittivity ε and a magnetic permeability μ, on the base of calculations of the reflection (*R*) parameters for the finite-thickness samples. Such methods via *R*-parameters surely are to become a principal means of characterizing artificially synthesized materials of segneto-magnetic type, too. While a unit cell of a material can be made considerably smaller than the free space wavelength, there remains a significant variation of the phase across a unit cell at operational frequencies in nearly all metamaterial structures reported to date. It is indicates that it is conceptually convenient to replace a collection of scattering objects by a homogeneous medium, whose electromagnetic properties result from an averaging of the local responding electromagnetic fields and current distributions. This equivalence can be readily achieved when the applied fields are static or have spatial variation on a scale significantly larger than the scale of a local inhomogeneity [1 - 3].

So the electromagnetic properties of both an inhomogeneous and homogeneous structures can be determined exactly by solving Maxwell's equations, which relate a local electric and magnetic fields to the local charge and current densities. To solve this set of equations, a relationship must be assumed that relates the four macroscopic field vectors that arise from an averaging - or homogenization - procedure.

Prerequisites for setting and solving the problem, used approaches.

The study of Fresnel refraction and reflection, as mentioned, is promising for a double anisotropy research too in view of a possibility of identifying magnetic and optical properties based on the results of inverse consideration of a dependence of the measured reflection coefficient as a function of an angle of incidence. Some materials as mentioned are ordered by both electrical and magnetic degrees of freedom and are transparent for radiation, for example, thin layers of ferromagnets, magnetic semiconductors-ferrites, materials of a so-called ferroelectric segment. To say the materials based on bismuth ferrite and its solid solutions have the properties are formed by a combination of electric and magnetic ordering.

As known, each of these ordering factors is capable of influencing an electromagnetic field properties because a refractive index indeed is a function of both electric and magnetic permeability. From a point of view of a validity of introducing two tensor coefficients, there are no fundamental prohibitions for describing frequency properties including a refracting index by the electrical and magnetic mechanisms. Moreover, the use of two tensor coefficients allows to formulate boundary conditions in a most familiar and accessible form following directly from the principles of Maxwell's electrodynamics.

In given case, a transparent for radiation medium having a double type of anisotropy is considered as an example of a model ferroelectric. Here we consider a phenomenological aspect and leave apart the question of microscopic mechanisms of a formation of double ordering. It is postulated that an optically transparent medium can be characterized by orthogonal polar Hermitian tensors of electric permittivity $\hat{\varepsilon}$ and magnetic permeability $\hat{\mu}$ For generality the coordinate system is chosen in total form that is all components of both tensors are accepted as nonzero. Based on these considerations there will be shown below that a known spectrum of optical anisotropy can be represented through tensor coefficients of a more simpler form due to a rational choice of an incidence plane with respect to directions of crystal symmetry of a medium [4].

Methodology analysis for the problem

As mentioned above, the crystalline medium in a general coordinate system of accepted dielectric and magnetic tensors $\hat{\varepsilon}$ and $\hat{\mu}$ can be represented in the formalism Maxwell's electrodynamics. Here the material coupling relations include tensor coefficients of the form

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \qquad \hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{pmatrix} \tag{1}$$

The known relationships between the components of the vectors of electrical and magnetic induction ($\bar{D}$ and $\bar{B}$) and a strength ($\bar{E}$ and $\bar{H}$) for a transverse wave (in a SI system of units), as usual, have a form (2), (3):

$$\bar{\boldsymbol{H}} = {\mu_0}^{-1}\hat{\mu}^{-1}\,\bar{\boldsymbol{B}} \tag{2}$$
$$\bar{\boldsymbol{E}} = {\varepsilon_0}^{-1}\hat{\varepsilon}^{-1}\,\bar{\boldsymbol{D}} \tag{3}$$

here ε_0 and μ_0 are an electric and magnetic constants, symbols like $\hat{\mu}^{-1}$ etc. – denote inverse tensors/their components,

The condition of continuity of the normal components of an electrical induction vector at an interface leads to fact that when a transverse electromagnetic wave falls from an isotropic medium onto the interface with an anisotropic medium, the tangential component of a wave vector remains the same. A wave vector $\bar{\boldsymbol{k}}$ $\left(k_x{:}\, k_y{:}\, k_z\right)$ that is its normal y-component transforms on the plane xz being a plane of interface.

To formulate the relation for a dispersion expression of a refracted wave, there used Maxwell's based a respective tensor equation (4)

$$-\nabla \times \hat{\mu}^{-1}\nabla \times \hat{\varepsilon}^{-1}\,\bar{\boldsymbol{D}} = \varepsilon_0\mu_0\ddot{\bar{\boldsymbol{D}}} \tag{4}$$

In a tenzor coordinate system with basis unit vectors $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ the reflection/refraction for polarized wave corresponds in elements to (4). The components of a vector $\bar{\boldsymbol{D}}$ in a transverse linearly polarized wave in general case of arbitrary orientation of the vectors $\bar{\boldsymbol{D}}$ and $\bar{\boldsymbol{k}}$ satisfy the standard relations (5), (6), (7)

$$\bar{\boldsymbol{D}} = \left(D_x\boldsymbol{i} + D_y\boldsymbol{j} + D_z\boldsymbol{k}\right)e^{\mathrm{i}(\omega t - \bar{k}\bar{r})} \quad (5)$$

$$\bar{\boldsymbol{k}}\bar{\boldsymbol{r}} = k_x x + k_y y + k_z z \quad (6)$$

$$\frac{\partial D_x}{\partial y} = -\mathrm{i}k_y D_x e^{\mathrm{i}(\omega t - \bar{\boldsymbol{k}}\bar{\boldsymbol{r}})} \quad \text{etc.} \quad (7)$$

Here once more the $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$ denote a unit vectors-orts of coordinate system *xyz*, $\bar{\boldsymbol{k}}\,(k_x, k_y, k_z)$ is a wave vector and its components, i – is an imaginary unit.

Following (5-7), tensor relation (4) can be reduced to a (8)

$$k_{l+1}\left[\mu^{-1}_{l,l-1}\left(k_l\varepsilon^{-1}_{l+1,m} - k_{l+1}\varepsilon^{-1}_{l,m}\right)D_m + \mu^{-1}_{l,l}\left(k_{l+1}\varepsilon^{-1}_{l-1,m} - k_{l-1}\varepsilon^{-1}_{l+1,m}\right)D_m + \mu^{-1}_{l.l+1}\left(k_{l-1}\varepsilon^{-1}_{l,m} - k_l\varepsilon^{-1}_{l-1,m}\right)D_m\right] - k_l\left[\mu^{-1}_{l+1,l-1}\left(k_l\varepsilon^{-1}_{l+1,m} - k_{l+1}\varepsilon^{-1}_{l,m}\right)D_m + \mu^{-1}_{l+1,l}\left(k_{l+1}\varepsilon^{-1}_{l-1,m} - k_{l-1}\varepsilon^{-1}_{l+1,m}\right)D_m + \mu^{-1}_{l+1,l+1}\left(k_{l-1}\varepsilon^{-1}_{l,m} - k_l\varepsilon^{-1}_{l-1,m}\right)D_m\right] = \varepsilon_0\mu_0\omega^2 D_{l-1} \quad (l,m = x,y,z) \quad (8)$$

It is obvious that in general, the equation (8) is somewhat big. Nevertheless, this equation is extremely attractive in the sense that it allows one to obtain dispersion relation and show the space topology of a wave vector for two types of polarization.

Results and discussion.

As mentioned the (8) represents a general case of transverse wave propagation through crystalline medium of a type (1). Here a wave vector $\bar{\boldsymbol{k}}$ may have any components $\bar{\boldsymbol{k}}$ $(k_x{:}\,k_y{:}\,k_z)$. In fact, the equations (8) in accepted coordinate system represents a system of equations that can be resolved with respect to wave vector $\bar{\boldsymbol{k}}$. So for polarization in plane of incidence *xy* the obtained wave vector is denoted as k_{xy} (9). For polarization normal to plane *xy* the obtained wave vector is denoted as k_z (10).

$$k_{xy}^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \mu_{zz}^{-1}\left(\varepsilon_{xx}^{-1}Cos^2\psi + \varepsilon_{yy}^{-1}Sin^2\psi\right) + \mu_{zz}^{-1}\left(\varepsilon_{xy}^{-1} + \varepsilon_{yx}^{-1}\right)Sin\psi Cos\psi - \varepsilon_{zy}^{-1}\left(\mu_{zy}^{-1}Sin^2\psi + \mu_{zx}^{-1}Cos\psi Sin\psi\right) - \varepsilon_{zx}^{-1}\left(\mu_{zx}^{-1}Cos^2\psi + \mu_{zy}^{-1}Sin\psi Cos\psi\right) \quad (9)$$

$$k_z^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \varepsilon_{zz}^{-1}\left(\mu_{xx}^{-1}Cos^2\psi + \mu_{yy}^{-1}Sin^2\psi\right) + \varepsilon_{zz}^{-1}\left(\mu_{xy}^{-1} + \mu_{yx}^{-1}\right)Sin\psi Cos\psi - \mu_{yz}^{-1}\left(\varepsilon_{yz}^{-1}Sin^2\psi + \varepsilon_{xz}^{-1}Sin\psi Cos\psi\right) - \mu_{xz}^{-1}\left(\varepsilon_{xz}^{-1}Cos^2\psi + \varepsilon_{yz}^{-1}Sin\psi Cos\psi\right) \quad (10)$$

The obtained vawe vectors k_{xy}^2 (9) and k_z^2 (10) are presented in form of topology of wave surface for part case of anisotropy of a view (11)

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 4 & 2 & 2 \\ 2 & 4 & 2 \\ 2 & 2 & 4 \end{pmatrix} \qquad \hat{\mu} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

The topology of wave surface for polarization in plane of incidence/refraction is represrented in Fig. 1. Here a horizontal plane *xz* is a plane of interface, angle lying in this plane corresponds to rotation of vertical plane being the plane of incidence/reflection *yx* around vertical axis. A vertical axis *y* as mentioned is a normal to interface and in vertical plane there represents the topology of effective refraction index at entrance angle from zero to $\pi/2$. The Fig. 2 represents the same for the vawe being polarazied normaly to the plane of incigence/refractance.

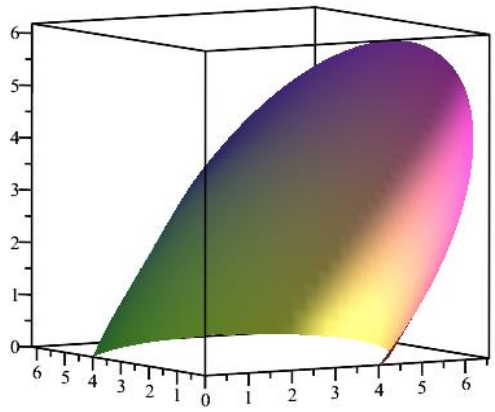


Fig. 1. The topology of wave surface for a wave polarized in plane of incidence/refraction for a medium, having the parameters of anisotropy of the view of (11)

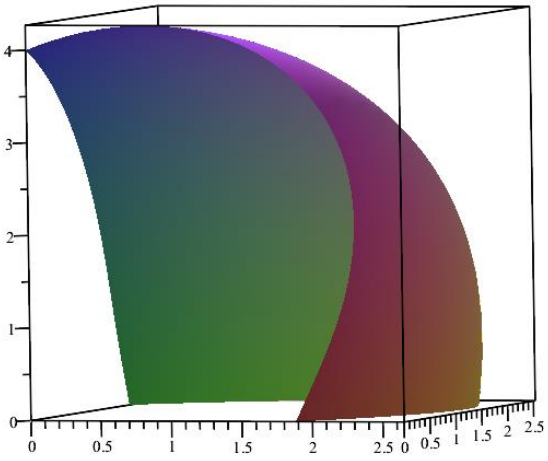


Fig. 2. The topology of wave surface for a vawe being polarized normally to the plane of incidence/refraction for the anisotropy of the view of (11)

As seen the view of wave surface is far from spherical form. It indicates that there are two optics axes. For the tenzors (11) having the same main vectors the topology of effective refractive index nevertheless is not similar.

Conclusion

The dispersion law in a bi-anisotropic medium for a transverse wave for two types of polarization of an electric induction vector is suitable for constructing of a wave surface of a refracted wave with subsequent identification of the features of a medium by a number of optical axes, by their nature, by a type of wave refraction. Representation in an interface coordinate system confirms an expediency of organizing of reflection experiment while ensuring a rational geometry to get empirical data.

References:

[1] D. R. Smith [et al.] Phys. Rev. E 71 (2005) 036617.
[2] D. Landau [et al.] Electrodynamics of Continuous Media, Butterworth-Heinenann (1984).
[3] R.-L. Chern [et al.] Opt. Express 30 (2022) 9944.
[4] V. Sobol [et al.] Modern Electronic Materials 10 (2024) 103–113.

Электронные свойства границ зерен графитоподобного нитрида углерода. DFT моделирование

В. Л. Шапошников[1]*, А. В. Кривошеева[1], В. А. Пушкарчук[1], А. Л. Пушкарчук[2], С. А. Кутень[3], Д. В. Ермак[3], В. Е. Борисенко[1]

[1]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г. Минск, Беларусь*
[2]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072 г. Минск, Беларусь*
[3]*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, 220006 г. Минск, Беларусь*

*e-mail: *shaposhnikov@bsuir.by*

Аннотация Проведено компьютерное моделирование границ зерен в графитоподобном нитриде углерода (g-C_3N_4). Было изучено влияние дефектов в наноструктурах на структурные и электронные свойства g-C_3N_4, что позволило выявить локализацию уровней высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей. Установлено, что дефекты в g-C_3N_4, содержащего различные границы зерен, приводят к образованию примесных уровней в запрещенной зоне, что приводит к уменьшению величины энергетического зазора.

Ключевые слова: нитрид углерода, молекулярная орбиталь, плотность состояний, дефект, компьютерное моделирование.

Введение

Использование солнечной энергии является перспективным направлением благодаря широкой доступности и универсальности. Фотокатализ с использованием полупроводников является экологически чистым и может использоваться для расщепления воды, снижения уровня углекислого газа и удаления органических загрязнителей из воды и воздуха. При этом продолжается поиск новых, недорогих и высоко эффективных фотокатализаторов, которые бы отличались распространенностью материалов в природе и простотой изготовления. В последние годы интенсивно исследуется графитоподобный нитрид углерода (g-C_3N_4) благодаря простому получению из недорогих прекурсоров, химической стабильности, двумерной слоистой структуре и активности в видимой части спектра (ширина запрещенной зоны составляет 2,7–2,9 эВ) [1-5]. Это делает его перспективным материалом для электроники, фотоники, фотокатализа и других приложений. Однако, объемный g-C_3N_4 обладает низкой фотоактивностью из-за быстрой рекомбинации фотоиндуцированных электрон-дырочных пар, малой площади поверхности и низкой чувствительности. В тоже время, термодинамика и кинетика формирования границ зерен (grain boundaries – GB), а также особенности электронных свойств как идеального, так и содержащего дефекты g-C_3N_4 остаются малоизученными. Поэтому компьютерное моделирование свойств данного материала является актуальным.

Методика

В проведенных нами исследованиях с использованием квантово-химических расчетов с полной оптимизацией геометрии моделировали формирование GB в g-C_3N_4 на примере одного слоя 1CN ($C_{18}N_{27}H_9$), структура которого до и после оптимизации приведена на рисунке 1. Как видно, он состоит из трех ячеек гептазина (C_6N_{10}), связанных друг с другом через атом N. Атомные позиции в кластере, обозначенном как 1CN, были оптимизированы путем расчетов

в рамках теории функционала плотности с использованием метода DFT/B3LYP/G с базисным набором def2-SVP/def2/J (программный пакет ORCA 5.03 [6]).

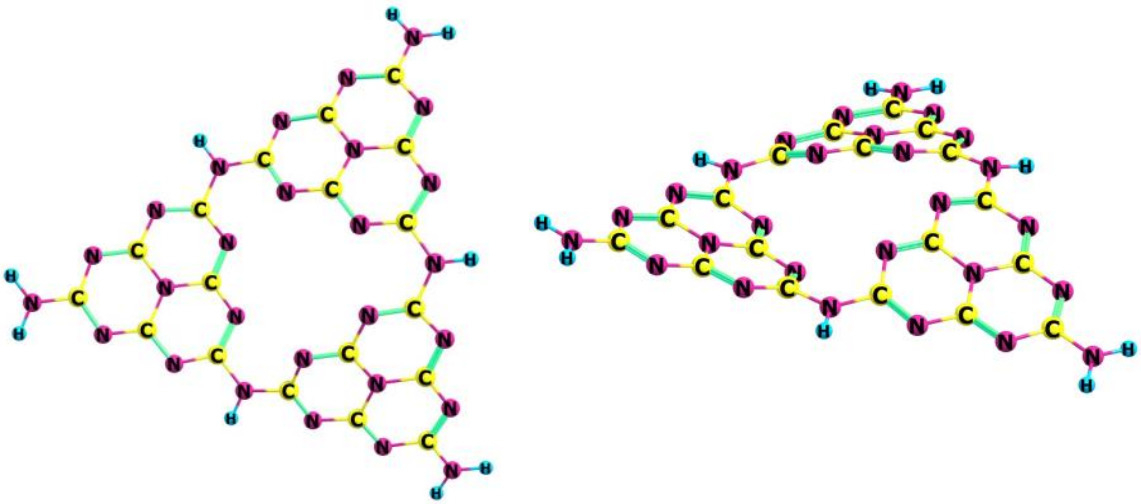


Рисунок 1. Кристаллическая структура кластера 1CN до (слева) и после (справа) оптимизации атомных позиций

Границы между ячейками C_6N_{10} рассматриваются как границы зерен в g-C_3N_4. Были сгенерированы три варианта моделей GB, обозначения которых приведены в Таблице 1 с учетом пассивации оборванных связей на границах атомами водорода. В структуре g-C_3N_4+GB_{ON} в одной из C_6N_8 ячеек атом углерода был заменен атомом кислорода; в структуре g-C_3N_4+GB_{COC} две ячейки C_6N_8 связаны друг с другом через атом кислорода; в структуре g-C_3N_4+GB_{ONO} в двух ячейках C_6N_8 ближайшие к границам атомы углерода были заменены атомами кислорода.

Таблица 1. Модели изучаемых наноструктур

Наноструктура	Обозначение	Химическая формула
g-C_3N_4	1CN	$C_{18}N_{27}H_9$
g-C_3N_4+GB_{ON}	GB_{ON}	$C_{17}N_{27}H_9O$
g-C_3N_4+GB_{COC}	GB_{COC}	$C_{18}N_{26}H_8O$
g-C_3N_4+GB_{ONO}	GB_{ONO}	$C_{16}N_{27}H_9O_2$

Результаты и обсуждение

В Таблице 2 приведены значения энергии высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей (HOMO и LUMO соответственно) и $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$. Для стартовой бездефектной модели HOMO сопоставляется с краем валентной зоны, LUMO – с дном зоны проводимости, а ΔE – с запрещенной зоной.

Таблица 2. Значения энергии (эВ) высшей занятой (HOMO) и нижней вакантной молекулярных орбиталей (LUMO) для GB g-C_3N_4

	1CN	GB_{ON}	GB_{COC}	GB_{ONO}
HOMO	–6,202	–6,265	–6,366	–5,885
LUMO	–2,353	–2,446	–2,457	–4,277
ΔE	3,8486	3,818	3,909	1,600

На рисунке 2 показаны наноструктуры до и после оптимизации атомных позиций. Для данных объектов были рассчитаны электронные свойства. Результаты расчета полной плотности состояний (ППС) представлены на рисунке 3.

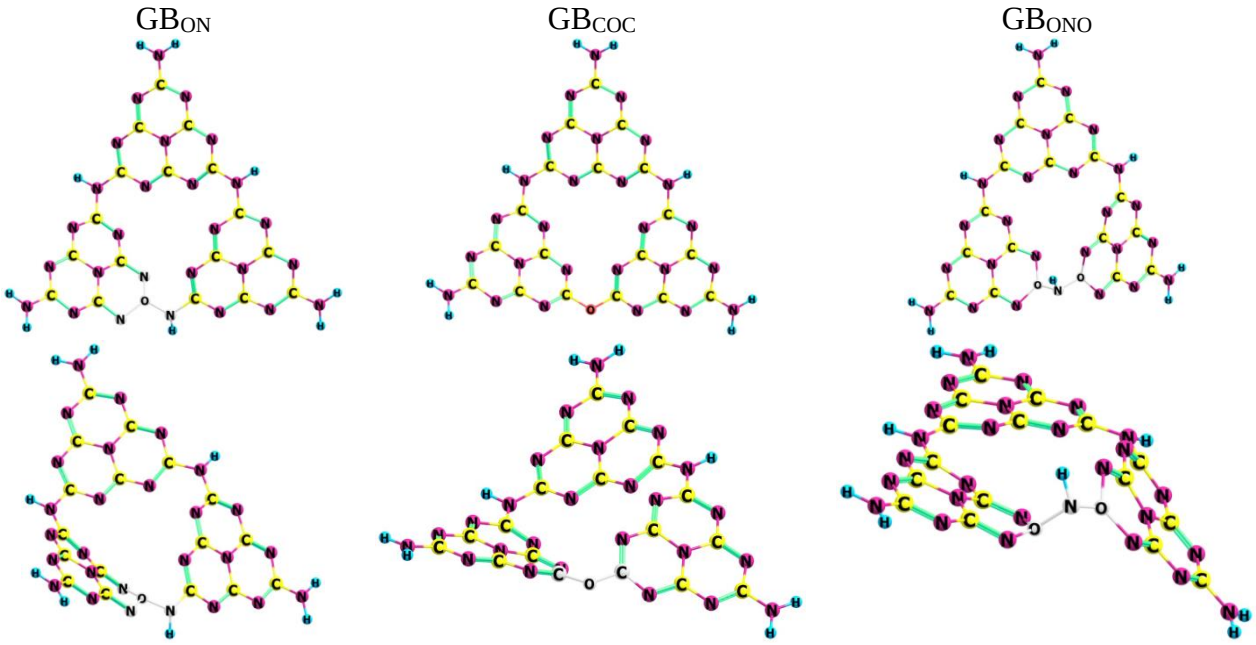


Рисунок 2. Кристаллические структуры GB_{ON}, GB_{COC}, GB_{ONO} до (вверху) и после (внизу) оптимизации позиций

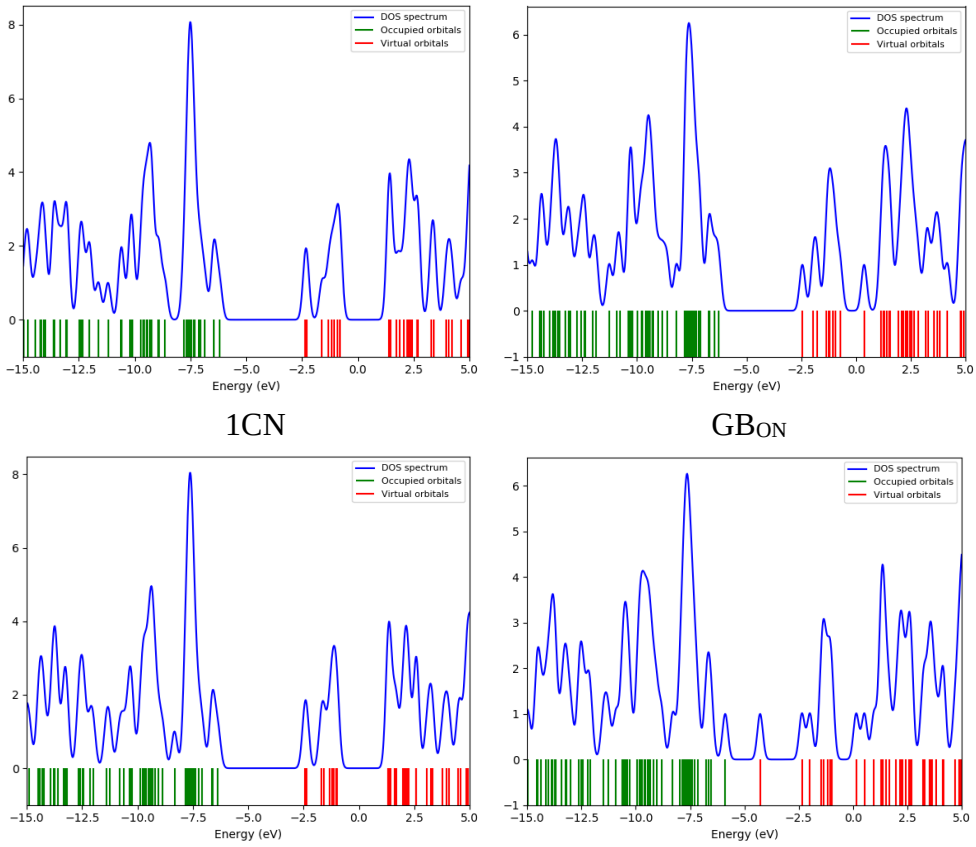


Рисунок 3. ППС для наноструктур 1CN,GB_{ON}, GB_{COC} и GB_{ONO}

На рисунке 4 показаны результаты расчета локализации HOMO и LUMO в исследуемых структурах в виде 3D изоповерхностей.

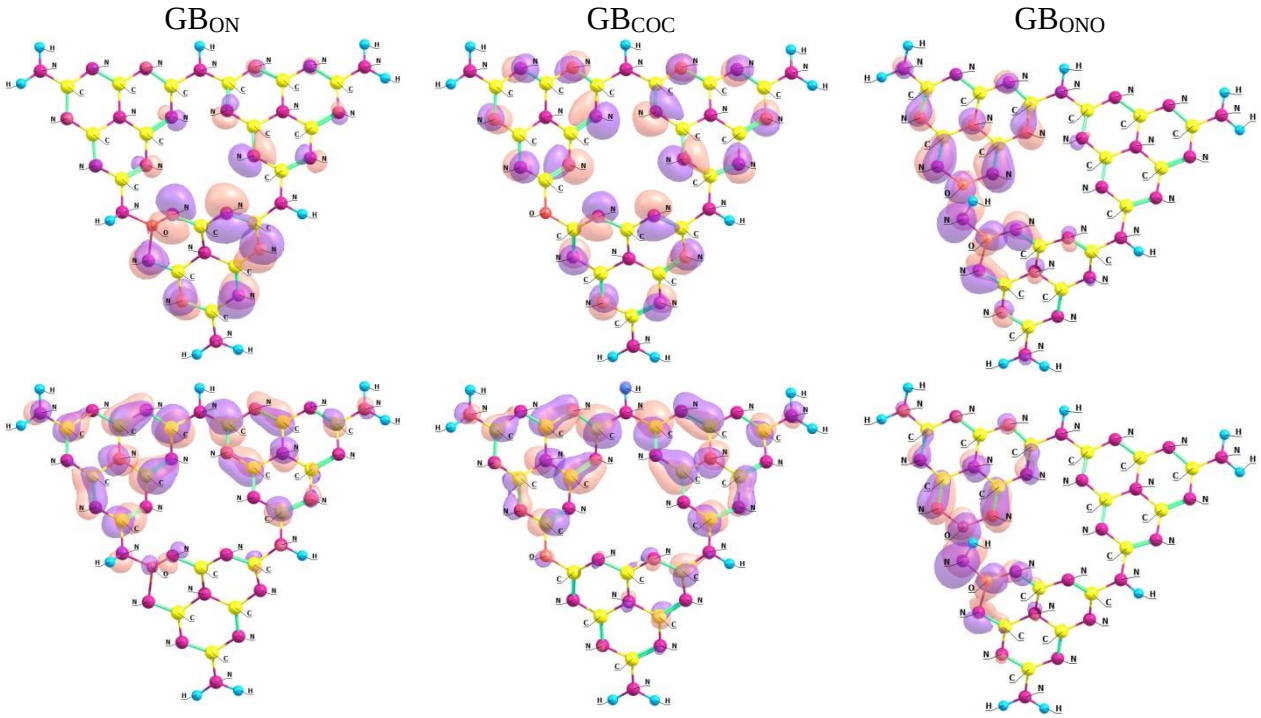


Рисунок 4. Локализация HOMO (вверху) и LUMO (внизу) состояний в исследуемых структурах

Формирование 1CN сопровождается его искажением в центре из-за отсутствия атомов с образованием поверхностной волнообразной структуры плотностей состояний. Симметричное расположение ППС относительно центра между значениями энергий HOMO и LUMO, по аналогии с графеном, можно рассматривать как начало формирования точки Дирака. В 1CN HOMO (LUMO) формируется за счет волновых функций, локализованных на атомах N (C). При образовании дефектов формируется ряд заполненных (вакантных) состояний, которые опускаются вглубь валентной зоны (отщепляются в запрещенную зону). В случае GB_{ON} (GB_{COC}) происходит сдвиг локализации LUMO в область дефекта, содержащего атомы N (C-O-C), а орбиталь образует акцепторное состояние относительно запрещенной зоны бездефектной структуры, которое является ловушкой для электронов из зоны проводимости. В случае GB_{ONO}в запрещенной зоне образуется состояние на уровне –4,2 эВ, что уменьшает энергетический зазор ΔE до 1,6 эВ.

Заключение

Моделирование g-C_3N_4, содержащего различные границы зерен, показало, что в запрещенной зоне формируются наборы примесных уровней, энергетическое положение и локализация которых зависит от атомарной структуры комплекса. Показана возможность управления свойствами g-C_3N_4 с точечными дефектами на границах составляющих их зерен.

Список использованных источников:

[1] L. K. Putri [et al.] Appl. Surf. Sci. 504 (2020) 144427.
[2] N. Rono [et al.] Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. 46 (2021) 189-217.
[3] X. Xu [et al.] Mater. Chem. Front. 6 (2022) 3143-3173.
[4] E. B. Chubenko [et al.] J. Phys. Chem. C 126 (2022) 4710-4714.
[5] E. B. Chubenko [et al.] Materialia 28 (2023) 101724.
[6] F. Neese Comput. Mol. Sci. 5 (2022) e1606.

Зонные спектры и магнитные свойства легированных латеральных гетероструктур из дихалькогенидов переходных металлов

В. Л. Шапошников*, А. В. Кривошеева, В. Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь

* e-mail: *shaposhnikov@bsuir.by*

Аннотация

Структурные параметры, электронные и магнитные свойства латеральных гетероструктур из двухмерных дихалькогенидов металлов (MoS_2, $MoSe_2$, WS_2 и WSe_2), были оценены посредством компьютерного моделирования из первых принципов. Проанализировано влияние дефектов и примесей, а также легирования атомами переходных металлов на магнитные свойства. Было обнаружено, что вакансия по атому халькогена ведет к существенному снижению величины энергетического зазора. Замещение атомов металла атомами марганца или железа ведет к появлению магнитного момента до 2 μ_B, в то время при легировании атомами хрома соединения остаются немагнитными.

Ключевые слова: латеральная гетероструктура, магнитный момент, электронные свойства, спиновая поляризация, ширина запрещенной зоны.

Введение

Основу современной полупроводниковой базы составляют гетеропереходы между трехмерными полупроводниками с различной шириной запрещенной зоны. Интерес к разработке новых слоистых двумерных (2D) материалов является следствием успеха графена. Среди различных двухмерных материалов выделяются дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) с формулой MX_2 (M – переходной металл; X – халькоген). Они могут существовать в различных фазах, включая полупроводниковую и металлическую. Ширину запрещенной зоны полупроводниковой фазы можно контролировать с помощью изменения элементов M или X, получая ряд 2D материалов в широком оптическом диапазоне, который охватывает видимую и ближнюю инфракрасную области спектра. Кроме того, этот ряд может быть легко расширен путем сплавления разных ДПМ, что позволяет проектировать материалы с индивидуальными свойствами. Комбинация этих свойств превращает 2D ДПМ в перспективные материалы для различных применений. Гетероструктуры (ГС) из 2D ДПМ предлагают множество возможностей. Межплоскостное ван-дер-ваальсовское взаимодействие допускает синтез ГС практически на любой подложке, что дает ГС ДПМ преимущество в таких приложениях, как гибкая оптоэлектроника. 2D ДПМ могут быть сформированы в плоскости с образованием латеральных гетеропереходов [1-3]. Это позволит интегрировать электронные приборы в один тонкий слой. При этом формирование и изучение латеральных наноструктур с заданными свойствами все еще является сложной задачей. В предсказании свойств ГС с учетом расположения слоев и легирования их различными примесями может помочь компьютерное моделирование. Таким образом, исследование путей получения материалов с заданными свойствами и их модификации является актуальным.

Метод расчета

Моделирование электронных и магнитных свойств латеральных ГС (ЛГС) на основе ДПМ (MoS_2, WS_2, $MoSe_2$, WSe_2) осуществлялось с помощью метода псевдопотенциала с базисом на плоских волнах (программный код VASP [4,5]) с функционалом Perdew-Burke-

Ernzerhof (PBE) в рамках обобщенного градиентного приближения [6]. Применение данной методики при расчете свойств бинарных двумерных кристаллов и вертикальных гетероструктур на их основе показало хорошее согласие с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными [7-10]. В расчетах использовались однослойные структуры, состоящие из двух различных соединений. Число ячеек в плоскости варьировалось от двух до пяти, для исключения взаимодействия между слоями использовался слой вакуума толщиной 1 нм.

Результаты и обсуждение

Атомно-структурная оптимизация идеальных ЛГС показала, что они все являются полупроводниковыми соединениями с шириной запрещенной зоны, лежащей в диапазоне от 1,3 до 1,7 эВ. Анализ спектров плотностей электронных состояний (ПЭС) показал, что как валентная зона, так и зона проводимости вблизи уровня Ферми формируются, главным образом, за счет *d*-электронов атомов металла и *p*-электронов атомов халькогена. При этом тип атома металла (Mo или W) или халькогена (S или Se) не оказывает существенного влияния на состав волновых функций вблизи уровня Ферми.

В работе изучались следующие виды структурных неоднородностей: вакансионный дефект по атому металла или халькогена; замещение атома халькогена атомом кислорода или другого халькогена, легирование ЛГС атомами переходных металлов. Зависимость ширины запрещенной зоны от вида дефекта для разных ЛГС представлена на рисунке 1.

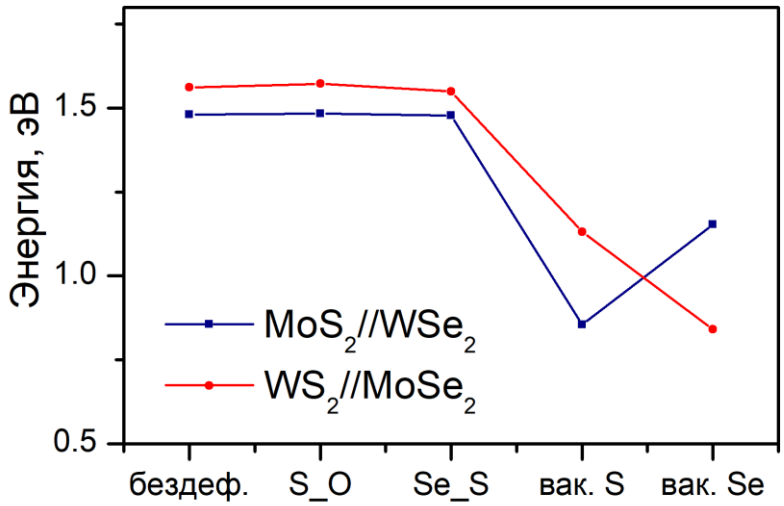


Рисунок 1. Зависимость ширины запрещенной зоны для разных ЛГС от вида дефекта: бездефектная, с замещением атома S атомом O (S_O), с замещением атома S атомом Se (S_Se), с вакансией на месте атома S (вак. S), с вакансией на месте атома Se (вак. Se)

Зонные спектры $WS_2/MoSe_2$ с различными видами дефектов показаны на рисунке 2. Показано, что замещение атомов халькогена атомами кислорода или второго халькогена не оказывает существенного влияния на вид зонного спектра или величину энергетического зазора, в то время как внедрение вакансионного дефекта на место атома халькогена приводит к появлению двух отдельно стоящих зон в запрещенной зоне вблизи уровня Ферми и существенно снижает ширину запрещенной зоны (в 1,5–2 раза в зависимости от типа ЛГС и позиции дефекта); при этом наблюдается смещение экстремумов зон и изменение характера перехода прямой/непрямой. Сами зоны в окрестности экстремумов вдоль некоторых направлений становятся плоскими, что ведет к существенному изменению эффективных масс носителей заряда и, соответственно, транспортных свойств.

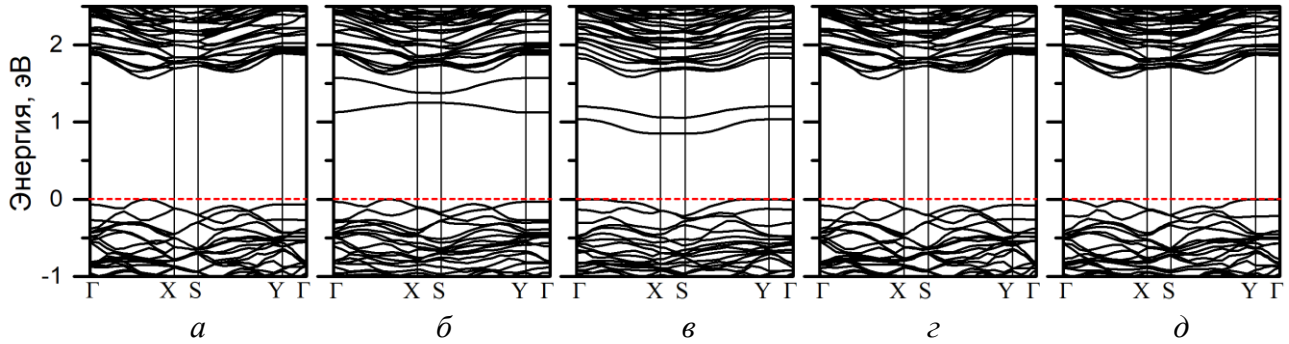


Рисунок 2. Зонная структура $WS_2/MoSe_2$: бездефектная (*а*), с вакансией на месте атома S (*б*), с вакансией на месте атома Se (*в*), с замещением атома S атомом Se (*г*), с замещением атома S атомом O (*д*)

Спин-поляризованные расчеты показали, что присутствие вакансионных дефектов или легирование кислородом не приводит к появлению магнитного упорядочения независимо от типа ЛГС. Однако замещение атомов Mo или W атомами переходных металлов (Cr, Mn, Fe) может приводить к появлению магнитного момента, на величину которого может влиять тип легирующей примеси и замещаемого атома. Так, замещение атомов металла атомом Mn приводит к появлению магнитного момента в 1 μ_B независимо от типа ЛГС и позиции замещаемого атома. Легирование атомами железа носит более сложный характер: в структуре $WS_2/MoSe_2$ замещение атомом железа атома вольфрама ведет к магнитному моменту в 2 μ_B, а замещение атома молибдена – от 0 до 1 μ_B в зависимости от занимаемой позиции. В структуре MoS_2/WSe_2 замещение атомом железа атома вольфрама не приводит к появлению магнитного момента, а атома молибдена – ведет к магнитному моменту в 2 μ_B. При этом соединения становятся полуметаллами, т.е. они являются проводниками для спин-вверх канала и полупроводниками – для спин-вниз канала. Анализ спектров парциальных ПЭС показал, что при легировании $WS_2/MoSe_2$ или MoS_2/WSe_2 атомами переходного металла (Mn или Fe) состояния в запрещенной зоне на уровне Ферми формируются, главным образом, *d*-электронами этого металла. При замещении атомов металла атомами хрома магнитного упорядочения не наблюдается не зависимо от типа ЛГС и позиции атома хрома.

Спин-поляризованные спектры ПЭС в латеральной гетероструктуре $WS_2/MoSe_2$ при замещении атома Mo атомами Cr, Mn или Fe представлены на рисунке 3, а зонные спектры – на рисунке 4.

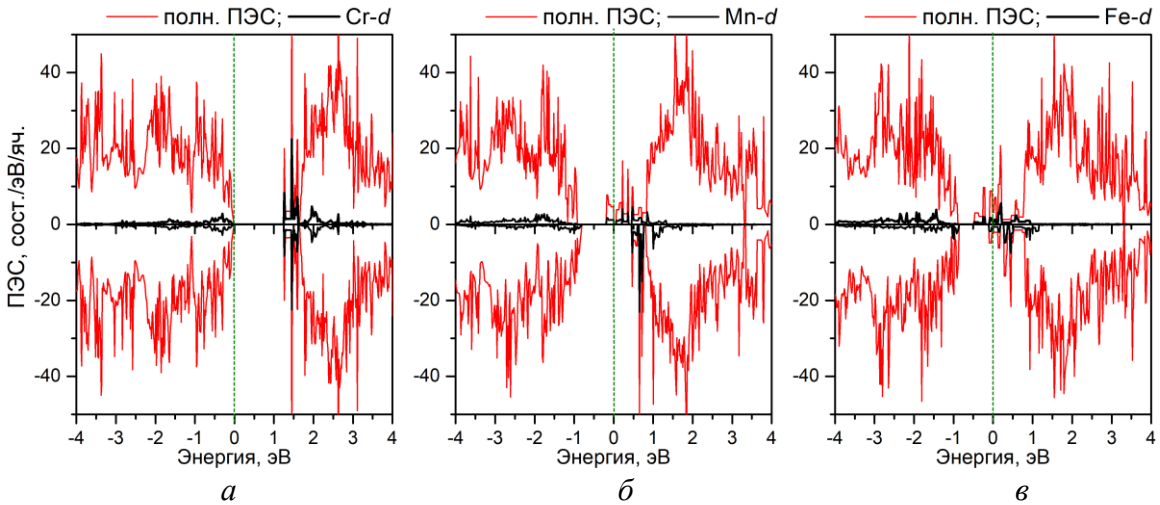


Рисунок 3. Спектры ПЭС $WS_2/MoSe_2$ с замещением атома Mo атомами Cr (*а*), Mn (*б*) или Fe (*в*) для спин-вверх и спин-вниз каналов

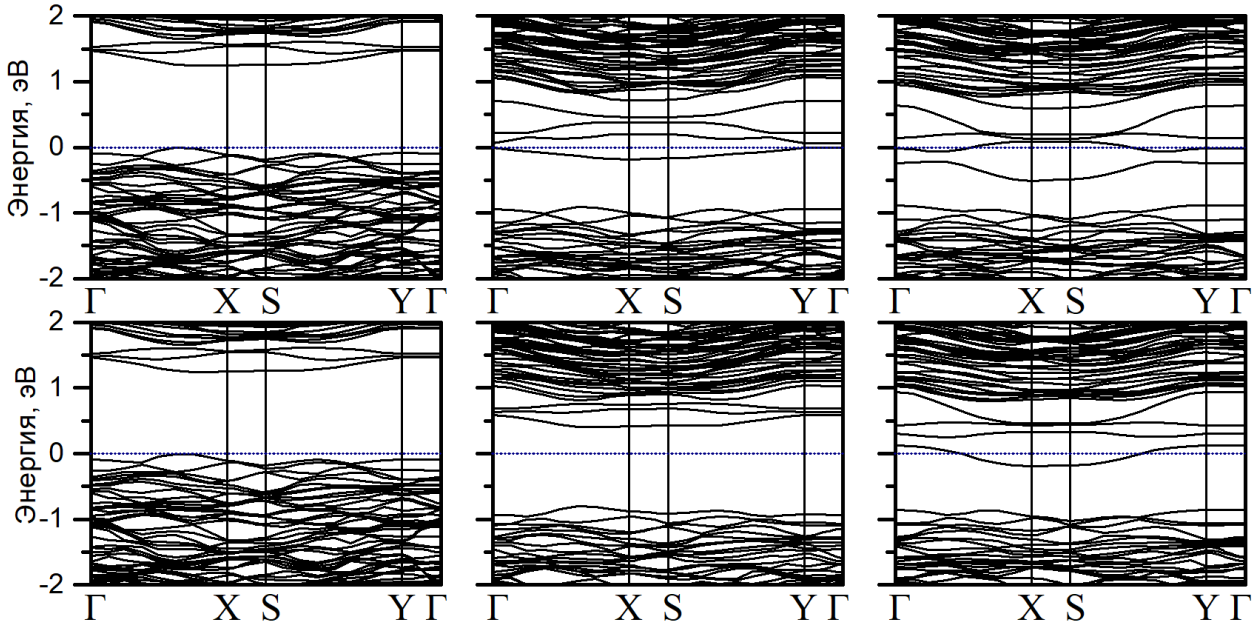


Рисунок 4. Зонные ПЭС $WS_2/MoSe_2$ с замещением атома Mo атомами Cr (*а*), Mn (*б*) или Fe (*в*) для спин-вверх (вверху) и спин-вниз (внизу) каналов

Очевидно, что при легировании атомами хрома соединение остается немагнитным полупроводником, у которого не наблюдается отличий в ПЭС для обоих направлений спинов; замещение атома молибдена атомом марганца ведет к появлению магнитного момента, а соединение становится полуметаллическим (т.е. имеет запрещенную зону только для спин-вниз канала и состояния на уровне Ферми для спин-вверх канала). При замещении атома молибдена атомом железа соединение проявляет металлические свойства в обоих спиновых каналах.

Заключение

Разработана модель латеральной гетероструктуры на основе дихалькогенидов переходных металлов, содержащей дефекты и примеси. Показано, что наличие вакансий и замещение немагнитными атомами не приводит к появлению магнитного момента, хотя влияет на электронные свойства ЛГС. Замещение атомов Mo или W атомами Mn или Fe превращает исследованные наноструктуры в полуметаллы с величиной магнитного момента до 2 μ_B, в то время при легировании атомами хрома соединения остаются немагнитными.

Список использованных источников:

[1] G. Swain [и др.] Nanoscale 13 (2021) 9908–9944.
[2] J. Wang [и др.] Nano-Micro Lett. 11 (2019) 1–31.
[3] J. Lee [и др.] ACS Nano 13 (2019) 13047–13055.
[4] G. Kresse [и др.] J. Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15–50.
[5] G. Kresse [и др.] Phys. Rev. B 54 (1996) 11169–11186.
[6] J. P. Perdew [и др.] Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865−3868.
[7] A.V. Krivosheeva [и др.] Int. J. Nanotechnol. 12 (2015) 654–662.
[8] A.V. Krivosheeva [и др.] J. Semicond. 36 (2015) 122002.
[9] V.L. Shaposhnikov [и др.] Phys. Stat. Sol. B 256 (2019) 1800355.
[10] A.V. Krivosheeva [и др.] Materials Today: Proceedings. 54 (2022) 73–79.

MWCNT-modified NiO and Fe_2O_3 nanostructures: comparative analysis of their sensing capabilities

S. Guluzade[1,2]*, N. N. Musayeva[1]

[1] *Institute of Physics, Ministry of Science and Education, H.Javid ave., 131, AZ 1073, Baku, Azerbaijan*
[2] *Khazar University,41 Mahsati Str., AZ1096, Baku, Azerbaijan*

* corresponding author e-mail: *sgseva92@gmail.com*

Abstract

This study presents the synthesis and characterization of NiO and Fe_2O_3 nanoparticles modified with MWCNTs for gas sensing applications. Using a cost-effective method, the optimized nanocomposites were analyzed via XRD, SEM, and FTIR. Comparative sensing performance revealed enhanced response, selectivity, and sensitivity, highlighting their potential for advanced gas sensor technology.

Keywords: Fe_2O_3, NiO, MWCNT, gas sensor, sol-gel.

Introduction

The increasing need for effective detection of hazardous gases, such as nitrogen dioxide (NO_2), has led to the development of advanced gas sensor materials based on nanostructures. Metal oxide nanoparticles, particularly NiO and Fe_2O_3, are widely studied due to their excellent redox activity, chemical stability, large surface area, and semiconducting properties [1]. These oxides exhibit promising potential for use in gas sensors, supercapacitors, and energy devices. Various low-cost synthesis methods like sol-gel [2] and hydrothermal techniques [3] enable the controlled fabrication of these nanoparticles with desirable crystalline phases and particle sizes, enhancing their performance in real-world applications [4]. However, metal oxides often suffer from limitations such as high operating temperatures and limited selectivity. To overcome these drawbacks, hybrid nanostructures incorporating carbon-based materials like multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) have been developed [5]. MWCNTs possess exceptional electrical conductivity, high surface area, and strong gas adsorption capacity. Yet, in their pristine state, CNTs exhibit chemical inertness [6–8]. Functionalization and decoration with metal or metal oxide nanoparticles significantly improve their surface reactivity and sensing behavior [9]. Recent studies have shown that modifying MWCNTs with Ni and NiO notably enhances sensitivity and selectivity toward NO_2 gas. For instance, f-MWCNTs/NiO-based sensors demonstrated rapid responses (up to 107% within 7 seconds) at room temperature, outperforming both pristine MWCNTs and NiO-only sensors [10]. Similarly, Fe_2O_3 nanoparticles, when properly synthesized and characterized, also show reliable performance in sensing environments [11, 12]. This work focuses on the synthesis and comparative study of MWCNT-modified NiO and Fe_2O_3 nanostructures, aiming to analyze their gas sensing capabilities, with particular emphasis on NO_2 response, selectivity, and stability under ambient conditions.

Experimental

Nickel oxide (NiO) and iron oxide (Fe_2O_3) nanoparticles were synthesized using a simple and cost-effective sol-gel method. For the preparation of Fe_2O_3, 0.1 M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ was dissolved in 100 mL of deionized water and stirred at 1500 rpm under heating. Once the temperature reached 90 °C, 5 M NaOH (prepared in 16 mL DI water) was added dropwise while maintaining constant stirring for 1 hour to achieve a neutral pH (~7). The resulting solution was stirred further until the temperature decreased to room temperature. The precipitate was collected via centrifugation, washed repeatedly

with DI water to remove unreacted ions, and dried in air at 150 °C. Final annealing was performed at 300 °C and 500 °C for 3 hours to form dark reddish Fe_2O_3 nanoparticles from $Fe(OH)_3$ through the reaction: $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$.

A similar method was used for synthesizing NiO nanoparticles. Two approaches were employed. In the first, 0.08 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ was dissolved in 140 mL of 95% ethanol and stirred at 1500 rpm, while 1.6 M NaOH in 200 mL ethanol was added dropwise with continuous stirring. The resulting precipitate was centrifuged, washed with DI water, dried at 100 °C, and annealed at 300 °C for 30 minutes. In the second approach, aqueous solutions of 0.1 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ and 5 M NaOH were used, and the product was annealed under the same conditions. In both cases, $Ni(OH)_2$ was thermally decomposed to NiO as per the reaction: $Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O$, yielding black powders.

The crystallinity, phase composition, and particle size of all synthesized samples were examined using X-ray diffraction (XRD) analysis.

For sensing experiments, each nanoparticle type was dispersed in ethanol and drop-cast onto pyro ceramic substrates to form thin films. Silver electrodes were applied to form resistive sensor structures. The sensors were placed in a sealed test chamber, and NO_2 gas (15 ppm) was introduced via chemical generation ($Cu + HNO_3 \rightarrow NO_2$). Resistance changes were monitored to evaluate gas response. Both NiO and Fe_2O_3-based sensors were tested against NO_2, NH_3, ethanol, methanol, and H_2O vapors to compare sensitivity, selectivity, and stability.

Results and discussion

X-Ray diffraction analysis method using BRUKER DRX500 X ray diffractometer with CuKα radiation of wavelength 1.5406 Å has been performed to identify the phase formation and crystallinity of the obtained powder like Fe-O compound by two calcination temperatures. Fig.1 shows that better crystallinity is obtained at 500°C. The strong diffraction peaks are compared with Standard JCPDS card no.86-0550, which confirm the crystallization in rhombohedral hexagonal phase α-Fe_2O_3. The extra small peaks are explained with remained impurities. The average crystallite size was calculated using Sherrer's formula.

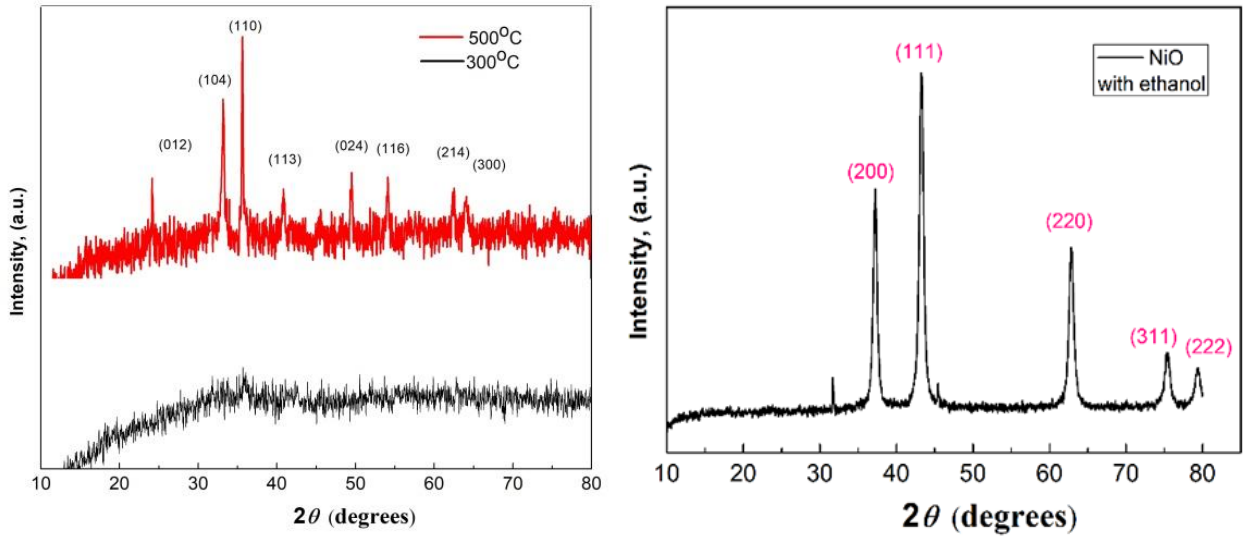


Figure 1. X-ray pattern of a-Fe_2O_3 NPs at different calcination temperatures and NiO with ethanol

The results of X-ray diffraction analysis of Ni-O compound are shown in Fig 1. The peaks were recorded in the positions of (37.3^0), (43.4^0), (62.8^0), (75.3^0) and (79.5^0) in both case. According to these data, the diffraction planes of NiO cubic phase (a = 4.178 A) crystallites correspond to [111], [200], [220], [311] and [222] Miller indices.

The gas sensing responses of Fe_2O_3 and NiO toward various analytes (NO_2, NH_3, C_2H_5OH, and H_2O water vapor) were investigated and are illustrated in Figure 2. The sensor response calculated as $(\Delta R/R)\times 100\%$ revealed notable differences in both sensitivity and selectivity between the two metal oxide materials.

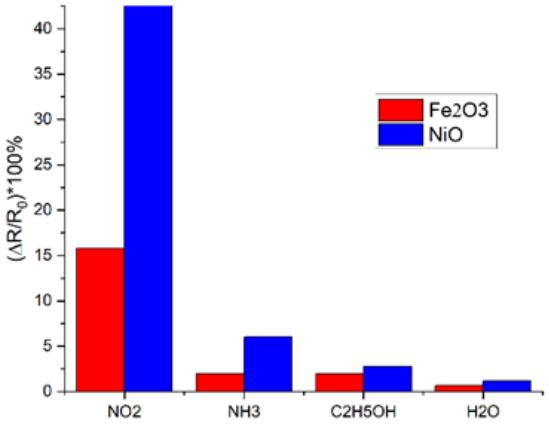


Figure 2. Comparative Gas Sensitivity of Fe_2O_3 and NiO toward NO_2, NH_3, C_2H_5OH, and H_2O

NiO exhibited the highest response toward NO_2, with a value reaching approximately 72%. However, due to limitations in the graphical representation, the response is visually truncated at around 45% in the diagram. In contrast, Fe_2O_3 showed a lower response of ~15% to NO_2, indicating that NiO is significantly more sensitive to nitrogen dioxide and demonstrates strong selectivity for this gas over the others tested.

For NH_3, NiO again displayed a higher response (~6%) compared to Fe_2O_3 (~2.5%), suggesting better sensitivity for ammonia detection. In the case of ethanol (C_2H_5OH), both materials exhibited similar responses in the range of 2.5–3%, implying minimal selectivity differences for this analyte.

Responses to water vapor (H_2O) were minimal for both materials, remaining below 1%, which indicates low interference from humidity and supports the suitability of these sensors for real-environment applications.

Conclusion

NiO demonstrated superior sensitivity and selectivity toward NO_2 and NH_3 compared to Fe_2O_3, making it a promising candidate for applications requiring precise detection of these gases, particularly in complex or humid environments.

References:

[1] C.Wang [et al.] Sensors (2010) 2088–2106.
[2] K. Raja [et al.] Superlattices and Microstructures. (2015) 306-312.
[3] P.S. Patil [et al.] Applied Surface Science. (2002) 211-221.
[4] Swati Kumari [et al.] Journal of Materials Research and Technology. (2023) 1739-1763.
[5] E. H. Espinosa [et al.] Sensors and Actuators B Chemical. (2007) 137-147.
[6] Hira Ijaz [et al.] Inorganic Chemistry Communications. (2023), 111020.
[7] Sevinj Guluzade [et al.] Journal of Nanomaterials and Biostructures (2023) 1363-1370.
[8] Mohd Nurazzi Norizan [et al.] RSC Advances. (2020) 43704.)
[9] Govindhan Maduraiveeran [et al.] Materials Science and Engineering: B. (2021) 115341.
[10] Nahida Nazim Musayeva [et al.] Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. (2023) 1-8.
[11] Antara R. Chakraborty [et al.] Heliyon. (2024) e40000.
[12] Abdenacer Benhammada [et al.] Thermochimica Acta. (2020) 178570.

Минимизация влияния внешних факторов при подготовке гетероструктур на основе кремния

Ш. Б. Утамурадова, Ш. Х. Далиев, А. Ш. Мавлянов, Ф. А. Сапаров*

Научно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана, ул. Янги Алмазар, 20, 100057 г. Ташкент, Узбекистан

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

Аннотация

Исследование переходного слоя на границе оксидных структур играет ключевую роль в микро- и наноэлектронике. В данной работе изучается влияние внешних факторов на свойства переходных слоёв Si-SiO_2 в многослойных структурах металл-диэлектрик-полупроводник. Объектом исследования выбрана структура In-ZnAlO-SiO_2-p-Si-Ag, полученная методом магнетронного распыления на кремниевых подложках КДБ-30 с кристаллографической ориентацией <111>. Анализ структуры позволяет оценить формирование переходного слоя и его влияние на характеристики устройства, что важно для оптимизации технологий создания микроэлектронных компонентов.

Ключевые слова: магнетроное распыление, граница раздела, переходной слой.

Введение

Современные микро- и наноэлектронные устройства требуют высокой стабильности и воспроизводимости оксидных слоёв на границе раздела полупроводниковых структур. Одним из ключевых факторов, влияющих на свойства таких систем, является переходный слой, формирующийся при взаимодействии полупроводника с диэлектриком.

Целью данной работы является получение структуры полупроводник-диэлектрик с минимальным воздействием внешних факторов, а также исследование характеристик переходного слоя. В качестве объекта исследования выбрана структура p-Si/SiO-ZnAlO, для анализа которой использовалась Раман-спектроскопия. Этот метод позволяет предварительно оценить фазовый состав материала и выявить особенности формирования переходного слоя, что имеет важное значение для оптимизации технологических процессов и улучшения рабочих характеристик полупроводниковых приборов.

Экспериментальная часть

Для формирования оксидного слоя на поверхности кремниевых подложек сначала проводится этап очистки, направленный на устранение металлических примесей и органических загрязнений. Для этого используются кислотные и органические растворители, обеспечивающие высокую степень чистоты поверхности перед последующими технологическими процессами.

Стандартный процесс окисления осуществляется при температуре 1200°C и включает два этапа: 90 минут во влажном кислороде и 30 минут в сухом кислороде. В результате формируется оксидный слой толщиной 0,02 мкм.

Далее на окисленную поверхность методом термического напыления наносится слой алюминия, после чего с помощью фотолитографии формируются контактные площадки размером $1{,}98 \times 10^{-2}$ см², что позволяет получить Si-SiO_2 структуру.

Однако данный метод сильно зависит от параметров термообработки и предварительных этапов очистки. В данной работе предпринята попытка формирования оксидного слоя

методом магнитронного распыления без температурного воздействия, что позволило исследовать процесс формирования интерфейса Si-SiO_2 в более мягких условиях (рис.1). Использование данного подхода позволило минимизировать влияние внешних факторов и оценить его влияние на характеристики полученной структуры.

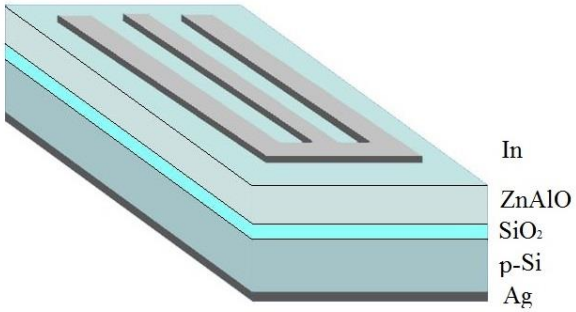


Рисунок 1. Схематическое изображение полученной диодной структуры

Результаты и обсуждение

Для исследования структурных и фазовых характеристик оксидного слоя применялся метод Раман-спектроскопии. Результат (рис. 2) выявил характерные пики, соответствующие соединениям Si, SiO_2, ZnO, ZnAlO и Al_2O_3. Зарегистрированные спектральные линии указывают на формирование однородного и качественного оксидного слоя, без наличия посторонних примесных соединений.

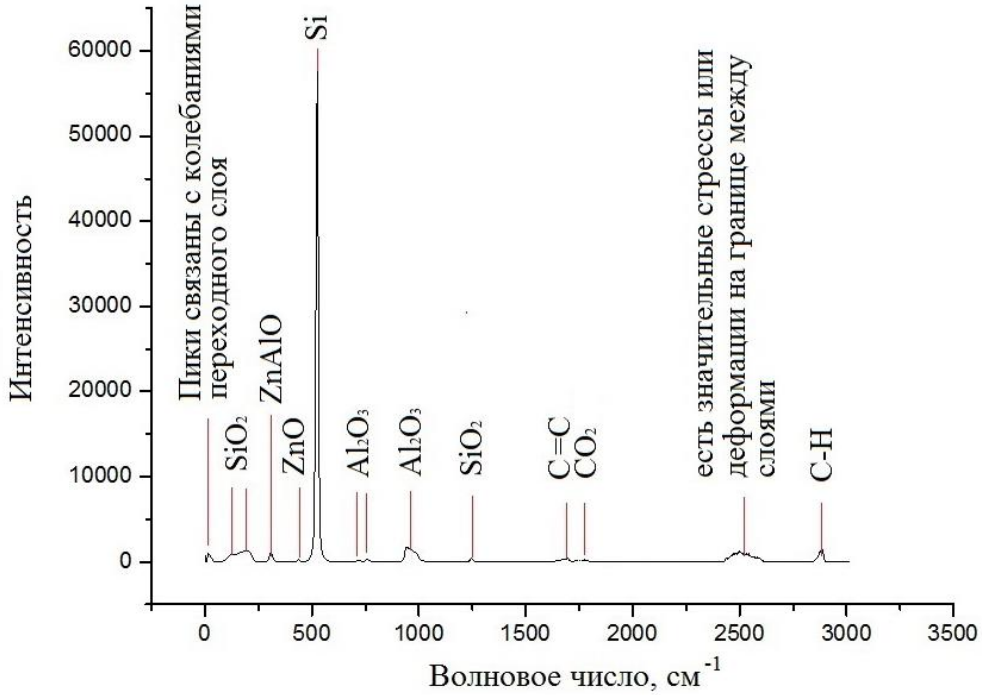


Рисунок 2. Раман-спектр структуры p-Si/SiO_2-ZnAlO. На графике представлены характеристики колебательных мод, соответствующих Si, SiO_2, ZnO, ZnAlO и Al_2O_3. Обнаруженные пики, связанные с SiO_2, подтверждают формирование переходного слоя

Полученный спектр позволил детально проанализировать распределение фаз и наличие структурных деформаций в кремниевых образцах.

Анализируя спектральные пики, можно выделить несколько характерных особенностей. Пик около 520 $см^{-1}$ является характерным для кристаллического кремния и обусловлен

фононными колебаниями атомов в его решетке. В диапазоне 100-300 $см^{-1}$ были выявлены сигналы, которые могут свидетельствовать о межслойных взаимодействиях, в частности, о наличии механических напряжений на границах раздела Si/SiO_2 и $SiO_2/ZnAlO$. Эти взаимодействия оказывают влияние на фононные частоты, что может быть связано с изменением структуры на границе между слоями.

Особое внимание привлек пик в области 2500 $см^{-1}$, который, вероятно, отражает деформационные процессы в решетке кремния на интерфейсе $Si\text{-}SiO_2$. Подобные колебания могут возникать из-за механических напряжений или наличия структурных дефектов в переходном слое. Эти эффекты часто наблюдаются в системах, где сильные межслойные взаимодействия приводят к изменению фононных характеристик.

Дополнительно, в диапазоне 0 - 100 $см^{-1}$ были зафиксированы низкочастотные колебания, связанные с переходными слоями. В системе $p\text{-}Si/SiO_2\text{-}ZnAlO$ такие пики часто указывают на межфазные взаимодействия, связанные с динамическими процессами на границе раздела материалов. В частности, в области контакта $Si\text{-}SiO_2$ могут наблюдаться локальные искажения кристаллической структуры, вызванные механическими напряжениями и изменением связи между атомами.

Заключение

На основе проведенного анализа Раман-спектроскопии можно сделать ряд выводов о свойствах структуры $p\text{-}Si/SiO_2\text{-}ZnAlO$. Обнаруженные спектральные пики указывают на наличие четко выраженных границ между слоями, при этом механические напряжения и межфазные взаимодействия играют ключевую роль в формировании переходных слоев.

Пик 523 $см^{-1}$ подтверждает сохранение кристаллической структуры кремния, в то время как сигналы в диапазонах 100-300 $см^{-1}$ и 2500 $см^{-1}$ свидетельствуют о значительном влиянии механических напряжений и возможных дефектах решетки на интерфейсе $Si\text{-}SiO_2$. Обнаруженные низкочастотные колебания в пределах 0-100 $см^{-1}$ демонстрируют вклад межфазных взаимодействий, связанных с формированием переходных областей.

Таким образом, результаты исследования показывают, что структура $p\text{-}Si/SiO_2\text{-}ZnAlO$ обладает сложными переходными процессами, влияющими на механические и оптические свойства системы. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшей оптимизации технологий формирования оксидных гетероструктур с улучшенными характеристиками.

Список использованных источников:

[1] Sh.Kh. Daliev [et al.] East European Journal of Physics 4 (2023) 206-209.
[2] Sh. Kh. Daliev [et al.] The European Science Review 1-2 (2022) 31-35.

Resonance transitions in the cylindrical barrier as related carbon nanotube states

Yu. I. Bokhan*

Belarusian State Academy of Communications, Vitebsk Branch,
Ilyinsky St., 45, 210001 Vitebsk, Belarus

*e-mail: *yuibokhan@gmail.com*

Abstract

The problem on tunneling in a potential hill of cylindrical symmetry is considered. Energy states in a potential hill are spotted. It is shown that use carbon nanotube allows to create barrier structure for reception and detection of terahertz band of electromagnetic waves.

Keywords: carbon nanotube, potential barrier, cylindrical coordinates, energy states, current.

Introduction

Currently, elements are used to detect weak electromagnetic radiation flows, the principle of which is based on excitation of quantum states in structural components of materials. At the same time, macroscopic properties of materials that change their parameters under the influence of an external field are used to detect electromagnetic fields of the radio frequency range. Weak field detection requires a signal amplification system, which is often a complex system of semiconductor elements with a large noise level. In this regard, of particular interest is the regular structure of resonance-tunnel diodes, which allows, due to resonance transfer, to sharply strengthen the signal without distorting the form. The main way to solve the problem is to create a multi-barrier nanostructured material operating on the principle of resonant charge transfer and having external control of the electromagnetic field.

The use of carbon nanotubes for the purpose of generating/receiving terahertz electromagnetic radiation attracts increasing attention due to the high degree of miniaturization and the possibility of creating highly sensitive receiving devices [1-3]. Resonance tunneling and the effect of negative differential conductivity in nanostructures are caused by purely quantum phenomena of spatial quantization, leading to the emergence of resonant energy levels. Such effects allow the development of new properties of nanomaterials [4].

Theoretical considerations

The use of carbon nanotubes (CNT) seems promising for the purposes of detecting variable fields in the terahertz range due to spectral features of CNT [1]. This is due to the fact that single-layer CNTs have a different kind of spectrum depending on the chirality of the tube.

For such spectrum species, it has been shown [5] that CNTs have their own characteristics in quantum properties.

It is known that quantum conductivity for a narrow conductor (in the absence of scattering along its length) is quantized taking into account the spin moment of electrons in units $2e^2/h$ [5]. terms of resistance, as noted in, $h/(2e^2) \approx 12.9$ kOhm

Kinetic inductance for one-dimensional waveguide systems channeling electron waves, in terms of unit conductor length, is described by a simplified quantized dependence [5]:

$$L_k = \frac{h}{2e^2 v_f}, \quad (1)$$

where h is the Planck constant, V_f is the Fermi velocity for charge is the charge of an electron. For carbon nanotubes, the value of V_f = 8·×10^5 m/s, respectively, and the specific linear quantum inductance will be L_k = 16 nG/μm.

Similarly, with respect case of nanotubes, the quantum capacity per unit length is defined as

$$C_q = \frac{2e^2}{hv_f} \quad (2)$$

At the Fermi speed for graphene and carbon nanotubes, the specific quantum capacitance is of the order of 100 aF/ μm.

The electrostatic capacitance between a wire and a ground plane as shown in figure 2 is given by [5]

$$C_E = \frac{2\pi\epsilon}{\ln(L/d)} \quad (3)$$

This can be approximated numerically as ≈ 50 aF/ μ m,

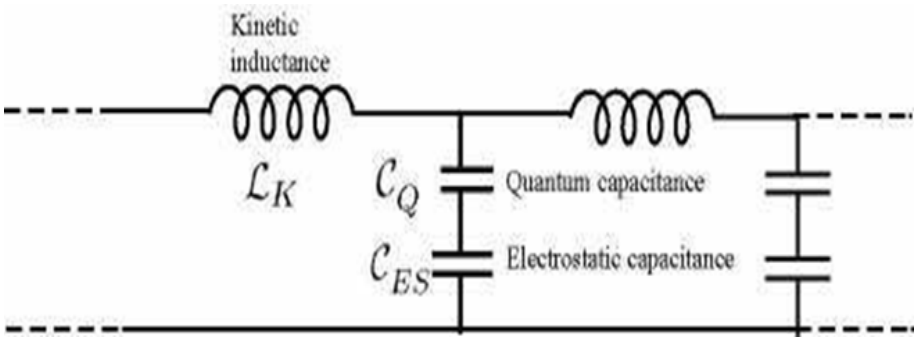


Figure 1. Circuit diagram for 1d system of spinless electrons. Symbols are defined per unit length.

Considering that the length of the CNT is of the order of 1 μm, for the resonant frequency of the antenna from microscopic conductors, we obtain [2] a value of the order of 1 THz.

It should be noted that the resonance frequency thus calculated has a fairly conditional character, since it does not take into account other processes that occur when absorbing an external electromagnetic field. For example, if there are several CNTs located at a certain distance from each other, it is necessary to take into account the linear inductance and the capacity of two or more conductors in the line. Considering two CNTs, as a model of a receiving antenna (Figure 3), it is necessary to take into account the mutual capacity, which is determined by the ratio of the length of the CNTs to its diameter. Therefore, in the receiver all this makes the above estimate of the resonant frequency made in order of magnitude.

In addition, the proposed mechanism for delaying the movement of charge carriers does not provide a clear justification for such inductance and capacitance values that are proportional to the Fermi velocity. The above expressions suggest a complex structure of the Fermi level in the CNT. The explanation of the mechanism may become more transparent, given that the CNT is a cylindrical barrier with a non-trivial state structure. Moreover, these states are located near the carbon cells that make up the base of the CNT.

To find a spectrum within a potential barrier, it is necessary to solve the Schrödinger equation in a cylindrical coordinate system. Here, it should be noted that when considering tunneling processes, a one-dimensional problem [6] is usually solved, as a rule, in a Cartesian coordinate system. However, as will be shown below, the solution in the cylindrical coordinate system has a richer spectrum of states. We also note that the solution of the Schrödinger equation in a cylindrical coordinate system has been known for a long time [7], and in its most general form. For the purposes of analyzing

resonance tunneling conditions, the solution of the first boundary problem in the variable separation method is summarized.

Consider the amount of current caused by the motion of the charges. Using the standard expression for current [6]:

$$I^{a}_{mn} = iC^{2}\left(\psi^{*}_{m}\nabla\psi_{n} - \psi_{n}\nabla\psi^{*}{}_{m}\right) \quad (4)$$

performing simple but cumbersome transformations using the gradient representation in cylindrical coordinates and the relationship between Bessel functions,

$$\frac{d\,J_n(\rho)}{d\rho} = \frac{1}{2}\{J_{n-1}(\rho) - J_{n+1}(\rho)\} \quad (5)$$

get expressions for components of the current vector in state n:

$$I_{\rho} = 0; \quad (6)$$

$$I_{\varphi} = e\frac{\hbar}{\mu}C_1^2[\frac{s}{r}J_n(\rho)J_n(\rho)]; \quad (7)$$

$$I_z = e\frac{\hbar}{\mu}C_1^2 j[J_n(\rho)J_n(\rho)]; \quad (8)$$

where $\rho = kr$, $C_1 = [J_{n+1}(kR)J_{n+1}(kR)]^{-1}$

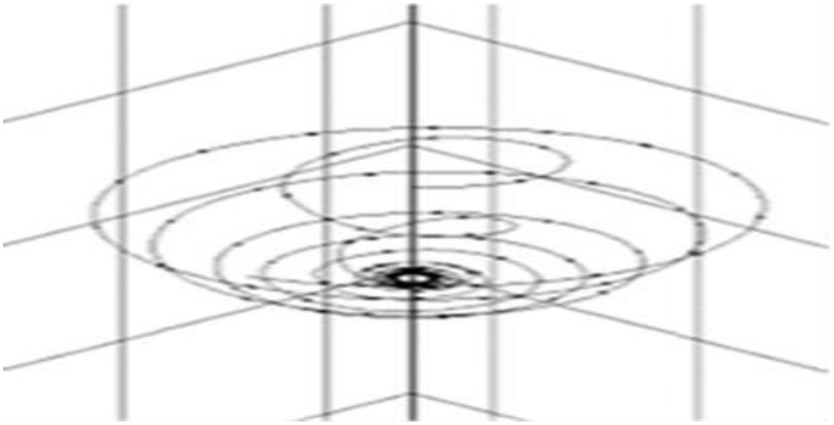


Figure 2. Helical movement of charges in the cylindrical barrier. (n= s= j=1)

A feature of the structure of expressions for current in states (8-9) is the dependence on the radial coordinate, although the radial component is zero. This results in a spiral view of the current density (Figure 2). Accordingly, the magnitude of the magnetic moment will be similar. All this leads to a non-trivial dependence of the current on the applied external magnetic field.

Calculating the current between $n \neq m$ states lead to the appearance of a radial component, moreover, imaginary. It means that the radial component is responsible for absorption of the external field on transitions with different $n \neq m$.

$$I_{\rho} = -ie\frac{\hbar}{\mu}C_2{}^2\left(J_n(\rho)J_{m-1}(\rho) - J_n(\rho)J_{m+1}(\rho)\right) \; - -J_m(\rho)J_{n-1}(\rho) + +J_m(\rho)J_{n+1}(\rho)\big) \quad (9)$$

$$I_{\varphi} = e\frac{\hbar}{\mu}C_2{}^2[\frac{s}{\rho}J_n(\rho)J_m(\rho)] \quad (10)$$

$$I_z = e\frac{\hbar}{\mu}C_2{}^2 j[J_n(\rho)J_m(\rho)] \quad (11)$$

here - $C_2 = [J_{n+1}(kR)J_{m+1}(kR)]^{-1}$ It should be noted that the radial component of the current enters only the reactive part, and the angular and longitudinal component enters the active part. A characteristic feature of the radial component of the "interzonal" current is the change in its sign for certain ratios $n \neq m$. This results in negative differential conductivity, which provides signal amplification. A characteristic feature of the radial component of the "interzonal" current is the change in its sign for certain ratios $n \neq m$. This results in negative differential conductivity, which provides signal amplification. Thus, the assumption of resonant signal amplification at certain transitions between $n \neq m$.

By summing by n, m, we obtain that the radial component of the interzonal current is zero. This confirms absorption gain compensation at various transitions within the barrier. At the same time, the angular and longitudinal components coincide with the accuracy of a constant numerical factor.

In addition, current movements through states with large values of n and m, due to the interleavability property of the roots of the equation $J_n(kR) = 0$it possible to control frequency dependence of current on external field. Indeed, the difference in E values for n,m the various n and implicitly, through the dependence of the roots on the height of the potential barrier, is determined by the value of the applied field. This makes it possible to further tune into resonance, which can be carried out by adjusting the "longitudinal" component of the current, depending on the length of the nanotube.

Results and discussion

The proposed interpretation of the appearance of quantum inductance and CNT, capacitance is qualitative. On the other hand, it allows you to express considerations about the physical mechanism of the appearance of such properties of CNTs.

The appearance of additional current peaks serves as an indication of the excitation of the tunnel system by the external field. Therefore, by changing the value of the field, it is possible to resonantly adjust the system of nanotubes to a certain frequency of the external field.

Such a system is purely electric and allows a wide range of potential values for tuning to resonance with an external field.

The same time, the reverse process, the quasi-resonant absorption of the external field in such a structure, is of considerable interest. Such absorption leads to a change in the conditions for the passage of the barrier and, accordingly, a change in the value of the current and electric field [5].

A real situation, there is a need to take into account the influence of the always present interaction between electrons on the processes of quantum interference and resonance tunneling. The latter follows from the fact that the shift of the resonant level due to interaction is small compared to the energy of the electron, but comparable to the width of the resonant level, dramatically changes the resonant current. This shift can be due to the application of an external field, and a low frequency.

References:

[1] Handbook of Carbon Nanotubes. J. Abraham [et al.] (Eds.) Springer Nature (2022) 2112.
[2] H.G. Schants. The Art and Science of Ultrawideband Antennas. Artech House. (2015). 593.
[3] F. Vigneau [et al.] arXiv:2103.15219 v3 (06.10.2022).
[4] A. Chen [et al.] Chem. Soc. Rev. 42 (12) (2013) 5425—5438.
[5] P.J. Burke [et al.] arXiv: cond – mat/0408418v1 (2004) 15.
[6] M. Razavy. Quantum theory of tunneling World Scientific Publishing (2014) 792.
[7] G.A. Watson. Treatise on the Theory of Bessel Functions. Cambridge University Press (1966) 816.
[8] Yu.I. Bokhan. Proc. X International Conference “Actual Problems of Solid State Physics” Minsk (2023) 494-496.

Magnetic features of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles prepared by the co-precipitation method at low calcination temperature

V. F. Gremenok[1]*, N. N. Musayeva[2], A. I. Zhaludkevich[1], O. F. Minchukova[2], H. Kh. Khalilova[2], B. M. Izzatov[2]

[1] *Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovka Str. 19, 220072 Minsk, Republic of Belarus*
[2] *Institute of Physics, Azerbaijan Ministry of Science and Education, H. Javid ave. 131, AZ1143 Baku, Azerbaijan*

*e-mail: *gremenok@physics.by*

Abstract

$SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles were successfully synthesized from Sr^{2+} and Fe^{3+} precursor salt through co-precipitation technique at low calcination temperature 800 ˚C. The characterization of samples and its properties were investigated using modern instrumental techniques viz. X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The temperature dependence of the specific magnetization of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles was analyzed at 80 - 800 K in 0.86 T magnetic field using the ponderomotor method. It was established that the use of polyvinyl pyrrolidone as a reducing agents in the synthesis process affected the morphology of the powders and resulted in higher the saturation magnetization (57,80 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$) and the coercivity (5167 Oe) of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles.

Keywords: nanocrystalline, hexaferrite, $SrFe_{12}O_{19}$, morphology, magnetic properties

Introduction

Hexaferrites $MFe_{12}O_{19}$ (M = Ba, Sr, Pb) have received much interest and also become massively important materials commercially and technologically. Whereas BaM hexaferrite alone accounting for 50% of the total magnetic materials manufactured globally, at over 300 000 tonnes per year, and they have a multitude of applications in MRI (magnetic resonance imaging), magnetic recording media, microwave absorbing materials, telecommunication and magneto-optical devices [1-3]. The strontium hexaferrite ($SrFe_{12}O_{19}$) is of special importance since it has drawn the attention of numerous researchers due to its unique electromagnetic behavior and applicability in a variety of fields. This is due to its high saturation magnetization, high coercive force, high Curie temperature (740 K), strong magnetocrystalline anisotropy, great resistance to corrosion, and high chemical stability [3-5]. Various studies over the last decades have sought to create unique strategies for improving the structural, electrical and magnetic characteristics of hard magnetoplumbite type ferrites. The typical method of producing SrM materials is to sinter and calcine a mixture of carbonates and oxides at high temperatures [3, 4]. The primary disadvantage of this technique is the greater particle size and massive energy consumption. Co-precipitation synthesis has advantages due to higher chemical homogeneity, a lower calcination temperature needed to generate the ferrite phase, and ferrite with finer particle size [6]. The preparation of nanomaterials is particularly well suited for co-precipitation. Because of these benefits, $SrFe_{12}O_{19}$ powders were produced for the current investigation using the co-precipitation method.

This work presents the results of studies on the preparation and magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles (NPs) synthesized by two different co-precipitation methods.

Experimental

$SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, polyvinyl pyrrolidone (PVP), sodium hydroxide (NaOH) and sodium carbonate ($NaCO_3$) were used as initial materials for $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles (NPs) synthesis by two different co-precipitation methods.

Method 1 (Sample 1). $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ salts with 1:12 ratio are dissolved in 80 ml of deionized (DI) water and mixed on a magnetic stirrer at a speed of 1200 cycle/min. 1 gram of PVP was added to the solution in small doses and mixed. Then the solution was placed in an ultrasonic bath with a frequency of 68 kHz and mixed for 30 minutes. 16 grams of NaOH dissolved in 60 ml of DI water is added to the initial solution in small doses and mixed. The mixing was stopped at a 10.5 level of pH, when a rapid precipitation of dark cranberry color precipitate occurrred. The obtained precipitate was washed repeatedly by centrifugation until the pH became 8. After filtering, the precipitate poured into a ceramic pot and dried at 150 ˚C in chamber and calcinated at 800 ˚C for 4 h.

Method 2 (Sample 2). 2 solutions were prepared separately: the 1st solution consisting of $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ salts in a 1:12 ratio was added to 80 ml of DI water and mixed on a magnetic stirrer with 1200 cycle/min speed. The 2nd solution consisted of 10% NaOH and 10% $NaCO_3$. 50 ml of the 2nd solution was added to the 1st solution in small portions and mixed continuously in a 68 kHz ultrasonic bath. The process stopped when the pH value reached 11. The obtained precipitate was washed repeatedly by centrifugation until the pH value was 8 and dried in a ceramic pot at 150 ºC in chamber and calcinated at 800 ˚C for 4 h.

X-ray diffraction measurement was performed on a Rigaku Ultima IV X diffractometer with CuKα radiation source (λ = 1.5406 Å). Surface morphology and size of the nanoparticles were examined using Electron microscope Zeissevo (Zeiss, Germany) and Hitachi H-700 transmission electron microscopy (TEM). Temperature dependences of the specific magnetization of NPs were obtained in the temperature range 8 - 800 K in 0.86 T magnetic field using the ponderomotor method. The magnetization loops for the samples were measured at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM, PPMS Cryogenic Ltd).

Results and discussion

The results of XRD analysis showed that of $SrFe_{12}O_{19}$ samples synthesized by both chemical methods exhibit a hexagonal magnetic plumbite crystal structure with space group P63/mmc (JCPDS card, No 33-1340). Based on the obtained XRD patterns, the size of the two types of the nanoparticles was calculated using the Williamson-Hall method, which is 24 nm and 25 nm, respectively.

The SEM and TEM techniques were applied to investigate the morphology of the synthesized powerdes and to estimate the average particle size of the said materials. Figure 1 inducates the SEM imergies of the samples synthesised by both methods.

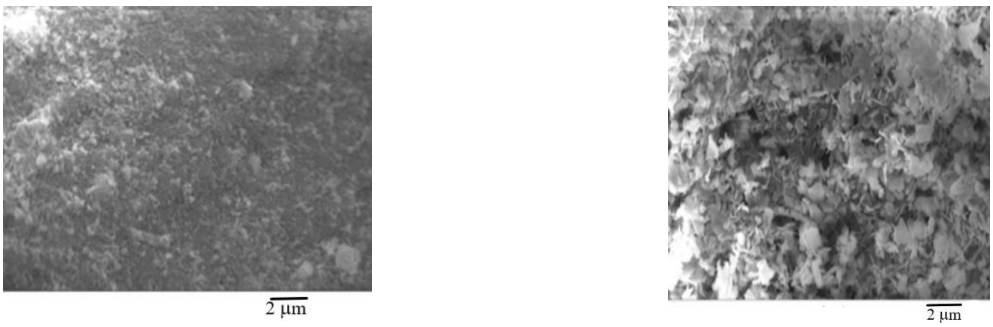


Figure 1. SEM images of the $SrFe_{12}O_{19}$ powders: sample 1 (left), sample 2 (right)

The SEM images confirm the clear morphology which is the formation of nanostructured ferrite. The morphology of samples presents the characteristic of hexagonal platelet and magnetic particles attract each other, it results in agglomeration and overlap between those particles. TEM analysis shows how the agglomerates are split and the spherical nanoparticles are separated during

ther sample preparation. The average particles size is approximately within the range of 20 - 30 nm. Crystallite sizes calculated from XRD analysis are consistent with the sizes obtained from TEM.

Magnetic properties are strongly influenced by many parameters, including the crystallinity, size, shape, and crystal defects of the material. Temperature dependences of the specific magnetization of samples were obtained in the temperature range 80 - 800 K in 0.86 T magnetic field using the ponderomotor method (Figure 2).

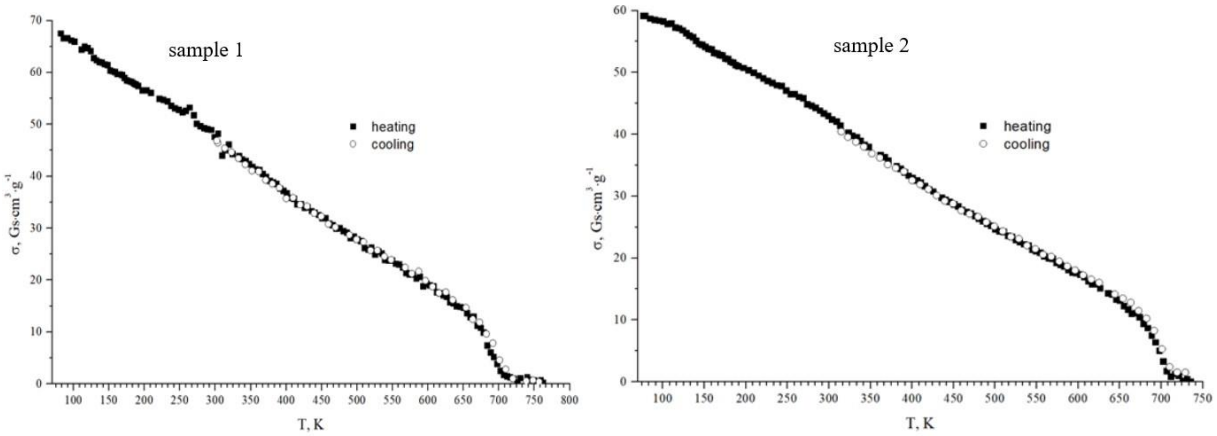


Figure 2. Temperature dependence of the specific magnetization of $SrFe_{12}O_{19}$ samples

The specific magnetization value at 80 K is 67.55 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$for sample 1 and 59.15 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ for sample 2, which is slightly lower than the specific magnetization value for strontium ferrite obtained by other technologies [7, 8]. With increasing temperature, the specific magnetization gradually decreases, and below the Curie temperature it decreases quickly until becomes equal to zero. The Curie temperature is 702 and 706 K for sample 1 and 2, respectively. According to the theory of the spontaneous magnetization process, as the temperature rises, the distance between atoms increases, reducing the effect of exchange interaction. Besides, as a result the of thermal motion law of continuous destruction of the magnetic moment orientation of atom, the saturation intensity of spontaneous magnetization decreases as long as the temperature not exceeds the Curie point. This leads to the destruction of the regular orientation of the magnetic moment of atom, the absence of spontaneous magnetic moment and the transformation of the material from the ferromagnetic phase to the paramagnetic phase.

Figure 3 shows the room-temperature magnetization versus magnetic field, *σ(H)* hysteresis loop measurements with the maximum applied magnetic field of 3.0 T for the nanocrystalline $SrFe_{12}O_{19}$ materials produced by two methods.

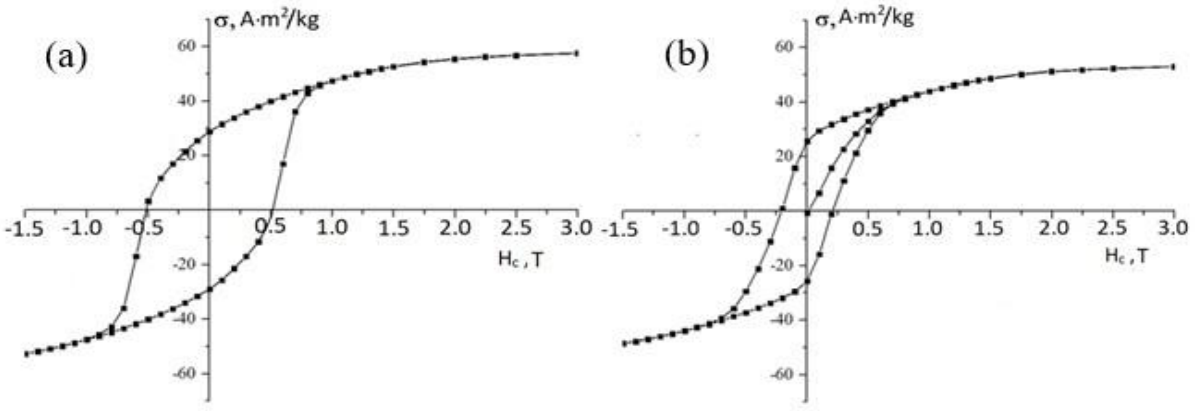


Figure 3. Magnetic hysteresis loops for $SrFe_{12}O_{19}$ powders at 300 K: (a) sample 1, (b) sample 2

All these $\sigma(H)$ curves imply the hard ferromagnetic characteristics features of $SrFe_{12}O_{19}$ NPs. The saturation magnetization (σ_S), the remanent magnetization (σ_R) and the coercivity (H_C) were determined from the magnetization hysteresis loops of the studied $SrFe_{12}O_{19}$ powders. It can be seen that the saturation of magnetization is reached at field of about 1.7 T (17000 Oe) for both samples. The obtained values for two ferrite powders at 300 K are given in Table 1. It is seen from the table that the value of coercivity in sample 1 is 2 times higher than in sample 2. Due to the dependence of the coercivity on the size, structural inhomogeneity and etc. of the nanoparticles which the material contains, we assume that the value of the magnetic field that causes the magnetization saturation in sample 1 also increases the value of the coercivity.

Table 1. Magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ samples at 300 K

sample	σ_S, $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	σ_R, $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	H_C, Oe	σ_R/σ_S
No.1	57.80	29.43	5167	0.51
No.2	53.01	25.74	2091	0.50

The reorientation of magnetization of the materials to its easiest axis determined from the rectangular ratio ($R_S = \sigma_R/\sigma_S$). For the present $SrFe_{12}O_{19}$ materials, the R_S value is ≥ 0.5, indicating that all samples are in the single magnetic domain and the particles interact via magnetostatic interactions [7, 9]. The aggregation of nanoparticles, which is visible in SEM pictures as well, is caused by magnetostatic interactions. Strontium ferrites are excellent candidates for magnetic recording applications because of their low coercive field and strong saturation magnetization.

Conclusion

The effect of technological regimes of producing nano-sized $SrFe_{12}O_{19}$ powder on their structural and magnetic characteristics were studied. The SEM study confirmed that samples exhibit relatively well defined hexagonal like grains. Crystallite sizes, obtained from XRD analysis of $SrFe_{12}O_{19}$ materials are consistent with the sizes from TEM. It has been established that with increasing temperature, the material transitions from the ferrimagnetic phase to the paramagnetic phase with a Curie temperature of about 700 K. The use of polyvinyl pyrrolidone as a reducing agents in the synthesis process at calcination temperature 800 ˚C affected the morphology of the powders and resulted in higher the saturation magnetization (57.80 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$) and the coercivity (5167 Oe) of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles. It is show that the literature values were better but incase of calcination temperature, the present work is lower than the literatures.

References:

[1] L.M. Letjuk [et al.] Technology of ferrite materials for magnetoelectronics. MISiS (2005) 352.
[2] S. Tyagi [et al.] Ceram. Intern. 37 (2011) 2631-2641.
[3] S. A. Mathews [et al.] Curr. Appl. Phys. 29 (2021) 39-53.
[4] L. Chao [et al.] J. Appl. Phys. 113 (2013) 67-70.
[5] V. Turchenko [et al.] J. Alloys Compd. 821 (2020) 153412.
[6] S. R. Janasi [et al.] Mater. Sci. Forum 498–499 (2005) 119-124.
[7] R. C. Pullar. Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 1191-1334.
[8] M. R. Kumar [et al.] Mater. Res. Express. 4 (2017) 095007.
[9] Md. L. Rahman [et al.] Heliyon 9 (2023) e14532.

Microstructure and electrical conductive properties of surface-modified polyantimonic acid nanoparticles

Yu. A. Lupitskaya *, F. A. Yaroshenko, M. N. Ulyanov, K. A. Ageev

Chelyabinsk State University, 454001, Chelyabinsk, Russia

* e-mail: *lupitskaya@gmail.com*

Abstract

A new technique for the preparation of proton-conducting composite materials with a core-shell structure based on an inorganic proton conductor (polyantimonic acid) modified with hydrated oxides of silicon, vanadium and tungsten has been developed. The surface morphology features of the synthesised nanoparticles have been studied by transmission electron microscopy and their sizes have been determined. The results of measurements of the electrical impedance frequency dependence are presented, and the behaviour of the active and reactive components of impedance and conductivity in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz is analysed. Equivalent electrical circuits modelling the impedance dispersion of the obtained nanocomposites are proposed.

Keywords: composite materials, polyantimonic acid, particles with core-shell structure, impedance spectroscopy, solid-polymer proton conducting membranes.

Introduction

Currently, there is an increased interest in the search for new functional materials with ion-exchange properties, selectivity towards different ions and high proton conductivity at low temperatures [1]. Solid electrolytes and composites based on them enable the creation of alternative power sources, energy storage devices and fuel cells [2]. The basic polymers on which composites are based are ion exchange membranes Nafion (DuPont, USA) or the Russian analogue membrane MF-4SK (JSC "Plastpolymer"). However, despite the unique combination of highly effective properties of proton conductivity, chemical and thermal stability, selectivity and mechanical strength, the use of such membranes in various electrochemical devices has a number of limitations, the most important of which are increased polarisation and a sharp decrease in the proton conductivity of the material in conditions of low humidity. One of the promising approaches could be their doping with surface-modified nanodispersed particles of inorganic proton conductors, which will lead to high proton conductivity in the whole range of humidity values. From this point of view, the use of particles with a modified surface containing additional polyantimonic acid atoms to improve the affinity of the particles to the membrane seems promising for Nafion-based polymer composites.

Experimental section

A suspension of polyantimonic acid (PAA), obtained according to the method [3], and a 5% aqueous solution of sodium silicate, vanadate and tungstate were used as starting components for the synthesis of composite core-shell particles. The conversion of the formed surface-modified PAA particles from the sodium form to the hydrogen form was carried out by repeated treatment of the aqueous suspension of PAA with hydrochloric acid solution until the onset of a negative reaction for chloride ions, followed by dehydration at 383 K for one hour.

The phase composition of the synthesised samples was controlled by X-ray diffraction on a D8 Advance diffractometer (Bruker, Germany). Crystallographic parameters of the structure were refined by the Rietveld method in the PowderCell for Windows 2.4 software environment [4].

The microstructure of surface-modified nanodispersed particles was studied using high-resolution transmission electron microscopy on a JEM-2100F (JEOL, Japan) at an accelerating voltage of 100 kV.

The proton conductivity of the samples studied was measured by impedance spectroscopy using an Elins Z-1500J impedance meter (Elins, Russia) in the frequency range 100 Hz to 1 MHz.

Results and discussion

The X-ray diffraction data (Figure 1) have shown that the sodium and hydrogen forms of synthesised surface-modified PAA particles are characterised by cubic symmetry of the crystal lattice, and the analysis of the extinction laws of the diffraction maxima indicates that all the samples studied crystallise within the pyrochlore type structure (space group Fd-3m). At the same time, on X-ray images of samples of unmodified PAA particles and surface-modified PAA particles with silica (hydrogen form), there is an increase in the intensity of reflections with odd indices relative to reflections with even indices (Figure 1).

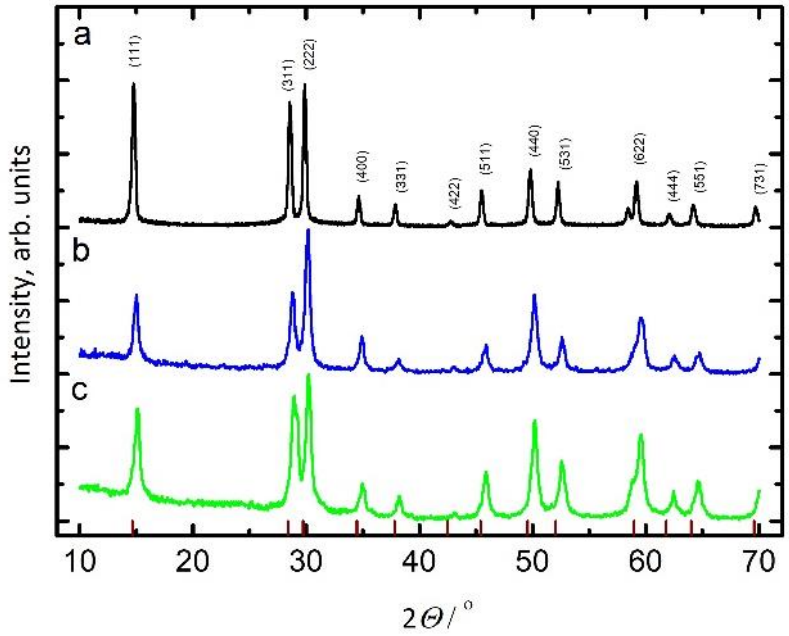


Figure 1. X-ray diffraction patterns of unmodified PAA composition and surface modified PAA particles with silicon oxide: a – PAA; b – PAA@SiO_2 (Na-form); c – PAA@SiO_2 (H-form)

The redistribution of the even and odd index reflections intensity observed in the X-ray diffraction patterns of the samples seems to indicate that the ions occupy certain crystallographic positions in the pyrochlore type structure with a lower atomic X-ray scattering factor. The results of the X-ray diffraction analysis, indicating structural changes in the crystallographic parameters, using the Rietveld method, allowed us to refine the model of the ion population within the Fd-3m pr. gr. structure. In this structure, Sb^{5+} and O^{2-} are statistically located at 16c and 48f positions, respectively, Na^+/H_3O^+ occupy 16d positions, and neutral water molecules can be located at non-equivalent 32e positions.

The surface morphology of the synthesised nanoparticles has been studied by high resolution transmission electron microscopy and their sizes have been determined. It was shown that as a result of surface modification, the particle shape becomes close to spherical, the particle size varies in the range from 20 to 200 nm with a clear contrast boundary between them. Figure 2 shows core-shell composite particles based on PAA modified with silica.

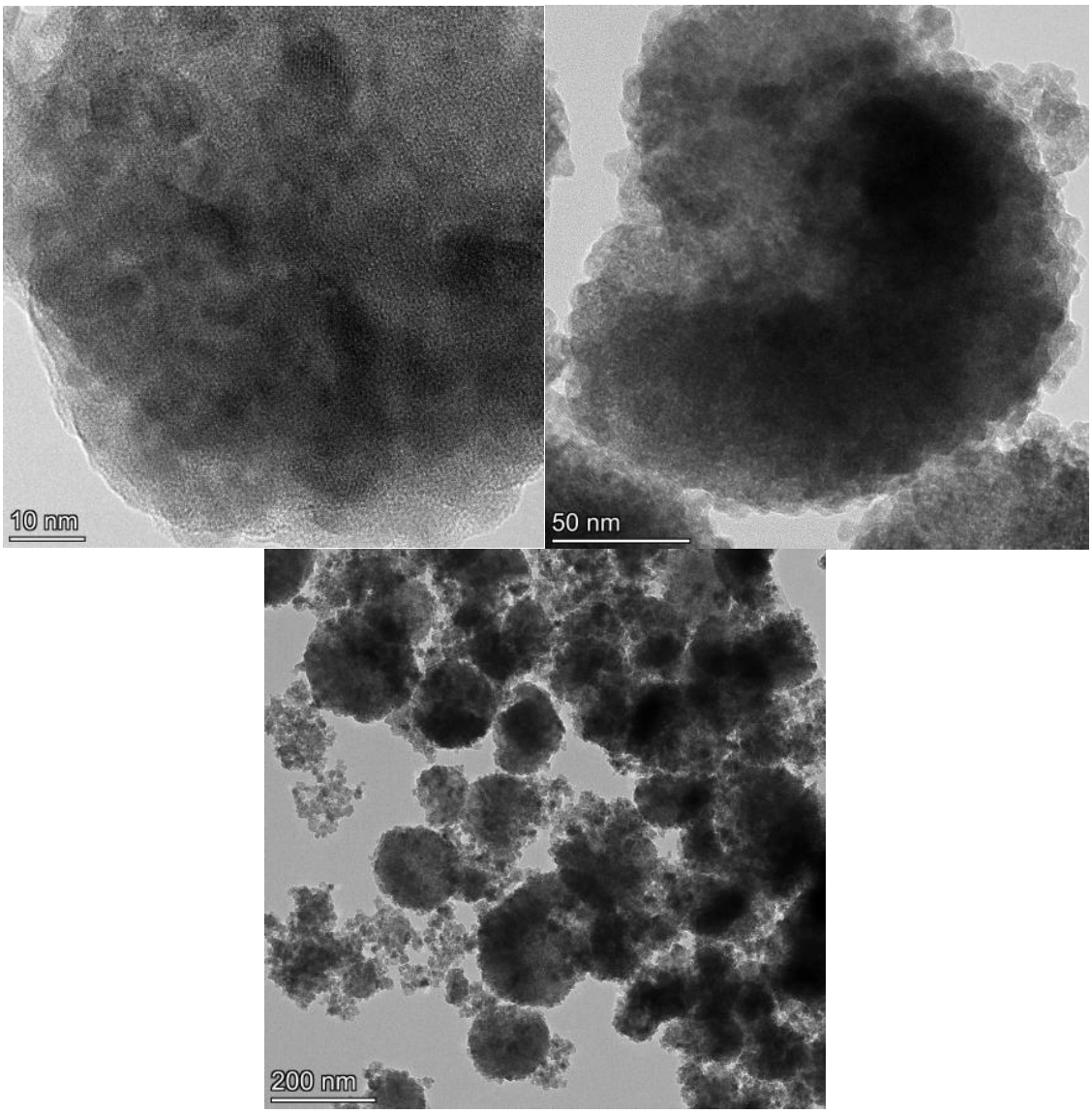


Figure 2. TEM images of core-shell composite particles of PAA@SiO_2 composition

Impedance spectroscopy analysis of synthesized composite particles with a core-shell structure revealed a linear dependence of the logarithm of specific conductivity on the inverse temperature, allowing the determination of proton conductivity activation energy. The activation energy values for surface-modified PAA particles in hydrogen form (60 kJ/mol) were found to be close to those of unmodified PAA particles (43 kJ/mol).

The results of measuring the frequency dependence of electrical impedance allowed us to analyze the behavior of the active and reactive components of impedance and conductivity in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz and propose equivalent electrical circuits to model the impedance dispersion of nanostructured composite particles. In particular, for the PAA@SiO_2 nanocomposite, the electrophysical processes occurring in the high-frequency region can be described by an equivalent substitution scheme (Figure 3a), where an additional link containing a parallel circuit of constant phase shift elements (CPE) and resistor R_2 (Figure 3b) is serially connected to the parallel-connected C_1 and R_1. The second link of the circuit models the region where near-electrode physicochemical processes such as adsorption-desorption and the formation of an electric double layer may take place.

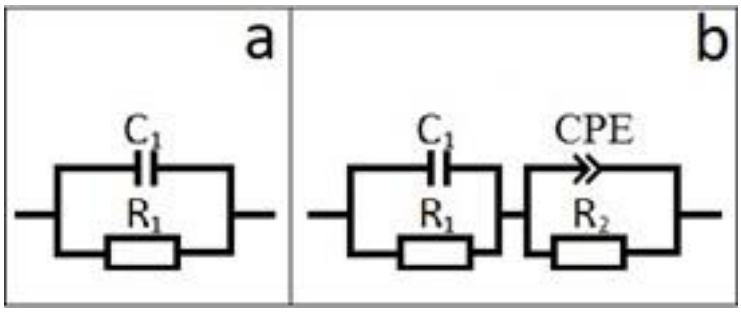


Figure 3. Equivalent substitution schemes of composite particles of the PAA@SiO_2 composition: a – (Na-form); b – (H-form)

The obtained nanocomposites satisfy the requirement for the conductivity of materials in the range of 333-453 K for their use as dopants in solid-polymer proton-conducting membranes and humidity sensors.

Conclusion

The comprehensive studies on the ionic (proton) conductivity of hydrated PAA compounds and composite materials involving alkali metal hydrophosphates have made it possible to develop an understanding of the mechanism for surface functionalization of nanodispersed inorganic compounds with an acidic surface, which significantly affects the hydration and transport properties of solid polymer proton-conducting electrolytes. These studies have also led to the proposal of an alternative approach to the synthesis of new composite nanosized systems characterized by high ionic conductivity and the development of a method for obtaining composite materials with a core-shell structure based on an inorganic proton conductor (PAA) modified with hydrated oxides of impurity iso- and heterovalent elements. The article demonstrates the possibility of modifying the surface of PAA particles with hydrated silicon, vanadium, and tungsten oxides, resulting in the synthesis of core-shell composite particles, where the core consists of polycrystalline PAA particles with a pyrochlore-type structure, and the shell comprises hydrated oxide particles formed on the PAA surface. X-ray diffraction studies have shown that during ion exchange, the symmetry of the crystal lattice of the synthesized nanosized composite particles is preserved within the Fd-3m space group.

Acknowledgement

The work was financially supported by a grant from the Russian Foundation for Advanced Research Projects, Chelyabinsk State University, 2025

References:

[1] I. Stenina [et al.] Inorg. Mater. 53(3) (2017) 253-262
[2] L. Mathur [et al.] Compos. Part B Eng. (2020) 108405
[3] L. Kovalenko [et al.] Pure Appl. Chem. 3 (2020) 505-514
[4] F. Yaroshenko [et al.] J. Electrochem. Sci. Eng. (2023) 911-921

Формирование железной наносетки в матрице пористого анодного оксида алюминия: микроструктура и магнитные свойства

Д. И. Тишкевич[1]*, А. И. Воробьёва[2], Е. А. Уткина[2], С. М. Завадский[2], А. А. Бондарук[1], А. А. Роткович[1], Т. И. Зубарь[1], А. В. Труханов[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» 220072 г. Минск, Беларусь
[2] Кафедра микро- и наноэлектроники, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *dashachushkova@gmail.com*

Аннотация

Методом ионно-лучевого испарения на поверхность пористой анодной оксидной алюминиевой (ПАОА) мембраны были нанесены нанопористые пленки железа толщиной 100 нм. ПАОА-мембрана использовалась в качестве подложки с рельефной пористой структурой, обеспечивающей формирование заданной морфологии Fe-пленки.

Магнитные измерения показали, что полученные пленки обладают выраженной перпендикулярной магнитной анизотропией. Коэрцитивная сила в перпендикулярной геометрии превышает значение, измеренное в плоскости пленки, более чем в 2 раза. Полученные результаты демонстрируют перспективность применения таких наноструктурированных железных пленок в устройствах спинтроники, включая магниточувствительные транзисторы, химические и биосенсоры, а также магнонные кристаллы.

Ключевые слова: магнитные наночастицы; нанопористые пленки железа; пористая мембрана оксида алюминия; пленочные наноструктуры; магнитная анизотропия.

Введение

Наибольший интерес для биомедицинских применений представляют магнитные наночастицы (МНЧ) на основе железа, магнетита (Fe_3O_4) и маггемита (γ-Fe_2O_3) [1]. Согласно статистическим данным, около 92% таких частиц получают химическими методами синтеза, тогда как физические и биологические методы используются лишь в 6% и 2% случаев соответственно [2]. Однако в последние годы методы физического синтеза МНЧ вызывают особый интерес, поскольку позволяют производить наночастицы в промышленных масштабах, что особенно важно для биомедицинских применений.

Перспективным направлением является создание упорядоченных массивов наноструктур различных форм: наностолбиков, нанопроволок, нанотрубок или наносеток [3]. Одним из наиболее распространенных подходов для формирования таких структур является использование пористых шаблонов (таких как поликарбонатные или ПАОА мембраны), которые удаляются после синтеза [4,5].

В данной работе исследован альтернативный подход – синтез нанопористых пленок железа не в объеме, а на поверхности ПАОА-мембран. Основными задачами исследования были: разработка методики получения нанопористых Fe-пленок на ПАОА-мембранах с различной топологией поверхности и комплексное изучение морфологических, структурных и магнитных характеристик полученных наноструктур.

Экспериментальная часть

Мембраны толщиной 3,3±0,2 мкм были изготовлены из фольги Al (99,9994 %) толщиной ~100 мкм при напряжении анодирования 40, 50 и 60 В в водном растворе щавелевой кислоты

(4% $C_2H_2O_4$) при температуре 15 °C. В результате был получен шаблон ПАОА с упорядоченной структурой с различным диаметром пор и толщиной (3,3±0,2 мкм).

Изготовлены три типа образцов ПАОА толщиной 3,3±0,2 мкм с различным диаметром пор и расстоянием между их центрами: образец типа I (напряжение анодирования 40±2 В), образец типа II (напряжение анодирования 50±2 В), образец типа III (напряжение анодирования 60±2 В). Более подробно процесс изготовления таких ПАОА описан в ранее опубликованной работе [6].

Ферромагнитный металл (Fe) наносился методом ионно-лучевого испарения с использованием вакуумной установки ВУ2М при следующих условиях: давление в вакуумной камере — $2 \cdot 10^{-2}$ Па, температура подложки — 303–313 К, скорость осаждения — 0,2 нм/с. Толщина осажденного Fe при заданных условиях осаждения линейно пропорциональна времени осаждения. Использовалась железная мишень с чистотой 99,995%. Шаблоны ПАОА очищались бомбардировкой ионами Ar перед осаждением Fe. Исследования проводились для двух толщин пленки Fe: 30 и 90±5 нм.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлено изображение сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) темплатного образца с нанесенной пленкой Fe (тип образца III (напряжение анодирования 60±2 В)). Толщина пленки Fe составляет 90±5 нм. Однако, при таком увеличении не удалось определить однородность и увидеть морфологические дефекты пленки Fe. Сравнение СЭМ-изображений, представленных на рисунке 1, не позволяет визуально определить места осаждения Fe на поверхности мембран ПАОА. Можно лишь предположить, что осаждение происходит в области ячеек ПАОА вокруг пор и, возможно, в порах оксида, как схематически показано на рисунке 1Б, и формируется ячеисто-пористая гексагонально упорядоченная наноструктура.

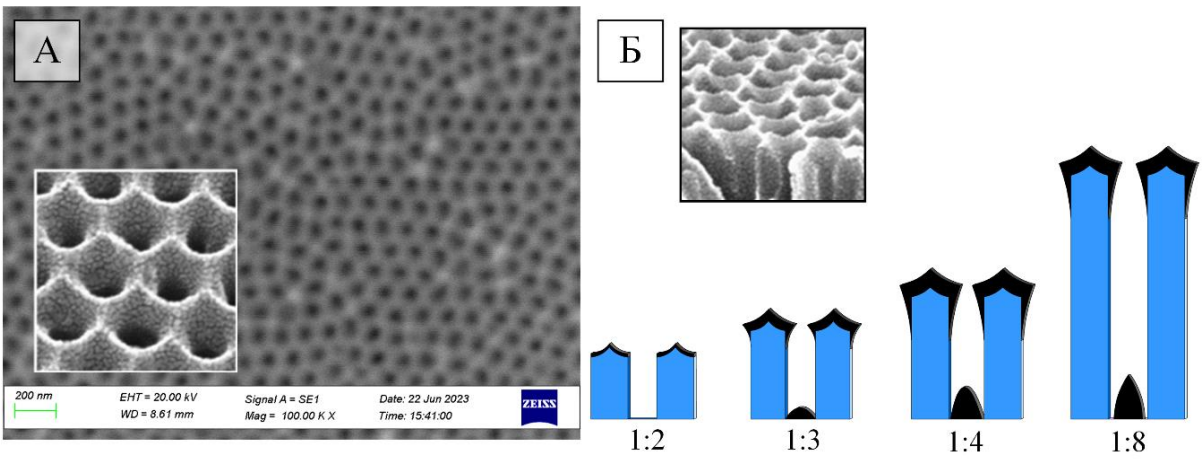


Рисунок 1. СЭМ-изображение поверхности образцов Fe-ПАОА с пленкой Fe толщиной 90 нм: А – образец типа III, Б – теоретическая схема, поясняющая, как происходит осаждение металла на поверхности ПАОА различной толщины из [7].

На рисунке 2 показаны результаты анализа образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). На рисунке 2 показаны многослойные изображения ЭРС для четырех типов образцов: А, Б, В — образцы типа I, II и III с нанесенной пленкой Fe толщиной 90±5 нм и Г — образец типа III с толщиной пленки Fe толщиной 30±5 нм.

Как можно видеть, на всех многослойных изображениях ЭРС (рисунок 2 А–В) отчетливо видна сетка атомов Fe, нанесенных по краям оксидных ячеек и частично внутри пор ПАОА. Сетка повторяет форму поверхности ПАОА с порами немного меньшего диаметра из-за атомов Fe, захваченных внутри пор ПАОА. На многослойных изображениях ЭРС фрагменты

оксида алюминия «просвечивают» через более тонкие области пленки Fe. Очевидно, что толщина пленки Fe в этих местах значительно меньше 90 нм.

Для образца типа III с пленкой Fe толщиной 30±5 нм ситуация обратная (рисунок 2 Г). Атомы Fe проявляются в виде красных островков на зеленом фоне (поверхность пористого оксида алюминия). Это не пористая пленка с фрагментами другого материала, а островковая пленка в виде дискретных пятен, обусловленных осаждением на рельефную поверхность.

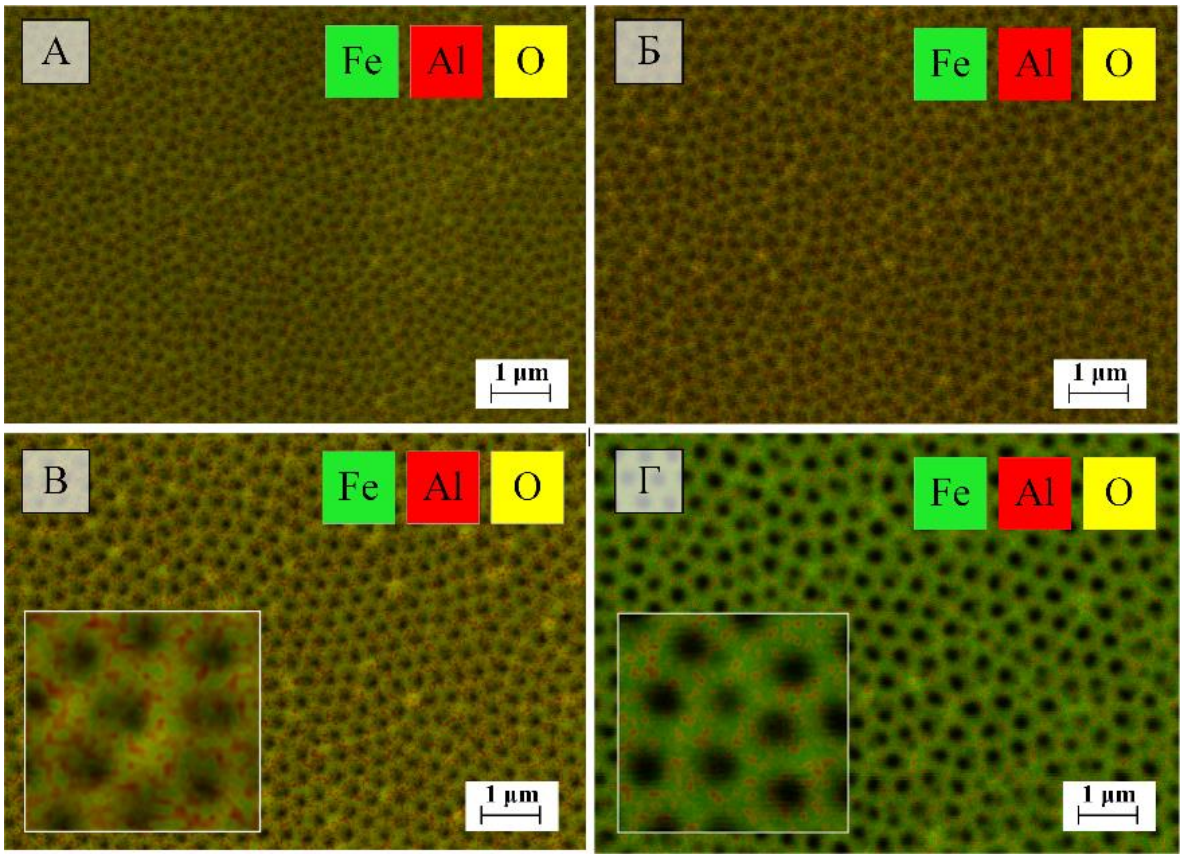


Рисунок 2. Многослойные ЭРС-изображения для образцов трех типов с нанесенной пленкой Fe толщиной 90±5 нм: А, Б, В – образцы типа I, II и III соответственно, Г – образец типа III с толщиной пленки Fe 30±5 нм.

С помощью методов СЭМ и ЭРС показано, что морфология тонких пленок Fe, нанесенных на матрицы ПАОА с различными морфологическими параметрами и соответствующими особенностями топографии поверхности, полностью повторяет морфологию используемого пористого шаблона. Пленки равномерно осаждаются на области ячеек ПАОА вокруг пор и частично в поры, образуя ячеисто-пористую гексагонально упорядоченную наноструктуру.

Далее были изучены, проанализированы и сравнены с магнитными свойствами объемных пленок Fe и литературными данными. Магнитное поле H было ориентировано вдоль поверхности пленки (H//) и вдоль ее нормали (H⊥) во время измерения кривых намагничивания M(H). Температуры измерения составляли 4,2 и 300 K.

Из представленных результатов видно, что магнитные параметры исследованных нанокомпозитов Fe-ПАОА существенно выше, чем у объемного α-Fe и пленок Fe сопоставимой толщины (90 нм). Результаты магнитных измерений также показывают, что нанопористые пленки Fe обладают перпендикулярной анизотропией с выраженной магнитной анизотропией вдоль нормали к их поверхности.

Таблица 1. Сравнение магнитных параметров нанокомпозитов Fe-ПАОА для различных типов образцов

T, K	U, B	H_c, ⊥ Э	H_c, II Э	M_r, ⊥ эме/г	M_r, II эме/г	M_s, ⊥ эме/г	M_s, II эме/г	M_r/M_s ⊥	M_r/M_s ∥
300	40 I	292	182	0.068	0.322	0.502	0.798	0.14	0.40
	50 II	328	135	0.209	0.268	0.699	0.601	0.30	0.45
	60 III	282	179	0.072	0.220	0.400	0.413	0.18	0.55
	Тонкие пленки Fe	-	30-80	-	-	-	-	-	-
4.2	40 I	512	372	0.087	0.575	0.591	0.800	0.15	0.72
	50 II	602	205	0.215	0.425	0.807	0.599	0.29	0.71
	60 III	441	344	0.091	0.302	0.499	0.511	0.18	0.60

Для всех типов пленок Fe характерна перпендикулярная магнитная анизотропия с увеличением коэрцитивной силы $H_C\perp$ примерно в 1,6 раза при измерении в перпендикулярной геометрии по сравнению с кривыми, полученными в плоскости пленки Fe ($H_C\perp\approx300$ Э и $H_C//\approx180$ Э) для пленок Fe в образцах типа I и типа III) и в 2 раза для пленок типа II. Особенностью пористых пленок является снижение квадратичности зависимостей M(H⊥) до ~0,14-0,18 (для двух температур наблюдаются практически одинаковые значения), что может быть связано с нарушением сонаправленности магнитных моментов в материале, нанесенном на различные участки подложек ПАОА.

Заключение

Разработан технологический метод получения нанопористых пленок Fe на поверхности шаблонов ПАОА с различными морфологическими параметрами. Изготовлены экспериментальные образцы трех типов нанокомпозитов Fe-ПАОА с различным диаметром пор. Разработанный метод и режимы совместимы с кремниевой технологией производства микро- и наноэлектронных устройств.

Установлено, что магнитные параметры нанокомпозитов Fe-ПАОА существенно выше, чем у объемных пленок α-Fe и Fe сопоставимой толщины (~90 нм). Результаты магнитных измерений показали, что нанопористые пленки Fe обладают перпендикулярной анизотропией свойств с выраженной магнитной анизотропией вдоль нормали к их поверхности. Управляемые магнитные свойства полученных пленок Fe позволяют использовать их в широком спектре практических приложений: для изготовления магниточувствительных транзисторов, химических и биохимических сенсоров, магнонных кристаллов, в качестве материала наноэлектродов для изучения электрохимических процессов в нанометровом диапазоне.

Список использованных источников:

[1] K. L. Metlov [и др.] Jetp Lett. 118 (2023) 105-111.
[2] S.A.M. Khawja Ansari [и др.] Mater. 12(3) (2019) 465.
[3] M.R. Zamani Kouhpanji [и др.] Sensors 20(9) (2020) 2554.
[4] W. Lee [и др.] Chem. Rev. 114 (2014) 7487-7556.
[5] C.T. Sousa [и др.] Appl. Phys. Rev. 1 (2014) 031102.
[6] A.I. Vorobjova [и др.] Appl. Phys. A: Materials Science & Processing 1 (2018) 124-132.
[7] Y. Lei [и др.] Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 465–539.

Исследование состава и структуры пленок HfO_x методами ЭОС и ВП ВИМС

Н. В. Александров[1,2]*, А. В. Горячев[1], Е. П. Кириленко[1], А. А. Дудин[1], Г. А. Рудаков[1]

[1]ИНМЭ РАН, ул. Нагатинская, д. 16а, корп. 11, 115487 г. Москва, Россия,
[2]Университет науки и технологий «МИСиС», , Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1, 119049 г. Москва, Россия

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

Аннотация

В работе проведен профильный анализ тонких пленок оксида гафния методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (ВП ВИМС). Пленки были получены в разных технологических процессах на кремниевых подложках и на кремниевых подложках с подслоем SiO_2. На эталонном образце порошка HfO_2 были отработаны условия анализа, учитывающие артефакты ионного травления и воздействия электронного пучка на образец, а также получены и занесены в базу данных эталонные Оже-спектры HfO_2, которые использовались для факторного анализа спектров исследуемых образцов.

Ключевые слова: электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), время-пролетная вторично-ионная масс-спектрометрия (ВП ВИМС), профильный анализ, артефакты профильного оже-анализа, факторный анализ.

Введение

Оксид гафния (HfO_x) привлекает значительное внимание в качестве High-k диэлектрика благодаря термической стабильности и значительной ширине запрещенной зоны. В то же время более высокая диэлектрическая проницаемость HfO_x по сравнению с оксидом кремния позволяет создавать более тонкие диэлектрические слои при сохранении эквивалентной толщины оксида, способствуя масштабированию устройств микроэлектроники [1,2]. Однако эксплуатационные характеристики таких плёнок критически зависят от их состава и структуры. При уменьшении толщины слоёв большую роль играют границы раздела, состав которых зависит не только от условий синтеза, но и от условий эксплуатации. В частности, к деградации диэлектрических характеристик плёнок HfO_x могут приводить неоднородность распределения элементов, образование гидроокислов на поверхности плёнки HfO_x и на границе раздела с подложкой и взаимодействие с подложкой с образованием, например, силицидов [3,4].

Экспериментальная часть

Исследование образцов проводилось на электронном Оже-спектрометре JAMP-9510F фирмы JEOL и время-пролетном вторично-ионном масс-спектрометре TOFSIMS-5 фирмы IonTOF GmbH. Исследовались образцы пленок HfO_x разной толщины, полученные на кремниевых подложках методами атомно-слоевого осаждения (АСО) и электронно-лучевого напыления в вакууме, а также плёнки металлического Hf, полученные методом магнетронного напыления на кремниевой подложке и на кремниевой подложке с подслоем SiO_2. Оже-спектры регистрировались при ускоряющем напряжении первичного электронного пучка 10 кВ, токе пучка 20–35 нА. Для уменьшения плотности первичного тока без потери вторичного сигнала (уменьшения влияния артефактов воздействия электронного пучка на образец) при регистрации спектров электронный пучок расфокусировали, диаметр области анализа составлял ~150–200 мкм. Первичный ток и степень расфокусирования первичного пучка

выбирались из следующих соображений: за время воздействия электронного пучка на образец, в пять раз превышающее время регистрации спектра, не происходит изменение спектра. Распыление образца при профильном анализе проводилось ионами Ar^+, угол травления 41° относительно плоскости образца. Анализ методом ВП ВИМС проводился в следующих условиях: травление кратера проводилось ионами цезия Cs (для анализа отрицательно заряженных ионов) с энергией 500 эВ, растр 300×300 мкм; анализирующий пучок: ионы висмута Bi_3^+, с энергией 30 кэВ, ток ионного пучка 0,61 пА, растр 100×100 мкм.

Результаты и обсуждение

Форма и энергия оже-пиков конкретного атома изменяется в зависимости от его химического окружения из-за изменения энергии связи электронов на остовном уровне и изменения локальной плотности состояний в валентной зоне, что подробно рассмотрено в монографиях [5,6] и многих статьях [7,8]. В настоящее время идентификация возможных химических состояний элемента по Оже-спектрам проводится методом факторного анализа [9]. В качестве «факторов» при анализе обычно используются спектры сравнения или «эталонные» спектры. Важно, чтобы спектры сравнения были получены в тех же аналитических условиях, в которых происходит регистрация рабочих спектров исследуемых образцов. В данной работе были получены спектры сравнения для Hf, HfO_2 и HfN (рисунок 1), которые использовались для определения состава пленки HfO_x при анализе экспериментальных образцов.

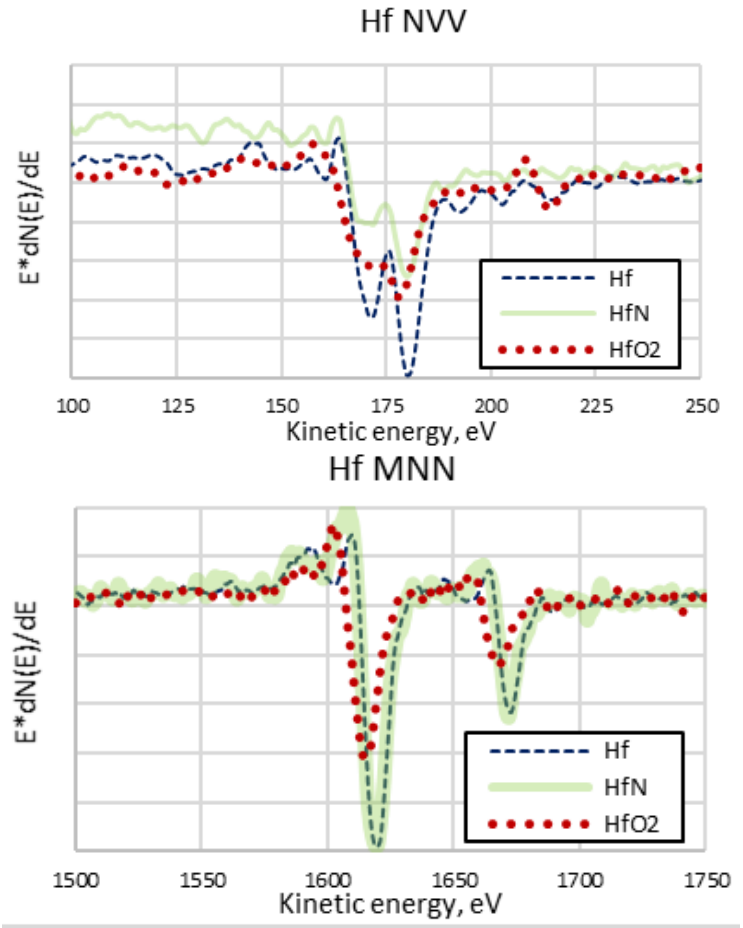


Рисунок 1. Дифференциальные Оже-спектры пиков Hf NVV и Hf NMM спектров сравнения

На рисунке 1 видно, что Оже-пики Hf отличаются по форме и энергетическому положению. В работах некоторых исследователей [10] приводятся сведения о зависимости

относительных интенсивностей оже-пиков Hf и O в HfO_2 от энергии ионов Ar^+ при профильном анализе, что обосновывают преимущественным распылением кислорода. При проведении профильного Оже-анализа установлено, что при разных ускоряющих напряжениях ионов аргона (1, 2 и 3 кВ) соотношение интенсивностей Оже-пиков O и Hf MNN не меняется, но при этом изменяется соотношение интенсивностей оже-пиков Hf MNN и Hf NVV. Изменение интенсивности и формы пика Hf NVV объясняется изменением распределения плотности состояний в валентной зоне из-за внесения заряда ионами аргона, поэтому использовать пик Hf NVV для количественного анализа затруднительно. На рисунке 2 приводятся результаты профильного оже-анализа пленок HfO_2 и Hf, полученных на кремниевых подложках с подслоем SiO_2 методом электронно-лучевого и магнетронного напыления соответственно. На участках постоянной интенсивности формы пиков соответствовали спектрам сравнения HfO_2 и Hf. Поэтому по результатам этого анализа определялись коэффициенты относительной элементной чувствительности (КЭЧ) для Hf и O относительно оже-пика Si KLL [11].

Рассчитанные КЭЧ использовались для количественного оже-анализа двух образцов тонких плёнок HfO_x, полученных в одном процессе термического АСО на кремниевой подложке – результаты приведены на рисунке 3. После N циклов процесса АСО один из образцов (образец №1) извлекался на воздух, а второй (№2) оставался внутри реакционной камеры. После возвращения образца №1 в реакционную камеру проводились дополнительные N циклов процесса АСО, по завершении которых на поверхность образца №2 методом АСО наносился защитный слой SiN.

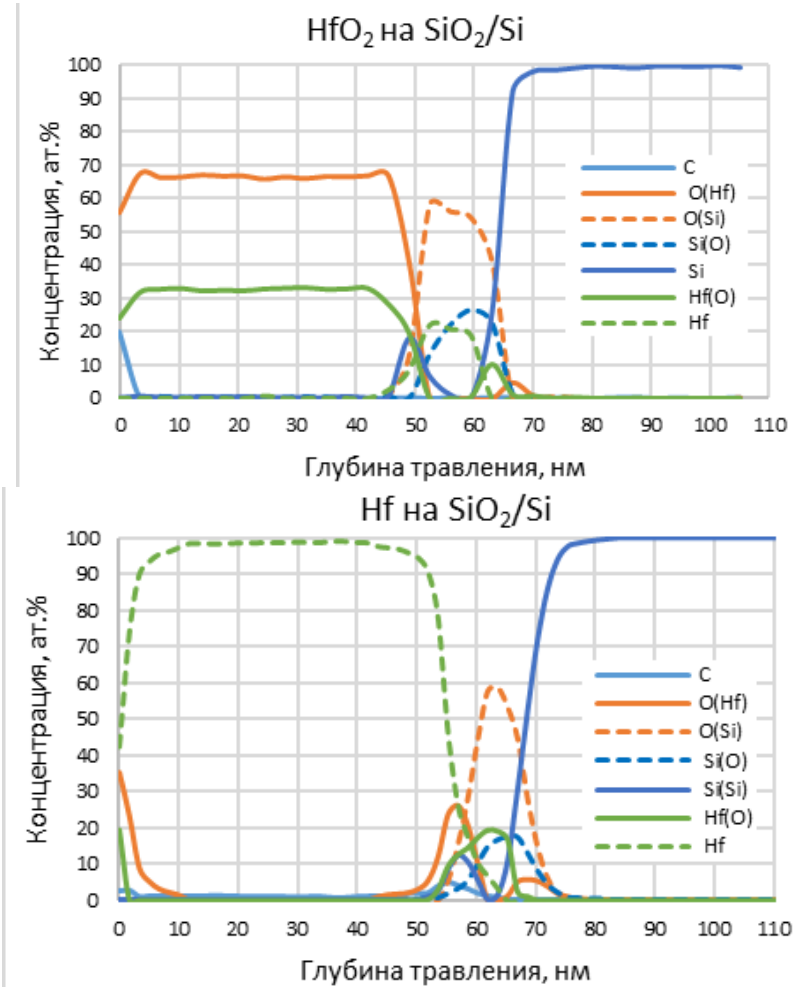


Рисунок 2. Изменение концентрации элементов по глубине слоёв HfO_2 (слева) и Hf (справа), полученных методами электронно-лучевого напыления и магнетронного напыления, соответственно

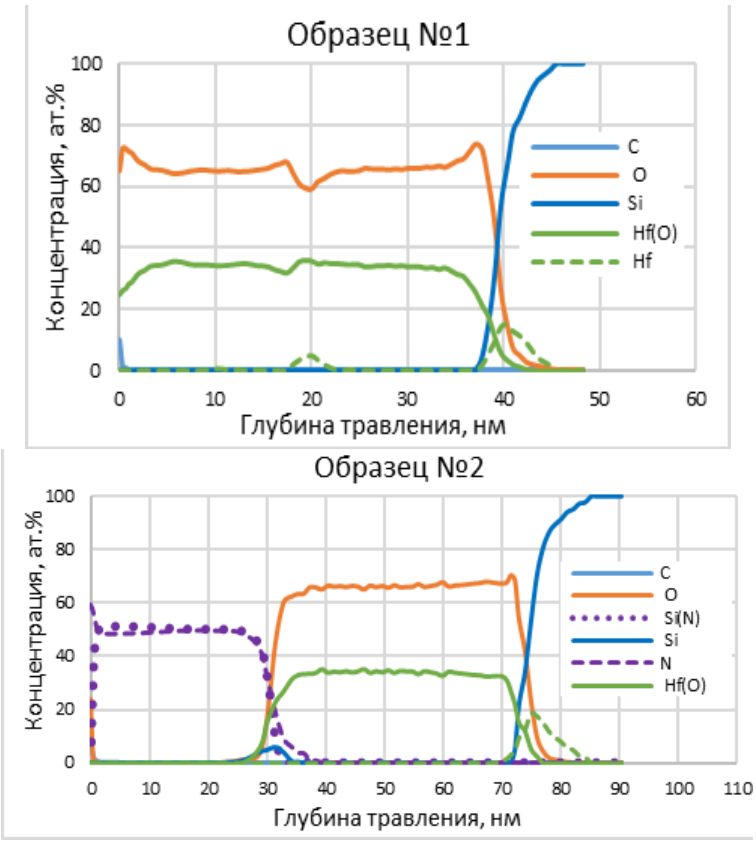


Рисунок 3. Изменение концентраций элементов по глубине слоёв HfO_x, полученных методом термического АСО с выносом на воздух (слева) и без выноса на воздух и (справа)

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были проведены исследования образца пленки HfO_x, полученной методом термического АСО без выноса на воздух (рисунок 4).

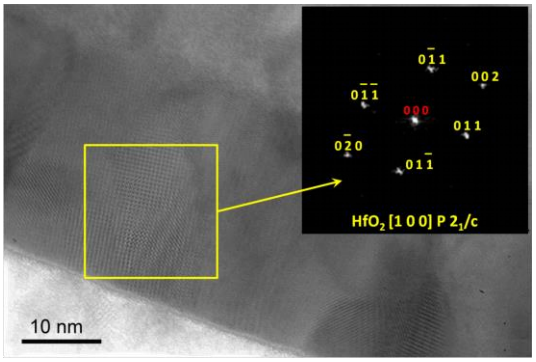


Рисунок 4. Светлопольное ПЭМ-изображение области осаждения HfO_x на образце №2 (увеличение x800 000) и соответствующее Фурье-преобразование (вставка)

Фурье-преобразование с области пленки, выделенной на рисунке 4, представлено во вставке. Оно показывает, что пленка является полностью поликристаллической. В результате расчёта дифракционной картины выявлено, что пленка состоит из кристаллической фазы HfO_2 с моноклинной решеткой (HfO_2: $P2_1/c$, PDF2 00-034-0104). Исследования элементного состава показали, что на «полочках» оба образца имеют стехиометрию Hf:O = 1:2. Увеличение количества кислорода на границе раздела с подложкой для обоих образцов и на границе двух последовательно выращенных слоев после выноса на воздух на одном из образцов объясняются природой процесса АСО и образованием гидроокисла на поверхности и на начальной стадии роста [3].

Результаты исследования методом ВП ВИМС образца, полученного в процессе термического АСО с выносом на воздух, коррелируют с результатами Оже-анализа. Интенсивность вторичных ионных фрагментов HfO_3^-, HfO_3H^- и OH^- (рисунок 5) на поверхности плёнок значительно выше, чем в объёме. Кроме того, спад интенсивности указанных ионов происходит постепенно и «выходит на полочку» на глубине ~4–5 нм. При профильном Оже-анализе примерно такой же толщины наблюдается слой с повышенным содержанием кислорода. Поскольку интенсивности ионов HfO_3^-, HfO_3H^- и OH^- имеют похожую форму распределения по глубине (увеличение и уменьшение интенсивности на одинаковой глубине), то они могут быть частями более сложного соединения, например, $Hf(OH)_3$. Увеличение интенсивностей этих ионных фрагментов происходит не только на поверхности, но и на границах раздела плёнки HfO_x с подложкой, что также наблюдается при профильном Оже-анализе.

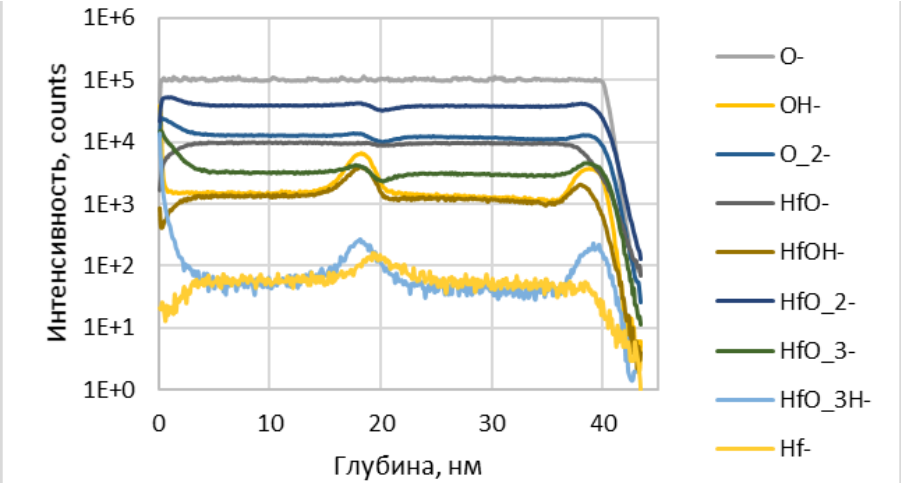


Рисунок 5. Зависимость распределения ионных фрагментов по глубине пленки HfO_x (образец №1)

Заключение

В результате проведенных исследований получены эталонные Оже-спектры HfO_2, HfN и металлического Hf для факторного анализа и определены коэффициенты относительной элементной чувствительности для количественных расчетов методом ЭОС. Установлено, что вне зависимости от метода получения при контакте образцов с воздухом на поверхности пленки HfO_2 образуется слой гидроокисла**:** $HfO_2 + H_2O \rightarrow HfO(OH)_2$.

Список использованных источников:

[1] J. Robertson [et al.] Materials Science and Engineering. R 88 (2015) 1–41.
[2] J. H. Choi [et al.] Materials Science and Engineering. R 72 (2011) 97–136.
[3] C. Driemeier [et al.] Applied Physics Letters 88 (2006) 201901.
[4] R. Lo Nigro [et al.] Journal of Crystal Growth 539 (2020) 125624.
[5] Д. Бриггс [и др.] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Мир (1987) 600.
[6] S. Hofmann. Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. Springer Verlag (2013) 297–408.
[7] F. Pavlyak. Applied Surface Science 81 (1994) 351–356.
[8] P. M. Hall [et al.] Surface Science 62 (1977) 1–20.
[9] Ю. Б. Монахова [и др.] Журнал аналитической химии. 67(12) (2012) 1044–1051.
[10] S. J. Chang [et al.] Thin Solid Films 516 (2008) 948–952.
[11] А. В. Горячев [и др.] Актуальные проблемы физики твердого тела (2023) 529–532.

Динамическая нестабильность высокосимметричных политипов дисульфида рения

А. В. Баглов[1,2]*, Л. С. Хорошко[1,2], А. В. Козич[2,3], Д. Б. Мигас[2,3]

[1]*Белорусский государственный университет, пр-т Независимости 2, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013 г. Минск, Беларусь*
[3]*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе 31, 115409, г. Москва, Россия*

* e-mail: *baglov@bsu.by*

Аннотация

Обсуждается политипизм в монослоях дисульфидов молибдена и вольфрама, а также дисульфида рения. С использованием численного квантово-механического моделирования в рамках метода конечных смещений рассчитаны фононные спектры монослоя дисульфида рения в четырех наиболее часто встречающихся в дихалькогенидах тугоплавких металлов политипах. Показано, что высокосимметричные политипы дисульфида рения с 1H-, 1T- и 1T´-укладками являются динамически нестабильными в отличие от метастабильных политипов дисульфидов молибдена и вольфрама с такими же укладками. Стабильной формой монослоя дисульфида рения является политип с сильноискаженной так называемой 1T´´-укладкой.

Ключевые слова: дисульфиды, рений, теория функционала плотности, моделирование, стабильность, фононный спектр.

Введение

Дихалькогениды тугоплавких металлов (ДТМ) прочно удерживают интерес значительного числа исследователей благодаря уникальному сочетанию слоистой структуры и электронных свойств, что делает их перспективными для различных приложений. К настоящему моменту среди ДТМ наиболее изученными являются дисульфиды молибдена (MoS_2) и вольфрама (WS_2), которые исследовались в качестве катализаторов получения водорода методом электрохимического разложения воды [1], в составе композитов для анодов литиевых аккумуляторов [2], в качестве материалов для создания газовых сенсоров [3] и транзисторов субнанометровой «посткремниевой» электроники [4], и т.д. Особенностью этих соединений является наличие выраженного политипизма как в объемном виде, так и в двумерном случае, вплоть до монослоев, что приводит к значительным изменениям в их электронных и оптических свойствах при понижении размерности. Исследование политипизма в ДТМ, а именно особенностей атомарных укладок, представляет большой интерес для прикладных аспектов наноматериаловедения, наноэлектроники и физики конденсированного состояния низкоразмерных систем в целом.

Вместе с тем в гораздо меньшей степени изучен дисульфид рения (ReS_2), хотя на данный момент по опубликованным статьям материал можно охарактеризовать как крайне перспективный. Помимо использования наноструктурированного дисульфида рения в качестве эффективного (фото)катализатора [5], можно отметить формирование вертикально ориентированных массивов нанолистов ReS_2 методом химического осаждения из газовой фазы, что было использовано при создания литий-серных аккумуляторов с малой потерей емкости за цикл заряда/разряда [6]. Также этот материал в виде сверхтонкой пленки использовался при создании высокочувствительного детектора поляризованного света и фототранзистора [7]. Не менее интересна возможность использования ReS_2 и для создания

полевых транзисторов [8]. Характерной чертой перечисленных и множества других опубликованных работ является описание структуры этого материала как сильноискаженного варианта 1H-укладки, наиболее часто встречающейся у MoS_2 и WS_2, и обозначаемой 1T´´. Однако других вариантов, таких как высокосимметричные 1H-, 1T-укладки и искаженная 1T´-укладки, в литературе не описывается, что требует более подробного рассмотрения.

Таким образом, целью данной работы является исследование динамической стабильности высокосимметричных политипов дисульфида рения путем численного квантово-механического моделирования методами из первых принципов.

Модель и методика проведения исследования

Так как кристаллическая структура высокосимметричных монослоев ReS_2 с 1H, 1T, 1T´-укладками в литературе не описана, мы строили их по опубликованным в литературе данным для WS_2, а с 1T´´-укладкой по данным, ранее нами опубликованным в работе [9]. Для построенных монослоев проводили структурную оптимизацию (релаксацию) позиций ионов и с изменяемым объемом элементарной ячейки до тех пор, пока любая компонента сил, действующих на них, не становилась менее 0,01 эВ/Å. Толщина вакуумного промежутка во всех случаях составляла 15 Å. Все расчеты проводили в рамках теории функционала плотности, теории псевдопотенциала и базиса численных атомно-центрированных орбиталей, реализованных в пакете OpenMX [10, 11]. Критерий сходимости расчета самосогласованного поля составлял 10^{-6} эВ/ион и 10^{-9} эВ/ион для структурной релаксации и статических расчетов соответственно. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Г-центрированной регулярной сетке k-точек размером 11×11×1 для 1H- и 1T-укладок, для 5×7×1 для 1T´-укладки и 4×4×1 для 1T´´-укладки. Сетку для численного интегрирования выбирали такой, чтобы среднее значение энергии обрезания было близким к 3000 эВ. Псевдопотенциалы включали в качестве валентных: 5s-, 5p-, 5d- и 6s-электроны для рения, а также 3s- и 3p-электроны для серы. Базисный набор строили в виде линейной комбинации псевдоатомных орбиталей с использованием двух оптимизированных базисных функций для каждого валентного электрона с одной дополнительной оптимизированной базисной функцией в качестве поляризационной для более аккуратного учета химической связи. Численное моделирование проводили в рамках приближения локальной плотности и обменно-корреляционного функционала, предложенного в работе [12]. Для исследования дисперсии спектра фононов в различных укладках был использован метод конечных смещений, реализованный в пакете Phonopy [13, 14]. В данном подходе анализируется отклик атомов в исследуемой системе, представляющей собой сверхъячейку, при малых смещениях определенных атомов из положений равновесия. Из полученных силовых констант строится матрица силовых постоянных, описывающая взаимодействие между атомами, а последующая диагонализация этой матрицы позволяет получить собственные частоты всех фононных ветвей. Отметим, что в настоящее время Phonopy не может быть сопряжен с OpenMX, поэтому мы адаптировали существующий интерфейс под наше исследование. При расчете дисперсии фононов использовалась симметризация силовых констант.

Результаты и обсуждение

Рассчитанные методом конечных смещений дисперсионные кривые фононов для четырех исследуемых укладок ReS_2 представлены на рис. 1. Для 1H- и 1T-укладок ReS_2 дисперсия фононов выглядит типично: оптическая и акустическая ветви фононов разделены щелью в области около 4,4–7,4 ТГц. Ветви оптических фононов локализованы в области 7,4–12 ТГц и имеют определенные различия в дисперсии. Для 1H-укладки три ветви из шести по направлению из центра зоны Бриллюэна (отрезки Г–М и Г–К) имеют возрастающую частоту, а оставшиеся три ветви – убывающую, со сложной структурой по мере приближения к краю зоны Бриллюэна. Для 1T-укладки по мере удаления от центра зоны Бриллюэна ветви разделяются и практически не

пересекаются. Для обоих укладок наблюдается наличие одной (для 1H) и двух (для 1T) ветвей акустических фононов с мнимой частотой. Отметим, что переход в области мнимых частот наблюдается вдалеке от центра зоны Бриллюэна, а амплитуда доходит до 4 ТГц. Подобное поведение говорит о нестабильности ReS_2 с укладками типа 1H и 1T.

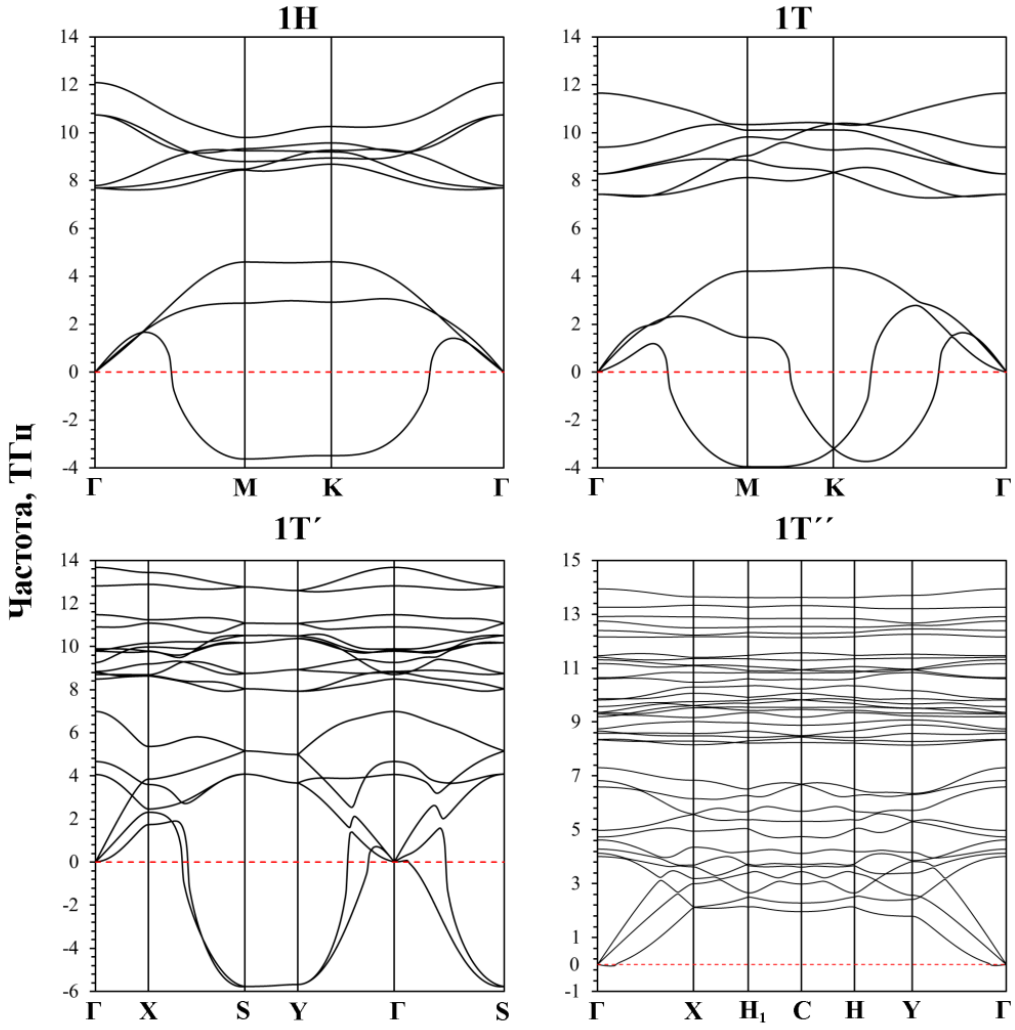


Рисунок 1. Дисперсия фононов вдоль особых точек высокой симметрии для различных политипов ReS_2

Рассмотрим подробнее различия кристаллической структуры в рассматриваемых укладках, обуславливающие разницу, наблюдаемую для дисперсии оптических и акустических фононов. Обе укладки принадлежат гексагональной сингонии, но различным кристаллическим системам (или подсингониям в данном случае). Исходная 1H-укладка обладает дитригонально-дипирамидальной структурой, которая при переходе к 1T-укладке сменяется дитригонально-скаленоэдральной структуре и сопровождается заменой оси 6-го порядка осью 3-го порядка. При это атом рения переходит из позиции Вайкоффа 1d в 1b, что сопровождается понижением симметрии (порядок группы уменьшается вдвое). Симметрия же для атомов серы сохраняется для обоих укладок. Дальнейший переход к искаженной 1T′-укладке также сопровождается понижением симметрии, так как она принадлежит к моноклинной сингонии, входящей в «низшую» категорию из-за неравенства трансляций. Для этой укладки необходимы две формульные единицы, что приводит к формированию 15 ветвей оптических фононов, разбитых на три группы: 3–7 ТГц с выраженной дисперсией, 8–12 ТГц с менее выраженной дисперсией, и 12,8–13,6 ТГц. На краю зоны Бриллюэна (отрезок S–Y) наблюдается двукратное вырождение фононных полос. Аналогично случаям 1H- и 1T-укладок две из трех акустических ветвей обладают мнимыми частотами, что также свидетельствует о нестабильности монослоев ReS_2 с

такой укладкой. Дальнейшее искажение структуры в 1T´´-укладке приводит к удвоению формульных единиц (до четырех) и переходу в наименее низкосимметричную сингонию – триклинную. Это приводит к формированию 33 ветвей оптических фононов расположенных в области 3–14 ТГц. С уменьшением частоты их дисперсия становится более выраженной. Ветви акустических фононов демонстрируют дисперсию, характерную для стабильных материалов – обращение в ноль в центре зоны Бриллюэна и отсутствие мнимых частот. Следует заметить, что наблюдаемая небольшая область мнимых частот, ввиду ее расположения вблизи точки Г, а также отличия амплитуд почти на три порядка, может считаться артефактом, возникающим вследствие численных причин, обусловленных параметрами пакета, недостаточным размером сверхъячейки и другими условиями проведения численного эксперимента.

Заключение

Путем численного квантово-механического моделирования методами из первых принципов в рамках метода конечных смещений рассчитаны и проанализированы энергетические спектры фононов для четырех наиболее типичных для слоистых дихалькогенидов тугоплавких металлов политипов: 1H, 1T, 1T´ и 1T´´. Показано, что для высокосимметричных политипов с 1H-, 1T-, 1T´-укладками наблюдается динамическая нестабильность, а стабильной является только 1T´´-укладкой с наиболее искаженной кристаллической структурой, наблюдаемая экспериментально. В исследовании не учитывается роль подложки, однако учитывая Ван-дер-Ваальсов характер взаимодействия монослоев, не следует ожидать ее выраженного влияния на стабилизацию высокосимметричных политипов ReS_2. Полученные результаты объясняют отсутствие в литературе достоверных наблюдений политипизма в дисульфиде рения. Полученные результаты будут полезны для дальнейших исследований низкоразмерных структур из ReS_2 и поискам способов стабилизации высокосимметричных фаз.

Благодарность (финансирование)

Исследования поддержаны БРФФИ (проект № Т25МЭ-007), а также в рамках задания № 2.14.3 (№ г.р. 20212445) подпрограммы «Наноструктура» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Список использованных источников:

[1] M.A. Lukowski [и др.] Journal of the American Chemical Society 135 (28) (2013) 10274–10277.
[2] K. Chang [и др.] ACS Nano 5 (6) (2011) 4720–4728.
[3] D.J. Late [и др.] Sensor Letters 14 (12) (2016) 1249–1254.
[4] F. Wu [и др.] Nature 603 (7900) (2022) 259–264.
[5] Y. Zhou [и др.] ACS Nano 12 (5) (2018) 4486–4493.
[6] J. Gao [и др.] Nano Letters 16 (6) (2016) 3780–3787.
[8] F. Liu [и др.] Advanced Functional Materials 26 (8) (2016) 1169–1177
[9] A.V. Baglov [и др.] Heliyon 10 (7) (2024) e28646
[10] T. Ozaki. Physical Review B 67 (2003) 155108
[11] T. Ozaki [и др.] Physical Review B 69 (2004) 195113
[12] D.M. Ceperley [и др.] Physical Review Letters 45 (7) (1980) 566
[13] A. Togo [и др.] Journal of Physics: Condensed Matter 35 (35) (2023) 353001
[14] A. Togo. Journal of the Physical Society of Japan 92 (1) (2023) 012001

Структура и смачиваемость ПЭТФ ТМ, модифицированных двухслойными покрытиями полиэтиленимин/перфтороктадекандовая кислота

А. С. Баранова[1], Г. Б. Мельникова[1]*, Д. В. Сапсалёв[1], Т. Н. Толстая[1], С. А. Чижик[1], И. В. Корольков[2,3], Н. Н. Жуманазар[2], М. В. Здоровец[2,3,4]

[1]*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2]*Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова, 1, 050032 г. Алматы, Казахстан*
[3]*Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, 010008 г. Астана, Казахстан*
[4]*Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002 г. Екатеринбург, Россия*

* e-mail: *galachkax@gmail.com*

Аннотация

В работе описан способ модификации полиэтилентерфталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 50, 100 и 200 нм двухслоными покрытиями полиэтиленимина (ПЭИ) и перфтороктадекановой кислоты (ПФОДК). ПФОДК формировали методами спин-коатинга и Ленгмюра–Блоджетт на поверхности предварительно активированных в слабощелочном растворе ПЭТФ ТМ и модифицированных слоем $ПЭИ^+$. В результате получены образцы мембран $ПЭТФ\ ТМ^-$ / $ПЭИ^+$ / $ПФОДК_{(ЛБ)}$ и $ПЭТФ\ ТМ^-$ / $ПЭИ^+$ / $ПФОДК_{(с\text{-}к)}$. Установлено, что нанесение ПФОДК ЛБ-методом приводит к снижению диаметра пор в 1,5–2 раза. Покрытия, сформированные методом спин-коатинга, образуют плотный монослой, что подтверждается увеличением гидрофобности поверхности.

Ключевые слова: трековые мембраны, атомно-силовая микроскопия, метод Ленгмюра–Блоджетт, спин-коатинг.

Введение

Современные исследования в области полимерных мембран направлены на создание материалов с заданными структурными и поверхностными свойствами для применения в сенсорных технологиях, фильтрации, биомедицине и гибкой электронике [1, 2]. В частности, полиэтилентерефталатные трековые мембраны (ПЭТФ ТМ) привлекают внимание благодаря высокой механической прочности, химической стойкости и возможности точного контроля пористой структуры [3]. Для расширения их функциональности требуется целенаправленная модификация поверхности. Один из универсальных методов модификации – послойное осаждение, позволяющее формировать многослойные покрытия с контролируемой толщиной без изменения гибкости подложки. Включение наночастиц в полимерную матрицу, использование молекулярно-импринтированных полимеров расширяет функциональность сенсоров, улучшая их селективность и чувствительность [4].

Экспериментальная часть

Двухслойные покрытия формирвоали на поверхности ПЭТФ ТМ с диаметром пор 50, 100 и 200 нм. Методика получения мембран подробно описана в работе [6].

Образцы ПЭТФ ТМ предварительно подвергали активации в слабощелочном растворе при pH = 7,9 (Waterproof tester, Hanna instuments, США), время выдерживания 5 мин. Затем образцы погружали в солянокислый раствор полиэтиленимина ($ПЭИ^+$, M_w ~ 750 кДа, растворитель – 0,1 М HCl) и выдерживали в течение 24 ч. Модифицированные образцы мембран промывали в токе дистиллированной воды и высушивали на воздухе в течение 1 сут.

Слои ПФОДК формировали на поверхности модифицированных мембран методами Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и спин-коатинга (с-к). В ЛБ-методе мономолекулярные слои перфтороктадекановой кислоты (ПФОДК, $CF_3(CF_2)_{16}COOH$, AlfaAesar) выделяли из раствора в гексафторбензоле с концентрацией 1 мг/мл (объем аликвоты – 80 мкл), при π = 10,0 мН/м, что, согласно изотермам сжатия, соответствует фазовому состоянию «твердая пленка» для ПФОДК. Покрытия ПФОДК методом спин-коатинга получали из раствора с концентрациями 1 мг/мл, объем аликвоты – 6 мкл.

Анализ морфологии поверхности до и после модификации проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, установка НТ-206, ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 11 A с жесткостью 3 Н/м («Mickromash», Эстония) и радиусом кривизны не более 10 нм.

Для оценки гидрофильных свойств измеряли значения краевых углов смачивания (КУС) на установке DSA 100E, (KRUSS, Германия) методом лежащей капли, с использованием дистиллированной воды, объем капли – 2 мкл.

Результаты и обсуждение

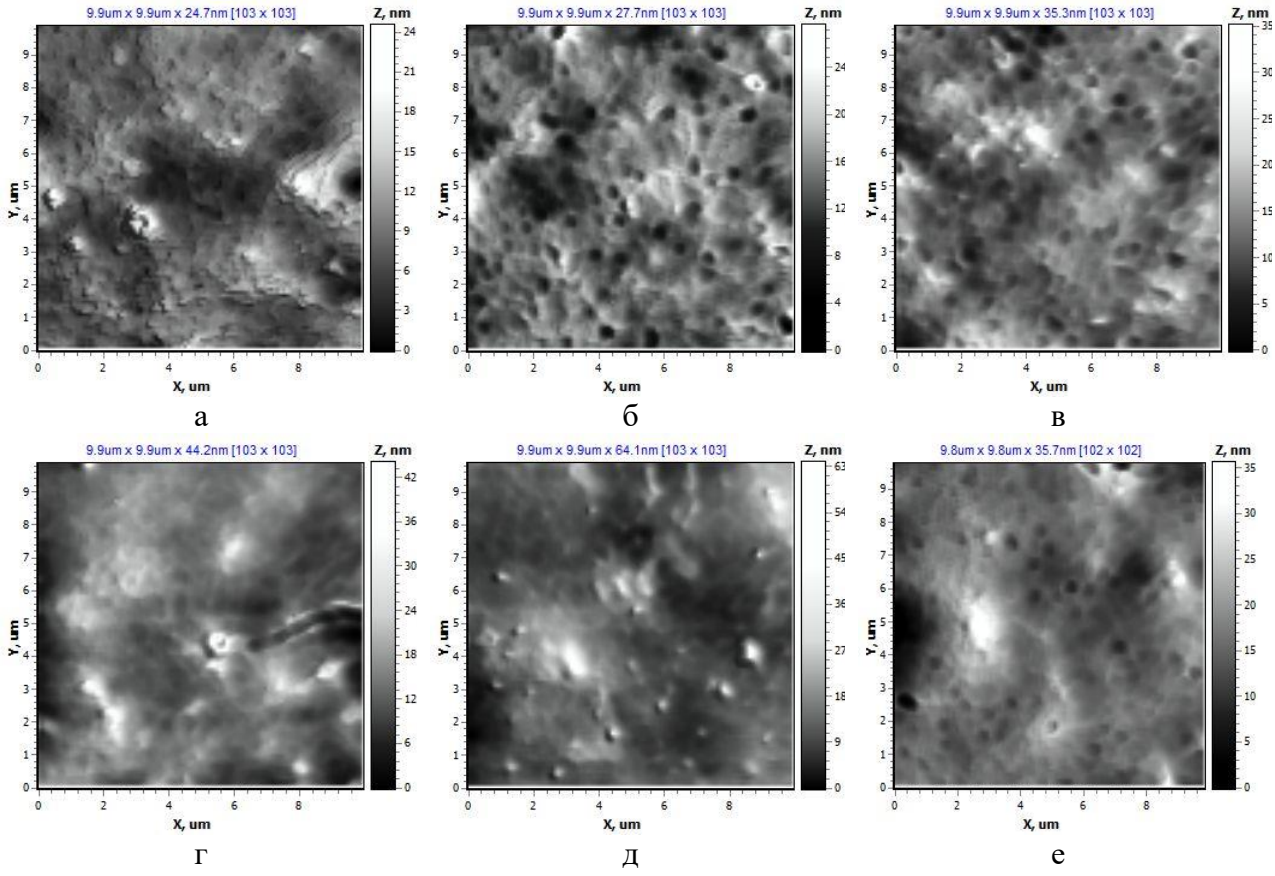
Согласно АСМ-данным (таблица 1, рисунок 1) в результате модификации ПЭТФ ТМ$^-$ / ПЭИ$^+$ с диаметрами пор 50 и 100 нм ЛБ-покрытиями на основе ПФОДК формируется тонкий плотный монослой, диаметр пор уменьшается в 1,5 –2 раза, в ряде случаев границы пор закрыты пленкой ПФОДК. Наношероховатость мембран с диаметром пор 200 нм выше, по сравнению с 50 нм и 100 нм. Неравномерность распределения ЛБ-слоя на мембранах с диаметром пор 200 нм связана с его реструктуризацией на поверхности мембран: диаметр пор значительно превышает толщины монослоя.

Таблица 1. Значения наношероховатости (средрнеарифметической (R_a) и среднеквадратической (R_q)) мембран на области сканирования 10×10 мкм

Образец	50 нм		100 нм		200 нм	
	R_a, нм	R_q, нм	R_a, нм	R_q, нм	R_a, нм	R_q, нм
ПЭТФ ТМ	2,0	2,6	2,7	4,0	3,4	4,7
ПЭТФ ТМ$^-$ / ПЭИ$^+$	3,1	4,2	3,3	4,6	2,8	3,8
ПЭТФ ТМ$^-$ / ПЭИ$^+$/ ПФОДК $_{(ЛБ)}$	3,0	4,4	3,4	4,7	5,0	7,8
ПЭТФ ТМ$^-$ / ПЭИ$^+$/ ПФОДК $_{(с-к)}$	4,3	6,0	4,3	6,4	3,3	4,4

Модификация ПЭТФ ТМ$^-$ / ПЭИ$^+$ пленкой ПФОДК методом спин-коатинга приводит к формированию плотных однородных монослоев, закрывающих поры на поверхности мембран. Установлено наличие конгломератов на поверхности мембран, что приводит к повышению значений шероховатости на 10 % по сравнению с образцами ПЭТФ ТМ$^-$ / ПЭИ$^+$. Для мембран с диаметром пор 50 нм и 100 нм поры закрыты слоем модификатора, 200 нм – открыты, их диаметр не уменьшается.

На рисунке 2 представлены значения КУС для мембран, модифицированных ПЭИ и ПФОДК методами спин-коатинга и Ленгмюра–Блоджетт.



а, г – ПЭТФ -50; б, д – ПЭТФ -100; в, е – ПЭТФ -200

Рисунок 1. АСМ-структура поверхности: а–в – ПЭТФ $ТМ^-$ / $ПЭИ^+$/ $ПФОДК_{(ЛБ)}$, г–е – ПЭТФ $ТМ^-$ / $ПЭИ^+$/ $ПФОДК_{(с-к)}$

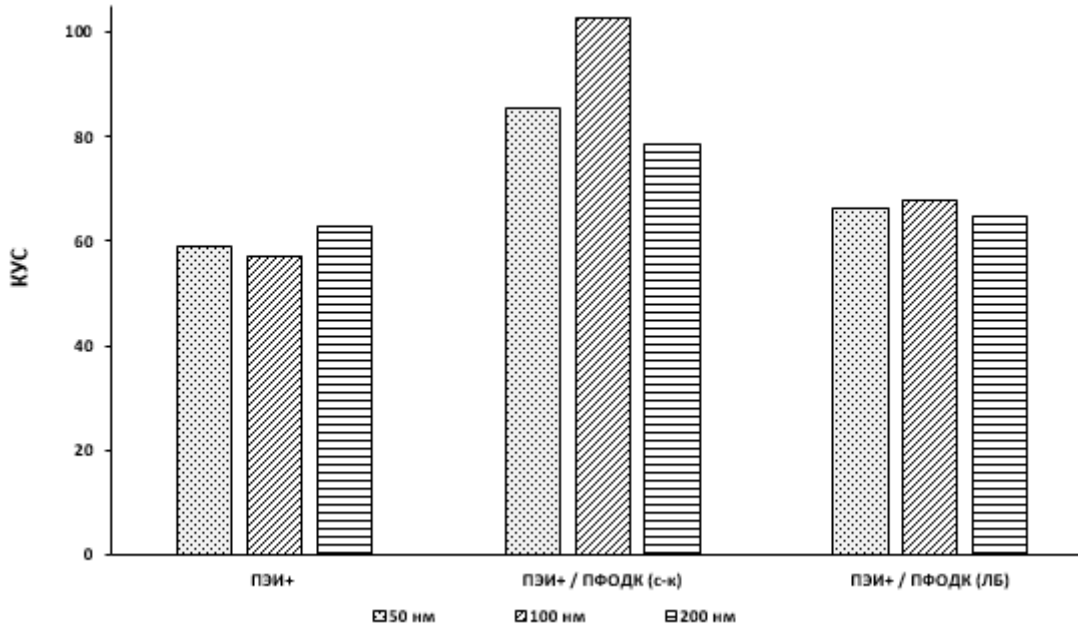


Рисунок 2. Краевой угол смачивания поверхности модифицированных мембран

Значения КУС исходных мембран составляют ~ 50,0°. Для мембран, покрытых $ПЭИ^+$, наблюдается умеренный рост КУС с увеличением диаметра пор до 62,7° (200 нм).

Покрытие ЛБ-пленкой ПФОДК приводит к формированию поверхности со значениями КУС: 67,67°(100 нм) и 64,94° (200 нм), что подтверждает равномерность распределения слоя по поверхности ТМ [7]. Амфифильные молекулы ПФОДК ориентируются на поверхности воды при формировании ЛБ-монослоя с последующим переносом на планарную подложку, в то время как наличие слоя $ПЭИ^{+}$ способствует сохранению ориентации полимерных молекул в процессе осаждения на ТМ.

Формирование методом спин-коатинга пленки ПФОДК на поверхности $ПЭТФ\,ТМ^{-}/ПЭИ^{+}$ приводит к увеличению КУС до 102,5°, что сведетельствует о повышении гидрофобности поверхности за счет закрытия пор плотным слоем модификатора. Снижение КУС для мембран с порами 200 нм обусловлено просачиванием капли через поры образцов.

Заключение

В результате проведенных исследований получены образцы ПЭТФ ТМ с двухслойными покрытиями на сонове ПЭИ / ПФОДК, исследованы их структура и смачиваемость поверхности. Показана эффективность модификации поверхности ПЭТФ ТМ с использованием полиэлектролитов для регулирования их пористости и гидрофобных свойств. Метод Ленгмюра–Блоджетт позволяет формировать тонкий равномерный монослой ПФОДК, уменьшая диаметр пор, тогда как методом спин-коатинга формируются плотные покрытия, значительно повышающие гидрофобность поверхности. Оптимальным является использование мембран с диаметром пор не выше 100 нм во избежание нарушения сплошности пленки нанометровой толщины, а также модификации только внутренних стенок пор. Полученные двухслойные покрытия перспективны в качетсве чувствительных слоев гибких датчиков анализа катионов металлов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор от 02.05.2024 № Т24МС-008) и Министерства энергетики Республики Казахстан (ИРН BR09158958).

Список использованных источников:

[1] S. A. Kitte [и др.] Talanta. 191 (2019) 485-490.
[2] G.B. Hadjichristov. Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly. 34(5) (2021) 129-172.
[3] M. Matsuguchi [и др.] Sensors. 24 (2024) 3695.
[4] S. Mariani [и др.] ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 43731-43740.
[5] D. Scheepers [и др.] J. Polym. Sci. 59 (2021) 1293-1304.
[6] Z. Wang [и др.] J. Colloid Interface Sci. 607 (2022) 1142-1152.
[7] И.В. Парибок. Методологичесие аспекты сканирующей зондовой микроскопии. НАН Беларуси (2016) 157-162.

Морфология поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_3$

Н. А. Босак[1]*, М. В. Бушинский[2], Л. В. Баран[3], В. В. Малютина-Бронская[4], О. С. Мантыцкая[2], А.С. Кузьмицкая[4]

[1]*Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68-2, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[3]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Беларусь*
[4]*ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", пр. Независимости, 68, 220072 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *n.bosak@ifanbel.bas-net.by*

Аннотация

Методом высокочастотного импульсно-периодического (f ~ 9 кГц) лазерного воздействия с длиной волны 1,064 мкм и плотностью мощности q = 36 МВт/см^2 на керамику $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ при давлении в вакуумной камере $p = 2\cdot10^{-2}$ мм рт. ст. получены наноструктурированные тонкие пленки на кремниевой подложке, морфология которых изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. Выявлены особенности спектров пропускания в видимой, ближней и средней ИК-областях. Проведен анализ электрофизических свойств структуры $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_3$.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие, структура тонких пленок, спектры пропускания и отражения, электрофизические характеристики.

Введение

В настоящее время материалы на основе кобальтитов приобретают популярность в области материаловедения благодаря своим исключительным оптическим, магнитным и электрическим свойствам. Среди многочисленных работ посвященных исследованию магнитных и транспортных свойств кобальтитов отдельно стоит выделить ряд исследований, направленных на получение и изучение пленок редкоземельных кобальтитов и их интерфейсов, а также на исследование различия свойств объемных образцов и их пленок. Исследование эпитаксиальных пленок $LaCoO_3$ показало, что ниже температуры 85 К они являются ферромагнитно упорядоченными, тогда как объемные образцы того же состава являются диамагнитными при температурах ниже 30 К [1]. В работе [2] проведено сравнение магнитных свойств объемного образца и пленки редкоземельного кобальтита $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, которое показало отсутствие второго магнитного перехода у пленки при охлаждении.

В данной работе проведены исследования тонких пленок $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_3$, осажденных в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [3]. Изучена морфология полученных тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания в ближней и средней ИК-области и спектров отражения в видимой и ближней ИК-области, исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики.

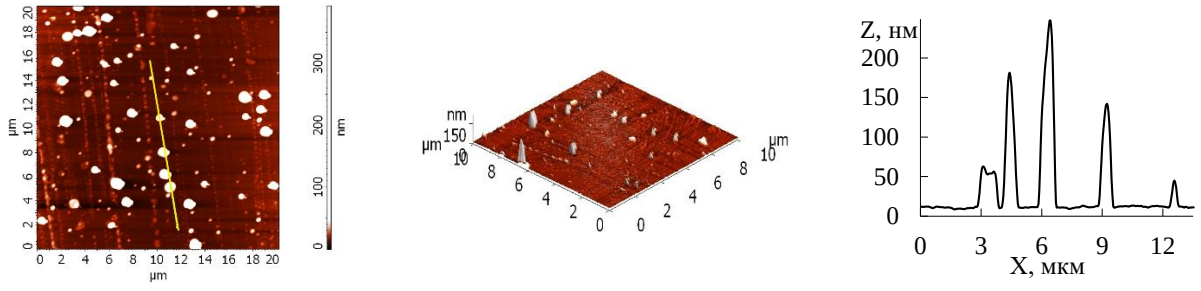
Экспериментальная установка и методы исследований

Пленки $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени в вакууме ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Экспериментальная лазерная установка (λ = 1,06 мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^--центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла $\tau \sim 85$ нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения q = 36 МВт/см^2 и частоте повторения импульсов $f \sim 9$ кГц.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в амплитудно-модуляционном режиме. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400-4000 см$^{-1}$. Измерение темновых ВАХ, и ВАХ под воздействием лазерного излучения с различной длиной волны проводилось при комнатной температуре на автоматизированном базовом лазерном испытательном комплексе с мультиспектральным источником лазерного излучения (набор лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и калиброванной мощностью излучения) [4]. ВФХ измеряли на измерителе иммитанса Е7-20 на частоте сигнала 100 кГц, 500 кГц и 1 МГц.

Результаты и обсуждение

Установлено, что при осаждении методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени в вакууме на кремниевой подложке формируются пленки с развитой морфологией поверхности (рис. 1). Наряду с мелкодисперсными частицами со средним размером около 100 нм на поверхности наблюдаются отдельные крупные образования с латеральным размером 400-700 нм и высотой 120-250 нм, при этом средний перепад высот морфологии пленок составляет 45 нм при среднеквадратичной шероховатости 20,1 нм.



а *б* *в*

Рисунок 1. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ (*а-б*) и профиль сечения рельефа вдоль выделенной линии (*в*)

Пропускание лазерно-осажденной пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}$ на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области спектра приведены на рисунке 2, а. Пропускание пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}$ на кремниевой подложке быстро увеличивается от T = 1,6 % на длине волны λ = 994 нм до T = 49 % на длине волны λ = 1168 нм, достигая максимального пропускания T = 66 % на длине волны λ = 2129 нм. В средней ИК- области спектра

пропускания пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}$ на кремниевой подложке (рисунок 2, б) коэффициент пропускания плавно нарастает от $T = 40$ % на частоте $\nu = 455$ см$^{-1}$ до $T = 66$ % на частоте $\nu = 3950$ см$^{-1}$ с четко выраженными полосами поглощения кремния на частотах $\nu_1 = 609$ см$^{-1}$ и $\nu_2 = 1085$ см$^{-1}$. В спектре отражения пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}$ на кремниевой подложке (рисунок 2, в) наблюдаются также два максимума: $R_1 = 20$ % на $\lambda_1 = 346$ нм и $R_2 = 27$ % на $\lambda_2 = 518$ нм.

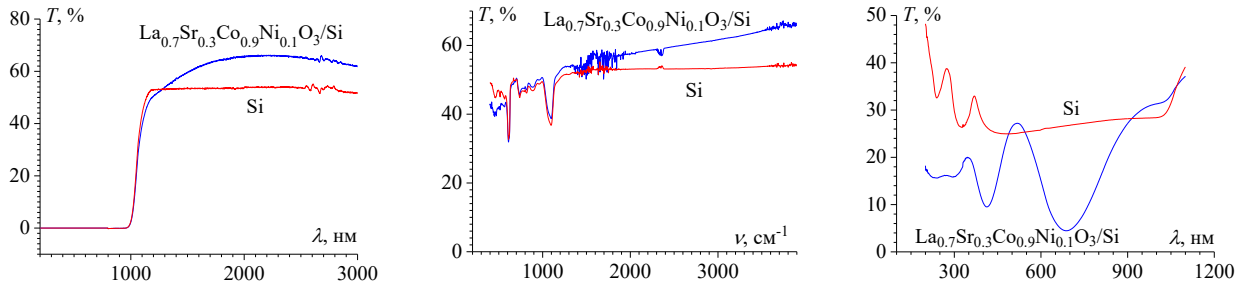


Рисунок 2. Спектры пропускания лазерно-осажденной пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}$ на кремниевой подложке в видимой, ближней ИК- (а) и средней ИК-области (б). Спектры отражения (в) лазерно-осажденной пленки на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области

На рисунке 3, *а* представлены поперечные ВАХ структуры $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}/Si$ под действием лазерного излучения с различной длиной волны. Для ВАХ, измеренных поперек структуры, фотоэффект наблюдается под воздействием лазерного излучения с диной волны 980 нм при обеих полярностях напряжения.

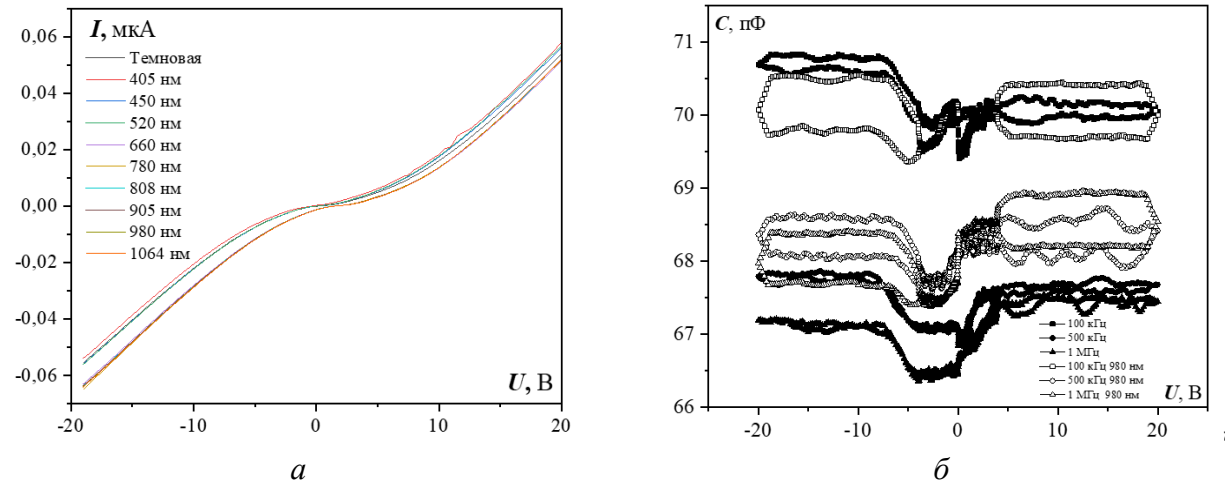


Рисунок 3. Вольт-амперные (*а*) и вольт-фарадные (*б*) характеристики, измеренные поперек оксидной пленки структуры $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3/Si$ под лазерными источниками с различной длиной волны

На рисунке 3, *б* представлены поперечные темновые и под лазерным ИК-излучением (980 нм) ВФХ структуры $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}/Si$, измеренные на частотах 100 кГц, 500 кГц и 1 МГц. ВФХ данных структур имеют гистерезисы при обеих полярностях напряжения и почти симметричный вид. С увеличением частоты значение емкости уменьшается. Однако наблюдаемый вид ВФХ не типичный для сегнетоэлектрических свойств пленок. Установлено, что гистерезис ВФХ структуры $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}/Si$ увеличивается на всех частотах сигнала. А на частотах 500 кГц и 1 МГц при воздействии лазерного ИК-излучения емкость структуры так же увеличивается по абсолютному значению по сравнению со значениями темновых ВФХ.

Характер поведения ВФХ при воздействии лазерного излучения, в том числе гистерезисных петель, указывает на нелинейность диэлектрических свойств пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3/Si$ и присутствия в ней ловушечных состояний, которые участвуют в процессах переноса заряда. Несимметричный вид ВФХ и флуктуации ВФХ в области от - 5 В до 5 В может быть так же обусловлены наличием на границе раздела структуры $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3/Si$ высокой плотности поверхностных состояний, выступающих как ловушки для носителей заряда и приводящих к образованию заряженного слоя. Наличие заряженного слоя на границе раздела приводит в возникновение приповерхностного потенциального барьера, который оказывает влияние на процессы электропроводности и фотопроводимости при наличии внешнего электрического поля [5].

Заключение

На поверхности осажденной перовскитной пленки наблюдаются частицы со средним размером около 100 нм, а также отдельные крупные образования с латеральным размером 400−700 нм и высотой 120−250 нм, при этом средний перепад высот морфологии пленок составляет 45 нм при среднеквадратичной шероховатости 20,1 нм. В спектрах пропускания пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}$ в ближней ИК- области в диапазоне от $\lambda = 1314$ нм до $\lambda = 3000$ нм и средней ИК-области в пределах частот от $\nu = 1100$ см$^{-1}$ до частоты $\nu = 3880$ см$^{-1}$наблюдается “просветление” лазерно-осажденной пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-d}$ на кремниевой подложке.

Анализ ВФХ показал, что пленка $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ демонстрирует сегнетоэлектрические свойства. На частотах измерительного сигнала 100 кГц, 500 кГц и 1 МГц, при обоих полярностях напряжения, величина гистерезиса для неосвещенных структур увеличивается примерно в примерно в 3,6, 1,5 и 2,6 раза соответсвенно. Фотоэлектрические свойства структуры $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3/Si$ обусловлены механизмами захвата и рекомбинации неосновных носителей заряда на ловушечных уровнях как в пленке, так и на границе раздела.

Список использованных источников:

[1] D. Fuchs [и др.] Phys. Rev. 75 (2007) 144402.
[2] J. Padilla-Pantoja [и др.] Appl. Phys. 115 (2014) 17D721.
[3] А. Чумаков [и др.] Журн. прикл. спектроскопии 79(2) (2012) 279-287.
[4] В. Малютина-Бронская [и др.] Материалы и структуры современной электроники : материалы X Междунар. науч. конф. (2022) 142-147.
[5] А. Милнс Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Мир (1977) 562.

Особенности формирования структуры дисперсно-упрочненных композитов Ti/TiC при *in situ* и *ex situ* механохимическом синтезе

С. А. Ковалева[1*], Т. Ф. Григорьева[2], В. И. Жорник[1], И. С. Веремей[1,3], Е. Т. Девяткина[2], С. В. Восмериков[2]

[1]*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, 220072, ул. Академическая, 12, Минск, Беларусь*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, Россия*
[3]*Университет Национальной академии наук Беларуси, 220070, ул. Радиальная, 38Б, Минск, Беларусь*

* e-mail: *svetakov2021@gmail.com*

Аннотация

Представлены результаты исследований эволюции фазового состава и структуры дисперсно-упрочненных композитов с металлической матрицей, получаемых механохимическим *in situ* синтезом в реакционных смесях (Ti+C)+70Ti и *ex situ* механическим сплавлением карбида титана в смеси TiC+70Ti при обработке в планетарной шаровой мельнице АГО-2. В смеси (Ti+C)+70 мас.% Ti с соотношением температур адиабатической и плавления $T_{ад}/T_{пл\ Ti} \sim 0.8$ реализуется твердофазный синтез пересыщенного твердого раствора αTi с последующим его распадом с выделением карбида $TiC_{0.38}$ с сильно разупорядоченной структурой в матрице аморфно-кристаллического α-Ti. В порошковой смеси Ti+TiC формируется композит на основе наноструктурированного титана и упорядоченного карбида титана состава $TiC_{0.79}$.

Ключевые слова: механохимический синтез, механическое сплавление, металломатричные композиты, титан, карбид титана.

Введение

Разработка композиционных материалов с металлической матрицей на основе титана, обладающих высокой пластичностью, коррозионной стойкостью, жаропрочностью и удельной прочностью, представляет собой актуальную задачу для создания облегченных изделий в аэрокосмической отрасли, судостроении и медицине [1,2]. В качестве упрочняющего компонента используется карбид титана (TiC), который способствует увеличению жесткости, твердости и износостойкости композита, при этом сохраняя относительно низкую плотность.

Распространенной схемой получения композитов является *ex situ* синтез при спекании смесей порошков металлов или сплавов и ранее синтезированных карбидов с объемным содержанием до ~10% [1, 2]. Многочисленные исследования подчеркивают положительный опыт применения механической обработки в мельницах при подготовке смесей к компактированию, что способствует увеличению содержания упрочняющей фазы до 22 об.% за счет измельчения, более равномерного распределения частиц и снижения соотношения C/Ti в TiC, а также формированию мартенситной микроструктуры α′-Ti матрицы [3].

Другим подходом к получению композитов является *in situ* формирование упрочняющих частиц TiC непосредственно в металлической матрице в реакционных составах с высокой экзотермичностью. Условия его реализации определяются соотношением температур адиабатической и плавления Ti: $T_{ад}/T_{пл\ Ti} > 1$ ($T_{пл\ Ti}$ составляет 1943 K), что накладывает ограничения на добавление инертного материала (не выше 50 %). С другой стороны,

применение механической обработки в высокоэнергетических устройствах (аттриторах, планетарных шаровых мельницах) позволяет реализовать реакции в ходе механохимического синтеза (МХС) с более низкой калорийностью смеси [4]. Метод имеет ряд преимуществ, связанных 1) с одновременным протеканием измельчения, активации компонентов и их перемешивания, что приводит к увеличению межфазной контактной поверхности и активации химических реакций с образованием новых соединений, 2) с постоянным обновлением реакционных поверхностей раздела, что приводит к полному прохождению реакций и позволяет повысить концентрацию матричного металла. Целью данной работы является изучение структуры карбида титана и композита 70Ti/TiC, получаемых механохимическим *in situ* синтезом в смеси элементарных порошков (Ti+C)+70 мас% Ti и *ex situ* механическим сплавлением титана с промышленным порошком карбида титана в смеси TiC+70 мас% Ti в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице.

Экспериментальная часть

В работе использованы порошки титана марки ПТОМ-1 с размером частиц ~45 мкм, сажи ПМ-15, промышленного порошка карбида титана ™$TiC_{0.97}$ с размером частиц 0,6-1,2 мкм. Использованы смеси порошков (Ti+C)+70 мас% Ti (при стехиометрическом соотношении Ti : C) и ™$TiC_{0.97}$+70 мас% Ti.

Смеси обрабатывали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 энергонапряженностью 7.0 Вт/г в атмосфере аргона (диаметр стальных шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин).

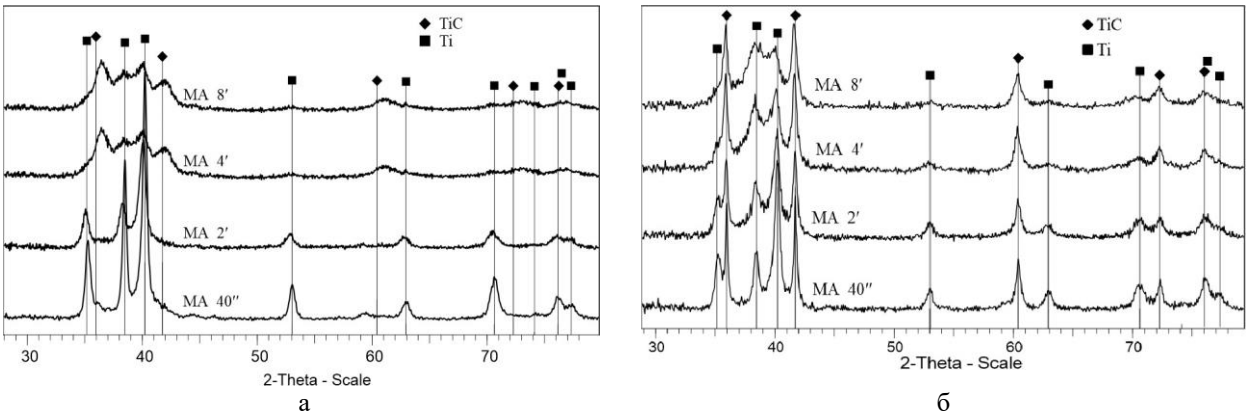
Рентгенодифракционные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance (AXS Bruker, Германия) с использованием Cu*K*α излучения. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен по методу наименьших квадратов. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов *L* и микродеформаций *e*) и количественный фазовый анализ (Q, мас.%) проведены по методу Ритвельда. Фактор заселенности кристаллографических позиций (Occ) углерода в TiC уточнен в результате оптимизации структурной модели карбида с пространственной группой *Fm*-3*m* (225) в упорядоченном состоянии с фиксированными координатами атомов и заселённостью позиции титана 4a (0; 0; 0) Occ=1 с уточнением заселенности атомами углерода позиции 4b (0,5; 0,5; 0,5). Отношение C/Ti в карбиде оценивали по параметру решетки в выражении (1) в результате подгонки эмпирических данных полиномом второго порядка [5]:

$$a_{TiC_x} = 0.42055 + 0.02665x - 0.01456x^2 \pm 0.00005\text{нм} \quad (1)$$

Результаты и обсуждение

В исследуемых составах количественное соотношение титана и углерода составляет 94 и 6 мас.%, и, согласно равновесной диаграмме состояния, композит формируется в двухфазной области твердого раствора αTi(C) и карбида титана $TiC_{0.95}$. Адиабатическая температура $T_{ад}$, рассчитанная по методу энтальпий, составляет ~1568 К, и соотношение $T_{ад}/T_{пл\,Ti}$ ~ 0.81. В условиях интенсивной пластической деформации порошковые реакционные смеси (Ti+C)+70Ti проходят ряд структурных превращений (рис.1а, табл.1), связанных с измельчением компонентов, их активированием и формированием реакционных поверхностей. Рост объема решетки αTi после 2 мин МХС указывает на активацию объемной диффузии углерода с образованием пересыщенного твердого раствора αTi(C). После 4 мин МХС уменьшение параметров решетки αTi(C) сопровождается появлением значительно уширенных рефлексов, соответствующих карбиду TiC со структурным типом NaCl. Оцениваемый параметр a_{TiC} соответствует низкому значению C/Ti: *y*=0.33. В работе [6] показано, что зародыши TiC_y с нестехиометричным составом формируются в непосредственной близости от интерфейса аморфного углерода и нанокристаллического титана даже при стехиометрическом составе, а переход от нестехиометрического к почти

стехиометрическому карбиду и быстрый рост его количества происходят после образования расплава. Для исследуемого состава $T_{ад}/T_{пл\ Ti} < 1$, и расплав~~а~~ не образуется, тем не менее после 8 мин МХС количество формируемого карбида приближается к ожидаемому (табл.1). Определяемое по (1) значение C/Ti повышается до y = 0.38. В то же время уточненный параметр заселенности позиций углерода Осс=0.31 указывает на значительное разупорядочение в структуре карбида. Размер частиц композита варьируется в диапазонах 20–40 мкм и 4–10 мкм, а TiC – в пределах 90–200 нм.



а б

Рисунок 1. Дифрактограммы продуктов МХС в смесях: (Ti+C)+70 мас% Ti (а) и ™TiC+70 мас% Ti (б)

Таблица 1. Данные РСА композитов, синтезированных в реакционной смеси (Ti+C)+70Ti

Длительность МХС, мин	TiC_y				Ti			
	Q, масс.%	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %	Q, масс.%	*a/c,нм*	*L*, нм	*e*, %
0.7	-	-	-	-	96*	0.2950 / 0.4685	27	0.41
2	-	-	-	-	97*	0.2963 / 0.4704	18	0.84
4	11	0.4277	4	2.5	89	0.2959 / 0.4698/	13	0.06
8	27	0.4285	7	-	73	0.2967 / 0.4702	5	-

* остальное углерод

В составе смеси с коммерческим карбидом титана ™$TiC_{0.97}$ наблюдается измельчение исходных компонентов и их перемешивание (рис.1б). Размер кристаллитов титана L_{Ti} уменьшается от 160 до 25 нм (табл.2). Параметры его решетки изменяются незначительно. Карбид титана фрагментируется хуже. Размер кристаллитов $L_{™TiC}$ после 40 с снижается от 181 до 52 нм. Размер частиц карбида снижается до 0.5–1.7 мкм. Высокая абразивная способность карбида приводит к появлению намола Fe. С увеличением длительности синтеза до 2 мин соотношение параметров решетки титана *c/a* увеличивается от 1.587 до 1.589, а при 4–8 мин уменьшается до 1.583, что обусловлено увеличением параметра a_{Ti} и может быть связано со сменой механизма деформации. Размер кристаллитов L_{Ti} уменьшается до 6 нм. Параметр решетки карбида $a_{™TiC}$ в интервале от 2 до 8 мин МХС сохраняется 0.4325 нм, как и размер кристаллитов. Определяемое по уравнению (*1*) содержание углерода y в карбиде уменьшается с 0.97 до 0.79. Наблюдается рост микродеформаций, что может быть обусловлено формированием дефектного состояния. В то же время уточненный параметр заселенности позиций углерода (Осс) указывает на сохранение высокой степени упорядочения: он варьируется в диапазоне 0.93–0.96, то есть отличается незначительно от Осс для исходного карбида. Расхождение определяемых значений Осс и y может указывать на существование двух карбидов составов $TiC_{0.96}$ и $TiC_{0.79}$, наблюдаемых и в работе [3]. Варьирование рентгенографически определяемой концентрации TiC обусловлено его распределением в смеси, и после 8 мин МХС она близка к заданному составу. Размер частиц композита изменяется в диапазонах 37–60 мкм и 10–15 мкм, что больше, чем в случае *in situ* синтеза, и

может быть обусловлено более пластичной матрицей титана по сравнению с твердым раствором на его основе. Размер частиц карбида изменяется от 0.4 до 0.6 мкм. Измельчение частиц карбида приводит к тому, что основная масса намола образуется уже после 40 с и в дальнейшем увеличивается незначительно. Таким образом, после 8 мин МА формируется нанокристаллическая матрица титана с включениями упорядоченного карбида титана стехиометрического состава.

Таблица 2. Данные РСА композитов, синтезированных в смеси ™$TiC_{0.97}$ +70Ti

Длительность МХС, мин	™TiC_y					Ti			
	Q, масс.%	*a*, нм	*L*, нм	*e*, %	Occ	Q, масс.%	*a/c, нм*	*L*, нм	*e*, %
0.7	34	0.4329	52	0.22	0.98	66	0.2951 / 0.4689	25	0.61
2	42	0.4325	24	0.10	0.95	58	0.2950 / 0.4687	22	0.8
4	35	0.4325	24	0.19	0.93	65	0.2954 / 0.4690	6	-
8	31	0.4325	36	0.82	0.96	69	0.2958 / 0.4683	6	-

* остальное углерод

Заключение

Проведенные исследования синтезируемых дисперно-упрочненных композитов с металлической матрицей титана 70Ti/TiC продемонстрировали эффективность использования подходов как *in situ*, так и *ex situ* механохимического синтеза, позволяющих получить композиты с различными характеристиками структуры и размерами частиц. В результате *in situ* твердофазного синтеза в смеси (Т+С)+70Ti с соотношением $T_{ад}/T_{пл\ Ti} \sim 0.81$ были получены композиты с нанокристаллитической матрицей твердого раствора на основе α-титана и разупорядоченным карбидом титана нестехиометрического состава $TiC_{0.38}$, в то время как *ex situ* механическое сплавление смеси ™TiC+70Ti обеспечивало образование композитов на основе титана и карбида титана $TiC_{0.79}$. Размеры кристаллитов карбида титана колебались от 4 до 36 нм, что свидетельствует о значительных изменениях в структуре в зависимости от метода синтеза. Эти результаты подчеркивают перспективы механохимического синтеза для создания высокоэффективных композитных материалов с заданными свойствами, что открывает новые возможности для их применения в жаропрочных и жаростойких материалах и покрытиях в различных отраслях промышленности.

Благодарность (финансирование) (необязательно)

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4) и ИТПМ СО РАН (№ 124021500014-4).

Список использованных источников:

[1] M.A. Lagos [et al.] Mater. Sci. Eng. A, 655 (2016) 44–49.
[2] D. Liu [et al.] J. Alloys Compd., 485 (2009) 156–162.
[3] G. Bernard [et al.] Materials, 17 (2024) 5613.
[4] T. F. Grigoreva [et al.] Phys. Met. Metallogr., 125 (2024) 1166–1173
[5] A.S. Kurlov [et al.] J. Alloys Compd., 582 (2014) 108–118.
[6] J.E. Oghenevweta [et al.] Materials Characterization, 140 (2018) 299-311.

Механохимическое формирование карбида титана в матрице молибдена

С. А. Ковалева[1], Т. Ф. Григорьева[2*], Т. М. Видюк[2, 3], Н. Г. Разумов[4], Н. С. Ридель[2], Е. Т. Девяткина[2], С. В. Восмериков[2], И. С. Веремей[1,5], В. И. Жорник[1]

[1]*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, 220072, ул. Академическая, 12, Минск, Беларусь*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, Россия*
[3]*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, 630090 ул. Институтская 4/1, Новосибирск, Россия*
[4]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, ул. Политехническая, 29Б, Санкт-Петербург, Россия*
[5]*Университет Национальной академии наук Беларуси, 220070, ул. Радиальная, 38Б, Минск, Беларусь*

* e-mail: *svetakov2021@gmail.com*

Аннотация

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и растровой электронной микроскопии исследованы структурно-фазовые изменения в ходе механохимического синтеза карбида титана в тройной системе Ti–C–Mo при стехиометрическом соотношении Ti и C в присутствии 50 и 60 мас.% Mo. Индукционный период, в течение которого формируется композитная структура Mo/Ti/C, составляет 4 мин. К 8 мин механической активации образуется 39 и 30 мас.% карбидов, с размером кристаллитов 11 и 7 нм и уровнем микродеформаций 2.3 и 2.0% в смесях с 50 и 60 мас.% Mo соответственно. Размеры кристаллитов Mo уменьшаются до 17–16 нм, уровень микродеформаций растет от 0.4 до 1.42–1.1%. С увеличением времени механической активации до 20 мин размеры кристаллитов карбида (Mo,Ti)C практически не изменяются (13 и 6 нм), в то время как уровень микродеформаций в смеси с 50 мас.% Mo составляет 2.4%, с 60% – 0.01%. Размеры кристаллитов Mo значительно уменьшаются до 9 и 6 нм (50 и 60 мас.% Mo), уровень микродеформаций растет до 1.8% (в обеих смесях).

Ключевые слова: механохимический синтез, металломатричные композиты, молибден, карбид титана.

Введение

Для развития аэрокосмической техники и ядерной энергетики требуется разработка жаропрочных материалов с высокой коррозионной и радиационной стойкостью и стойкостью к температурной и радиационной ползучести [1].

Молибден, благодаря жаропрочности и высокой радиационной стойкости, находит широкое применение в ядерной энергетике и аэрокосмической технике [2]. Однако молибден, как и все металлы, имеет низкие прочностные характеристики и подвержен высокотемпературной ползучести. В результате упрочнения высокодисперсными керамическими добавками, возможно получить металломатричные композиционные материалы на основе молибдена с улучшенными прочностными характеристиками и обеспечить высокую износостойкость и устойчивость к высокотемпературной ползучести. Известно, что карбид титана, имеющий высокую микротвердость и высокотемпературную устойчивость (3260 °C), может служить упрочняющей добавкой для металлов.

Целью работы было изучение структурно-фазовых изменений в ходе механохимического in situ синтеза карбида титана в матрице молибдена при ее содержании 50 и 60 мас.%.

Экспериментальная часть

В работе использованы порошки титана марки ПТОМ-1 с размером частиц ~45 мкм, сажи ПМ-15 и порошка молибдена марки МПЧ с размером частиц ≤5 мкм. Исследованы смеси порошков (Ti+C)+x Mo (при стехиометрическом соотношении Ti : C и x = 50 и 60 мас.%).

Смеси обрабатывали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 энергонапряженностью 7.0 Вт/г в атмосфере аргона (диаметр стальных шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин).

Рентгенодифракционные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance (AXS Bruker, Германия) с использованием Cu$K\alpha$ излучения. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен по методу наименьших квадратов. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов L и микродеформаций e) и количественный фазовый анализ (Q, мас.%) проведены по методу Ритвельда.

Микроструктуру и морфологические характеристики металломатричных механокомпозитов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа EVO MA-15 (Zeiss, Германия) в режиме обратно рассеянных электронов. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) порошковых смесей проводили с помощью приставки X-Max 80 мм^2 (Oxford Instruments, Великобритания). Для проведения электронной микроскопии и МРСА порошковые смеси наносили на проводящий углеродный скотч.

Результаты и обсуждение

В тройной системе Ti–C–Mo возможно образование карбида титана (энтальпия ΔH^0_{298} = –183.5 кДж/моль), а также карбидов молибдена и непрерывного ряда твердых растворов Mo–Ti (ΔH^0_{298} > –50 кДж/моль).

При такой значительной разнице энтальпий образования карбида титана в сравнении с энтальпиями образования карбидов молибдена и интерметаллидов Mo-Ti можно ожидать существенно более высокую динамику образования карбида титана. Расчетные адиабатические температуры для смесей с 50 и 60 мас.% Mo составляют 2565 и 2318 °C соответственно. Достаточно высокие адиабатические температуры могут способствовать появлению расплава титана и твердых растворов βTi–Mo.

Молибден обладает высокой температурой плавления, теплопроводностью и является карбидообразующим металлом, однако энтальпия образования карбида молибдена MoC по сравнению с TiC невелика ($\Delta H298 \approx$ –10 кДж/моль).

На рисунке 1 и в таблице представлены рентгенографические и рентгеноструктурные данные эволюции структуры механохимически синтезированных композитов TiC/Mo.

На начальных стадиях 40 с и 2 мин МХС происходит интенсивное диспергирование исходных компонентов, о чем свидетельствует снижение интенсивности их рефлексов, и формирование механокомпозитов Mo/Ti/C с чрезвычайно большой контактной поверхностью в этой гетерогенной системе. Рентгенографически фаза α-Ti регистрируется и после 4 мин механической активации. Параметры решетки молибдена не изменяются. Гало в области 2Θ=35–37º может указывать на образование аморфно-кристаллического карбида TiC или смешанного карбида (Ti, Mo)C, параметры решетки которого имеют промежуточное значение между a_{TiC} = 0.4327 нм и a_{MoC} = 0.4273 нм. Кристаллическая структура карбида (Ti, Mo)C изоморфна с кубической структурой карбида титана TiC типа NaCl [3]. После 8 мин МХС увеличивается интенсивность широких рефлексов 2Θ=35–37° и 41–43°. Для их описания использована модель карбида $Ti_{0.5}Mo_{0.5}C$ с уточняемым параметром решетки a=0.42864 нм.

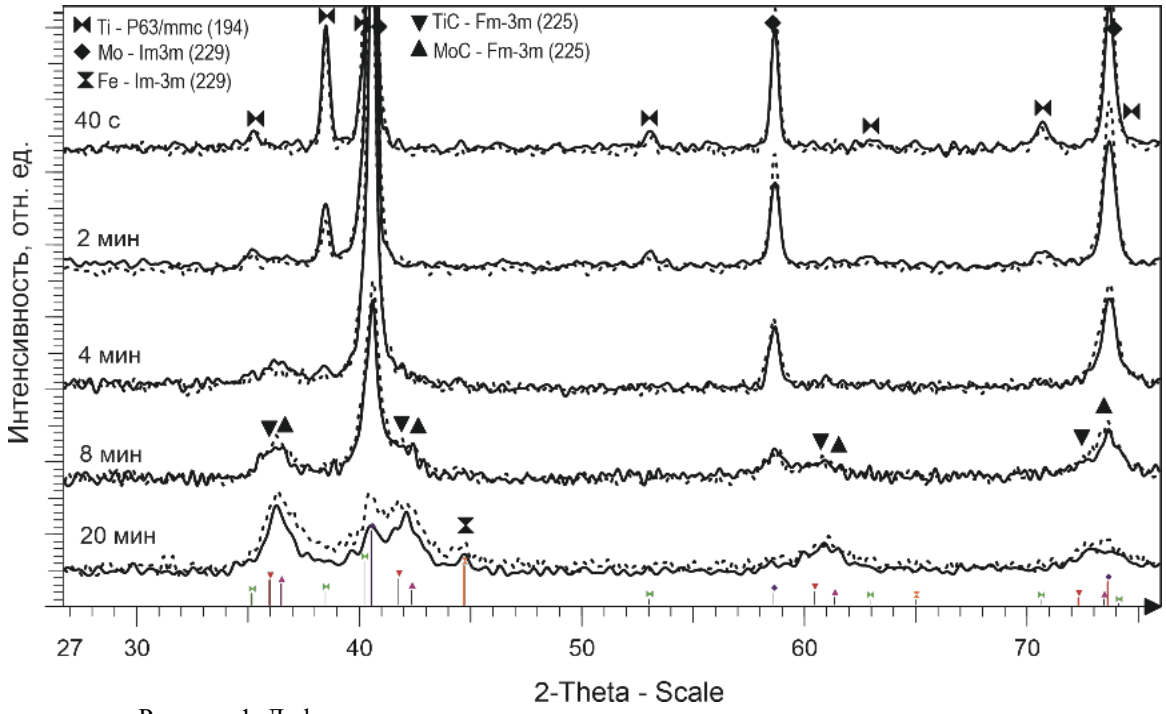


Рисунок 1. Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза в смесях: (Ti+C)+50Mo (сплошная линия) и (Ti+C)+60Mo (пунктирная линия)

Из полученных данных рентгеноструктурного анализа (таблица) следует, что количество определяемого карбида (Ti, Mo)C резко увеличивается до 39 и 30 мас.% в смесях с 50 и 60 мас.% Mo. Параметр решетки молибдена увеличивается лишь незначительно. Можно предположить, что формированию карбида (Ti, Mo)C способствует переход α→βTi при T=650 °C с образованием твердого раствора βTi(Mo). Между Mo и βTi образуется непрерывный ряд твердых растворов с монотонным ростом температуры плавления от 1670 °C до 2623 °C. Адиабатическая температура реакции достигает $T_{ад}$ ~2565 °C, что указывает на возможность формирования жидкой фазы.

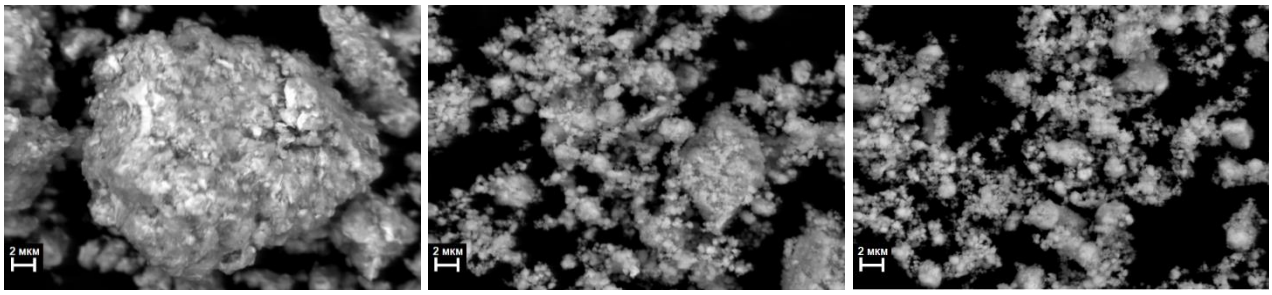
Таблица. Данные рентгеноструктурного анализа продуктов механохимического синтеза в смесях (Ti+C)+*x*Mo

x, мас. %	Длительность МА, мин	(Ti, Mo)C				*x*Mo			
		Q, мас.%	*a*±0.0001, нм	*L*±0.5, нм	*e*, %	Q, мас.%	*a*±0.0001 нм	*L*±0.2, нм	*e*, %
50	40	-	-	-	-	60*	0.3146	77	0.43
	2	-	-	-	-	54*	0.3147	52	0,51
	4	7**	0.4300	8	-	84	0.3147	34	0.36
	8	39	0.4317	11	2.29	61	0.3148	17	1.11
	20	69***	0.4292	13	2.4	25	0.3148	9	1.85
60	40	-	-	-	-	64*	0.3146	111	0.429
	2	-	-	-	-	73*	0.3147	44	0.39
	4	3**	0.4305	5	-	92	0.3148	24	1.67
	8	30	0.4303	7	2.02	70	0.3149	16	1.42
	20	68***	0.4289	6	0.01	28	0.3150	7	1.81

*остальное титан, углерод; ** остальное фазы MoC Fm-3m (225) и титан; *** остальное Fe

Вследствие высокой твердости образующегося карбида, в продуктах механохимического синтеза появляется Fe в количестве 0.8-1.2 ат.%.

При 20 мин механической активации рентгенографически определяемое количество смешанного карбида превышает ожидаемое количество карбида TiC (таблица 1), а содержание молибдена соответственно снижается, что обусловлено формированием смешанного карбида. Определяемый параметр *a* карбида ниже, чем после 8 мин синтеза, что указывает на повышение содержания молибдена в кристаллической структуре карбида. Параметр решетки молибдена увеличивается до 0.3150 нм, что указывает на возможное формирование твердого раствора Mo(Ti), содержащего до 20 ат.% титана. Содержание Fe повышается и достигает 4–9 ат.%.



а б в

Рисунок 2. Микрофотографии продуктов механохимического синтеза в смеси (Ti+C)+50Mo в течение (а) – 4 мин, (б) – 8 мин и (в) – 20 мин механической активации

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, в ходе механохимического взаимодействия в тройной системе Ti–C–Mo наблюдается формирование композитов с одновременным диспергированием (рисунок 2). Элементный состав в ходе механической активации выравнивается.

Заключение

Индукционный период, в течение которого в экзотермических смесях Ti–C, разбавленных 50 и 60 мас.% Mo, формируется композитная структура Mo/Ti/C, составляет 4 мин. К 8 мин механической активации образуется 39 и 30 мас.% карбидов соответственно. Аморфно-кристаллическая структура механокомпозитов состоит из матричного твердого раствора на основе молибдена в количестве 25–20 мас.% и включений смешанного карбида (Ti, Mo)C структурного типа NaCl. В силу того, что энтальпия образования карбидов Mo относительно карбида титана невелика, логично предположить, что в первую очередь образуется карбид титана. Появление расплава твердых растворов βTi–Mo в реакции с углеродом приводит к образованию смешанного карбида по механизму осаждения из расплава.

Синтезируемые порошки металлокерамических композитов могут быть использованы для получения жаропрочных и жаростойких материалов и покрытий.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4) и ИТПМ СО РАН (№ 124021500014-4) с использованием оборудования ЦКП "Механика" (ИТПМ СО РАН).

Список использованных источников:

[1] И.И. Чернов. Атомный эксперт. Atomicexpert.com, P.4220299.
https://atomicexpert.com/page4232963.html
[2] В.С. Емельянов [и др.] Молибден в ядерной энергетике. Москва: Атомиздат, 1977.
[3] П.В. Бурков [и др.] Ползуновский вестник, 2 (2005) 55–61.

Пористый кремний: формирование, структура и применение в качестве буферного слоя для эпитаксии полупроводниковых пленок на кремниевых подложка

Н. Л. Гревцов*, У. П. Лопато, В. П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П.Бровки, 6, 220013 г. Минск, Республика Беларусь

*e-mail: hrautsou@gmail.com

Аннотация

В настоящей работе представлены результаты, полученные специалистами БГУИР в области использования пористого кремния в качестве буферного слоя для получения гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия на кремниевых пластинах. Изучены зависимости толщины и пористости слоев пористого кремния от режимов анодирования. Методом Рамановской спектроскопии исследованы гетероэпитаксиальные структуры нитрида галлия, полученные молекулярно-лучевой эпитаксией на кремниевых пластинах с буферным слоем пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, пористость, эпитаксия, буферный слой, нитрид галлия.

Введение

Пористый кремний (ПК), формируемый методом электрохимического анодирования монокристаллического кремния, сохраняет свою кристаллическую структуру, несмотря на пористость. Это делает возможным эпитаксиальный рост на поверхности ПК пленок других полупроводниковых материалов. Механические свойства ПК в существенной мере зависят от пористости, регулируемой режимами анодирования, что обеспечивает возможность формирования слоев ПК с требуемыми характеристиками для обеспечения эффективного эпитаксиального роста.

С середины 1980-х годов изучалась возможность применения ПК в качестве буферного слоя для гетероэпитаксиального роста пленок различных полупроводниковых материалов на кремниевых подложках. Эти исследования были инициированы Лури и Сухиром [1], которые теоретически предсказали возможный подход к росту несогласованных по решетке гетероэпитаксиальных пленок без дислокаций на структурированной подложке, такой как ПК. Зарубежными специалистами и специалистами БГУИР и НТЦ Материаловедения НАН РБ были проведены экспериментальные проверки теоретической модели Лури/Сухира по использованию ПК для гетероэпитаксии пленок GaAs, PbS, PbSe, InSn, Ge, SiGe и GaN. Результаты этих экспериментов продемонстрировали, что ПК действительно является претендентом на конкретные приложения в качестве буферного слоя для роста гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия, которые необходимо изготовить на кремниевых подложках большого диаметра для обработки на современных микроэлектронных предприятиях. Критический анализ выполненных исследований представлен в обзоре [1].

В настоящей работе представлены результаты изучения кинетики формирования и структуры слоев ПК с широким набором толщин и пористостей, а также показана возможность их применения в качестве буферных слоев для получения гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия на кремниевых подложках.

Экспериментальная часть

Для изготовления слоев ПК использовались кремниевые пластины электронного типа проводимости с ориентацией (100) и (111) и удельным сопротивлением 0,01 Ом·см. Слои ПК формировались методом электрохимического анодирования в электролите, состоящем из фтористоводородной кислоты, воды и изопропилового спирта, взятых в объемном соотношении 1:3:1, при плотностях анодного тока от 20 до 100 мА/см^2. Это позволило получить слои ПК с пористостью от 30 до 75 % и толщиной от 0,5 до 10 мкм, в зависимости от времени анодирования.

Эпитаксию GaN проводили в две стадии. Вначале выращивался тонкий слой методом атомно-слоевого осаждения на установке OkyayTech Layerava PE, после чего наносился второй слой толщиной 0,5 мкм методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Veeco GEN-930. Перед эпитаксией проводился отжиг при температуре 1050 °С в течение 5 мин в атмосфере водорода для спекания поверхностного слоя ПК.

Структура ПК и эпитаксиальных слоев GaN изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Hitachi S4800, а также спектроскопии комбинационного рассеяния (спектрометр Confotec NR-500).

Результаты и обсуждение

Толщина и пористость ПК определяют способность буферных слоев ПК компенсировать механические напряжения между эпитаксиальной пленкой и подложкой и таким образом снижать дефектность эпитаксиальных структур, формируемых на ПК [1].

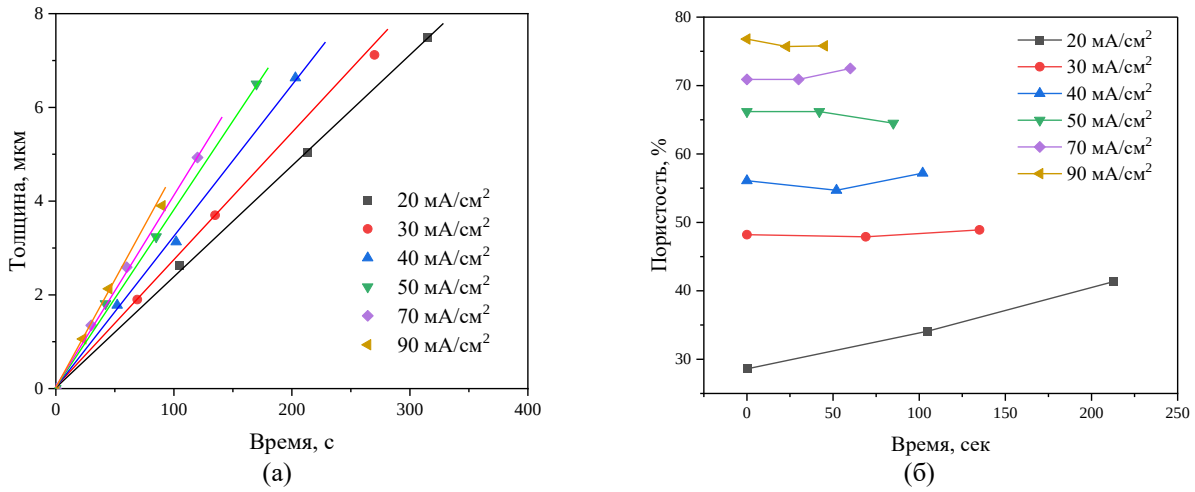


Рисунок 1. Зависимости (а) толщины и (б) пористости ПК от плотности тока и времени анодирования

Как видно из рисунка 1, толщина ПК линейно зависит от времени анодирования во всем диапазоне плотностей анодного тока, что позволяет задать требуемую величину толщины слоя. Важной особенностью разработанного процесса является возможность изготавливать многослойные слои ПК с различной пористостью по толщине путем изменения величины плотности тока во время анодирования.

Основными структурными параметрами ПК являются диаметр пор и толщина элементов кремниевого скелета между порами. Знание этих параметров для поверхностного слоя ПК необходимо для задания режимов термической обработки, обеспечивающих «залечивание» входных отверстий каналов пор на поверхности путем спекания. Структурные параметры внутренних областей ПК определяют пористость этих областей и возможность компенсации механических напряжений между эпитаксиальным слоем и кремниевой подложкой [1].

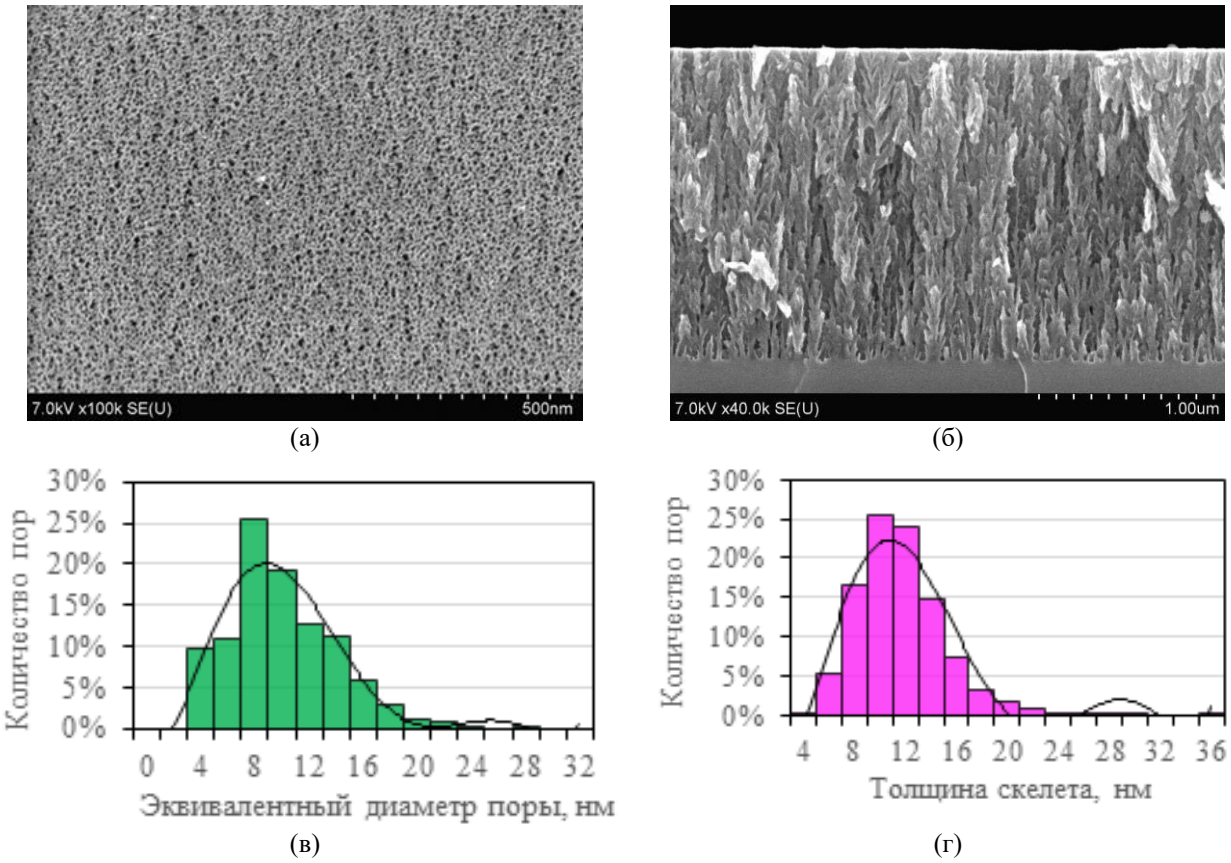


Рисунок 2. СЭМ изображения (а) поверхности, (б) скола и гистограммы распределения пор по (в) диаметру и (г) толщине скелета для ПК, полученного анодированием в течение 30 с при плотности тока 30 мА/см^2

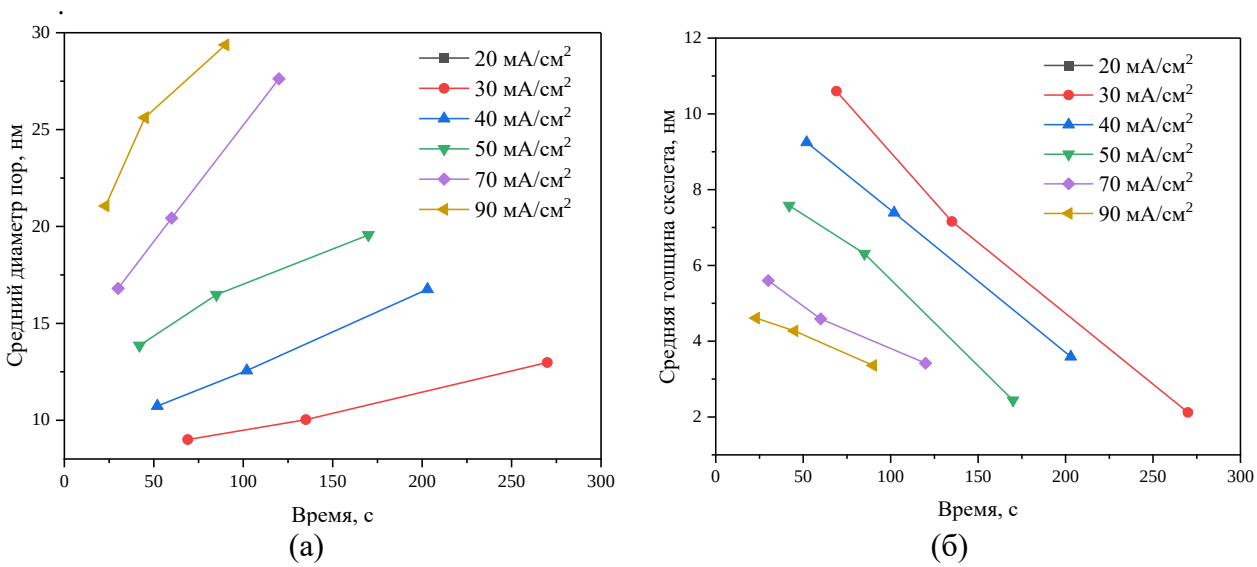


Рисунок 3. Зависимости (а) среднего диаметра пор и (б) толщины элементов кремниевого скелета от времени при различных значениях плотности тока анодирования

Как видно из рисунков 2 и 3, толщина слоя ПК составляет 1,8 мкм, а поры имеют диаметры от 4 до 22 нм со средним диаметром 8 нм на поверхности. Толщина элементов скелета составляет от 6 до 22 нм со средним значением в 10–11 нм. Увеличение плотности тока приводит к повышению среднего диаметра пор на поверхности слоя ПК и уменьшению

толщины элементов кремниевого скелета. При заданной плотности тока с увеличением времени анодирования средний диаметр пор увеличивается, а толщина скелета уменьшается.

С использованием буферного слоя ПК, состоящего из тонкого поверхностного слоя толщиной 0,5 мкм с пористостью 40 % и второго более толстого подслоя толщиной 5 мкм с пористостью 65 % были изготовлены гетероэпитаксиальные структуры GaN. Результаты исследований этих структур методами СЭМ и фотолюминесценции приведены в работах [2, 3]. В настоящей работе полученные структуры исследованы методом комбинационного рассеяния света — полученные спектры представлены на рисунке 4.

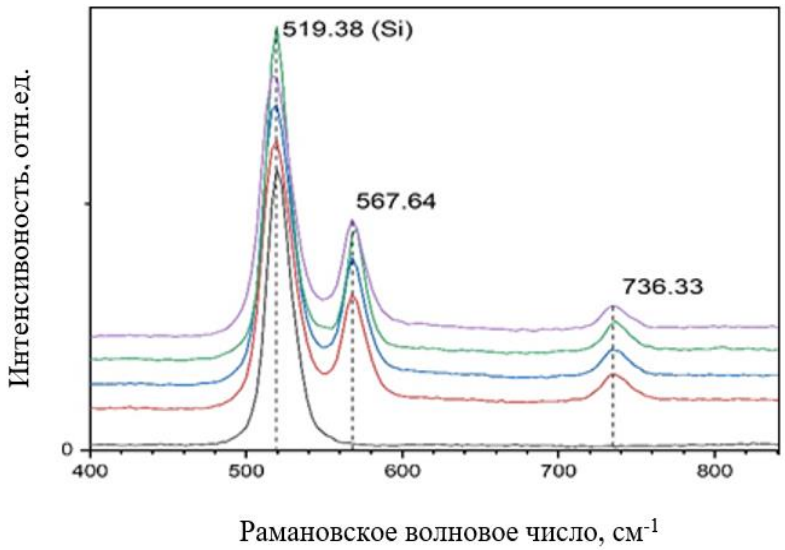


Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния, снятые в четырех различных точках пленки GaN, выращенной на кремниевой подложке с буферным слоем ПК

Из рисунка 4 видно, что в спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются три полосы. Полоса на 519,38 $см^{-1}$ соответствует рассеянию от кремниевой подложки. Максимумы на 567,64 $см^{-1}$ и 736,33 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям E2(high) и A1(LO) от GaN. Важно отметить, что в спектрах отсутствует полоса на 420 $см^{-1}$, которая обычно свидетельствует о наличии дефектов в пленке GaN. Спектральное положение полос 567,64 $см^{-1}$ и 736,33 $см^{-1}$ и их интенсивность не изменяются в четырех различных точках, что свидетельствует о высокой степени однородности выращенной пленки GaN.

Заключение

Показано, что ПК может использоваться в качестве буферного слоя для гетероэпитаксии пленок GaN на кремниевых подложках. Хотя этот подход не нашел промышленного применения, можно ожидать дальнейших исследований в этом направлении для разработки технологии, обеспечивающей формирование монокристаллических пленок сложных полупроводников на кремниевых подложках.

Финансирование.

Исследования выполнены в рамках задания 3.1.4 Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Фотоника и электроника для инноваций”.

Список использованных источников:

[1] G. Korotcenkov, Porous Silicon: Formation and Application. Tailor & Francis (2016) 142-157.
[2] V. Bondarenko [et al.] IX International Scientific Conference APSSP, Minsk (2021) 13-17.
[3] V. Bondarenko [et al.] X International Scientific Conference APSSP, Minsk (2023) 622-625.

CVD синтез многослойного графена на Ni в условиях низкого вакуума

И. Н. Громов[1,2]*, Н. И. Волынец[1], М. И. Демиденко[1], О. В. Королик[2], В. К. Ксеневич[2]

[1]*Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, 220006 г. Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, физический факультет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *gromov-igor.post@yandex.by*

Аннотация

Показана возможность получения многослойных графеновых пленок методом химического осаждения из газовой фазы на никелевой фольге при высокой концентрации углеродсодержащего газа и общем давлении газовой смеси в реакторной трубе, равном 300 мБар. В качестве источника углерода был выбран метан, также в процессе синтеза использовалась 20%-ая смесь водорода и аргона. Синтезированы образцы многослойного графена при разных значениях парциального давления метана и времени синтеза. Результаты исследований структуры образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света подтверждают синтез пленок графена с числом слоев в диапазоне от 3 до 10.

Ключевые слова: многослойный графен, химическое газофазное осаждение, никелевая фольга, структурные свойства, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Введение

2D-кристалл однослойного графена представляет собой плоскость, образованную шестиугольниками sp^2-гибридизированных атомов углерода. Такая структура наноматериала обусловливает уникальный набор его характеристик: графен обладает высокими электро-, теплопроводностью, подвижностью носителей заряда, большой удельной поверхностью, механической прочностью, химической стойкостью и другими свойствами, в том числе и квантовой природы [1, 2]. Благодаря своим характеристикам, а также возможности их регулирования, графен может рассматриваться в качестве материала для различных устройств электроники, сенсорики и фотоники [3, 4].

В случае же многослойного графена появляется еще и зависимость свойств материала от числа слоев, их ориентации относительно друг друга, а также от межслойных взаимодействий атомов углерода [5, 6]. Графеновые пленки с большим числом слоев, в том числе их модификации, полученные путем легирования исходного материала атомами различных химических элементов, обладают большим потенциалом для применения в термоинтерфейсах [7], антеннах [8], солнечных батареях [9], элекрохимических конденсаторах [10], а также для различных биомедицинских приложений [11].

Несмотря на то что многослойный графен можно получать разными способами [12], до сих пор остается актуальным вопрос синтеза бездефектных многослойных графеновых пленок больших размеров, поскольку обычно подобные структуры являются сильно дефектными, что ограничивает возможности их дальнейшего использования [13]. Одним из наиболее эффективных методов синтеза высококачественного графена большой площади считается метод химического газофазного осаждения (CVD – chemical vapor deposition) [14]. Данный метод позволяет получать графен на металлических подложках, в частности на меди или никеле. Следует отметить, что механизм роста графена на никелевой фольге гораздо лучше подходит для получения многослойных образцов [15].

Обычно CVD синтез графена на никеле проводится в условиях атмосферного или низкого давления порядка 1-10 мБар [16, 17]. В данной же работе рассматривалась возможность получения пленок многослойного графена на Ni-подложках методом химического осаждения из газовой фазы при статичном давлении газовой смеси, равном 300 мБар, или в условиях низкого вакуума, а также при высокой концентрации газа, содержащего углерод. Измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для синтезированных образцов. На основе КРС-спектров проведен анализ структурных свойств пленок.

Экспериментальная часть

Образцы многослойного графена были синтезированы методом химического газофазного осаждения на установке, разработанной сотрудниками физического факультета БГУ и НИИЯП БГУ. Метан был использован в качестве газа-источника углерода. В процессе синтеза пленок реакторная труба заполнялась смесью аргона и водорода (20% H_2). В качестве подложки для образцов графена использовалась никелевая фольга площадью 1 см x 1 см. Синтез графена проводился в статической атмосфере CH_4/H_2, охлаждение до 800 ˚C – в потоке метана и смеси аргона/водорода. Охлаждение до комнатной температуры осуществлялось в смеси Ar и H_2 при давлении 100 мБар. Параметры синтеза образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры синтеза и охлаждения графеновых пленок

Образец	Синтез					Охлаждение до 800 ˚C			
	P_{meth}, мБар	P_{mix}, мБар	P_{total}, мБар	T, ˚C	t, мин	J_{meth}, см^3/мин	J_{mix}, см^3/мин	P_{total}, мБар	t, мин
МГ-1	100	200	300	1050	30	50	100	1,80	20
МГ-2	50	250	300	1050	15	50	100	1,64	20
МГ-3	100	200	300	1050	15	50	100	1,64	20

Для исследования структурных свойств пленок графена использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света. КРС-спектры были измерены с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder High End (СП «ЛОТИС ТИИ», Беларусь) с применением лазера с длиной волны возбуждения 473 нм и мощностью 800 мкВт. Средний размер пучка на поверхности образцов составлял ~ 0,75 мкм, а спектральное разрешение было ~ 3 см$^{-1}$. Время накопления сигнала в каждой точке составляло 30 с.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены КРС-спектры образцов, измеренные в разных точках их поверхности. На спектрах пленок наблюдаются типичные для графена линии: G- (1580 см$^{-1}$) и 2D- (2700 см$^{-1}$) пики. Также в большинстве спектров образцов отсутствует линия D (1350 см$^{-1}$), что указывает на бездефектную структуру синтезированных пленок. В таблице 2 приведены характеристики образцов, полученные из КРС-спектров.

По виду спектров и вычисленным величинам соотношения интенсивностей 2D- и G-линий I_{2D}/I_G и полуширины 2D-линии $FWHM_{2D}$ было оценено количество слоев в образцах. Соотношение интенсивностей 2D- и G-линий указывает на многослойную структуру пленок [18]. Форма и положение 2D-пика соответствует числу слоев графена в диапазоне 3-10 [18, 19]. Встречаются также области, в которых количество слоев больше 10. Кроме того, наблюдается сдвиг линий в КРС-спектрах графеновых пленок в сторону больших частот, что может быть объяснено влиянием механических напряжений в структуре образцов [20].

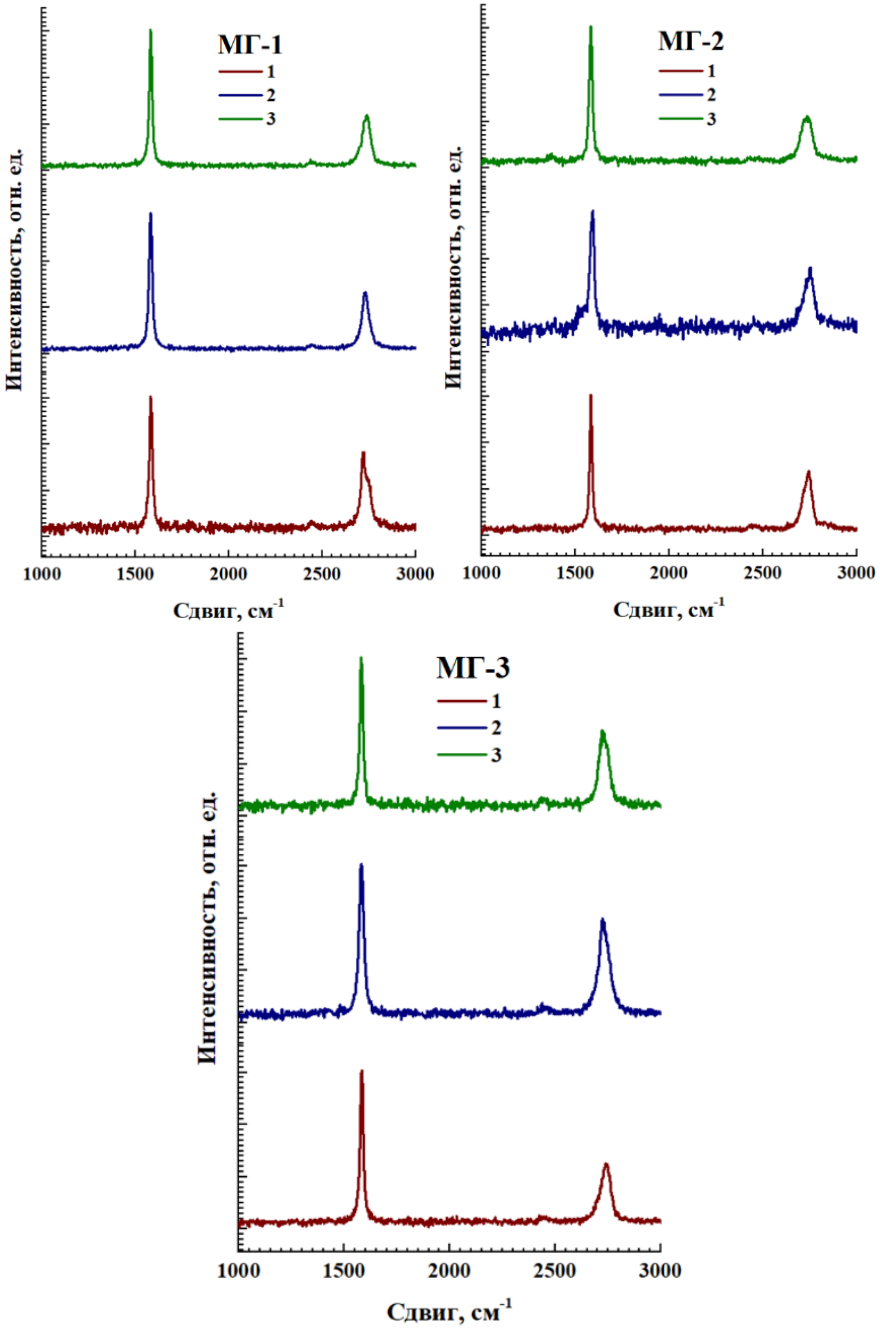


Рисунок 1. КРС-спектры графеновых пленок

Таблица 2. Характеристики КРС-спектров графеновых пленок

Образец	N	ω_G, см$^{-1}$	ω_{2D}, см$^{-1}$	I_{2D}/I_G	$FWHM_{2D}$, см$^{-1}$
МГ-1	1	1580	2715	0,60	57
	2	1580	2730	0,44	49
	3	1580	2738	0,39	54
МГ-2	1	1582	2745	0,46	62
	2	1593	2750	0,60	88
	3	1582	2734	0,37	77
МГ-3	1	1583	2738	0,41	61
	2	1580	2723	0,66	63
	3	1580	2723	0,54	62

Заключение

Получены графеновые пленки на никелевой подложке методом химического газофазного осаждения. Показано, что в условиях выдержки образцов в смеси метана, аргона и водорода при высокой температуре и низком вакууме (300 мБар) и последующего охлаждения в потоке этих же газов могут быть синтезированы бездефектные пленки многослойного графена, число слоев в которых было оценено по измеренным спектрам комбинационного рассеяния света и на разных участках составило от 3 до 10. Таким образом, условия и параметры синтеза, использованные в данной работе, позволяют упростить весь процесс и получать образцы графена с большим числом слоев на никелевой фольге в CVD системах при меньших затратах ресурсов и времени, что в дальнейшем может положительно повлиять на изготовление и внедрение приборов и технологий на основе подобных графеновых пленок.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в рамках заданий 57 и 67 подпрограммы «Научно-учебное оборудование» ГНТП «Национальные эталоны и высокотехнологичное исследовательское оборудование» (2021-2025 гг.), проекта БРФФИ № Ф23УЗБ-036, а также задания 3.02.2 ГПНИ «Конвергенция-2025», подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии» и задания 2.14.3 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноструктура».

Список использованных источников:

[1] H. Cheun Lee [и др.] RSC Adv. 7 (2017) 15644-15693.
[2] Л.А. Чернозатонский [и др.] Успехи химии 83(3) (2014) 251-279.
[3] B.H. Nguyen [и др.] Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 7 (2016) 023002.
[4] P. Avouris [и др.] Materials Today 15(3) (2012) 86-97.
[5] C.Y. Lin [и др.] Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 26008-26035.
[6] A.L. Ivanovskii. Russ. Chem. Rev. 81 (2012) 571.
[7] K.M.F. Shahil [и др.] Solid State Communications 152(15) (2012) 1331-1340.
[8] C. Fan [и др.] Carbon 155 (2019) 506-513.
[9] T. Cui [и др.] Nanoscale Res. Lett. 7(453) (2012).
[10] H. Choi [и др.] Adv. Mater. Interfaces 2(12) (2015) 1500117.
[11] N. Parvin [и др.] Electronics 11(20) (2022) 3345.
[12] M.S.A. Bhuyan [и др.] Int. Nano Lett. 6 (2016) 65-83.
[13] A.E. Aleksenskii [и др.] Tech. Phys. 58 (2013) 1614-1618.
[14] M. Huang [и др.] Acc. Chem. Res. 53(4) (2020) 800-811.
[15] R. Munoz [и др.] Chemical Vapor Deposition 19(10-11-12) (2013) 297-322.
[16] Yi. Zhang [и др.] Acc Chem. Res. 46(10) (2013) 2329-2339.
[17] M. Saeed [и др.] Molecules 25(17) (2020) 3856.
[18] V. Kumar [и др.] Materials 14(16) (2021) 4590.
[19] D.L. Silva [и др.] Carbon 161 (2020) 181-189.
[20] R.V. Konakova [и др.] Carbon Systems 47 (2013) 812-814.

Динамика волновых пакетов в графеновых структурах

Н. Н. Дубинецкий*, К. Г. Батраков

НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006 г.Минск, Беларусь,

* e-mail: *mikola4dnn@gmail.com*

Аннотация

Теоретически исследовано взаимодействие терагерцового излучения с допированным графеном, содержащим адсорбированные органические молекулы. Показано, что индуктивная проводимость графена в ТГц-диапазоне зависит от химического потенциала и концентрации дефектов, позволяя управлять задержкой сигнала. Обнаружено, что резонансные молекулы вызывают характерные осцилляции в прошедшем импульсе, при этом чувствительность графеновой структуры на порядки выше объёмных образцов. Результаты демонстрируют перспективность графена для создания высокочувствительных ТГц-сенсоров.

Ключевые слова: графен, терагерцовое излучение, биосенсоры.

Введение

Терагерцовое (ТГц) излучение, занимающее промежуточное положение между инфракрасным и микроволновым диапазонами, сочетает высокую проникающую способность в диэлектриках и безопасность для биотканей. Это делает его перспективным для медицины, безопасности, связи и неразрушающего контроля [1], но сложности генерации и детектирования пока ограничивают его применение. Графен, поглощающий до 30% ТГц-излучения (в зависимости от допирования), благодаря высокой чувствительности к внешним воздействиям является перспективным материалом для детекторов и сенсоров. В работе теоретически исследуется влияние допирования графена и добавки органических молекул с ТГц-резонансом на спектральные характеристики и форму проходящих волновых пакетов.

Теоретическая часть

В микроволновой и терагерцовой области поверхностная проводимость «чистого» графена слабо зависит от частоты [2]:

$$\sigma = \frac{2Te^2}{\pi\hbar^2}\frac{i\ln\left[2\cosh\frac{\mu}{2T}\right]}{\omega + i\Gamma} \qquad (1)$$

где T – температура в энергетических единицах, μ – химический потенциал графена, Γ – частота столкновений. Порядок величины Γ для CVD графена составляет ~ 10-14 ТГц [3], для графена полученного методом механического отслаивания ~ 1 ТГц.

Для ряда молекул, в том числе для больших и органических молекул, вращательные и вращательно-колебательные линии ω_0 расположены в терагерцовой области спектра. Например, частота низколежащей линии моногидрата альфа-лактозы (α-LM) составляет 0.53 ТГц [4]. Вклад в проводимость соответствующих линий может быть представлена в виде [5]:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\frac{if_0\omega_0^2\omega}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma_0\omega} \qquad (3)$$

В (3) f_0 – коэффициент, который определяется силой осциллятора соответствующей линии молекулы и величиной поверхностной концентрацией молекул, γ_0 – ширина линии (для α-LM равен $25.8 \cdot 10^9$ 1/с).

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты расчётов для Гауссового волнового пакета, проходящего через монослой графена в зависимости от различных значений химического потенциала и частоты столкновений. Видно, что с уменьшением частоты столкновений и увеличением химического потенциала увеличивается задержка сигнала, что обусловлено увеличением вклада индуктивной проводимости и, как следствие, увеличением дисперсии проводимости. При этом мы можем увеличивать задержку (для увеличения точности детектирования, так как временной шаг в большинстве терагерцовых спектрометров составляет порядка 0.05 пс) при помощи многократного прохождения волнового пакета через графен из-за переотражения внутри диэлектрической подложки. Однако уже дважды переотраженный импульс имеет слишком малую для детектирования амплитуду. Одним из основных параметров, определяющим задержку является отношение ω/Г, поэтому эффект задержки можно увеличить при больших частотах.

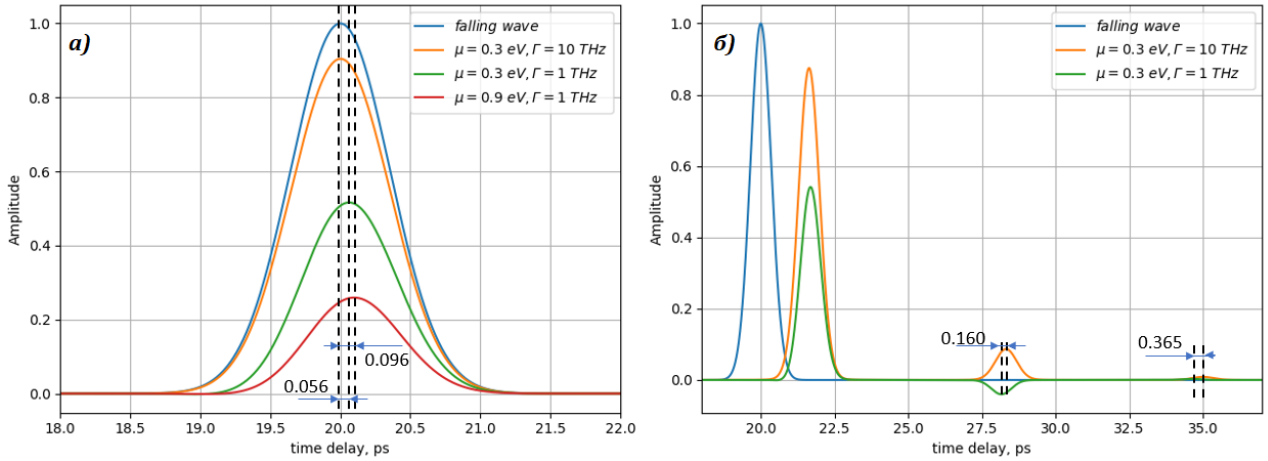


Рисунок 1. Изменение формы волнового пакета, прошедшего через графен при разных значениях химического потенциала и частоты столкновений – а), демонстрация переотраженных импульсов, при нахождении графена на подложке ($\varepsilon = 3.85, d = 500$ мкм) – б)

Далее было рассмотрено влияние осажденных на поверхности графена органических молекул моногидрата альфа-лактозы на амплитуду и форму проходящего через такую структуру терагерцового волнового пакета. Полученные результаты, представленные на рисунке 2, демонстрируют, что, начиная с значения коэффициента $f_0 = 10^{-6}$, мы видим изменение формы импульса, заключающееся в появлении осцилляций с частотой, равной частоте резонансной линии молекул, а также провал на спектре коэффициента пропускания графеновой структуры на этой же частоте. При этом были проведены аналогичные расчёты для спрессованной таблетки из моногидрата альфа-лактозы [4], которые показали, что для того, чтобы добиться того же отклика на терагерцовом спектре, с теми же параметрами, но без графена – необходимо использовать слой вещества не менее 600 мкм – т.е. необходимо значительно больше исследуемого вещества.

Помимо того, на рисунке 1 *в* и *г* показано, что, меняя толщину подложки, на которой находится графен (это можно делать путем, например, растягивания эластичного полимера), можно достигать увеличения амплитуды любого пика путем наложения его на переотраженный пик. При помощи этого можно добиться лучшей точности детектирования образцов.

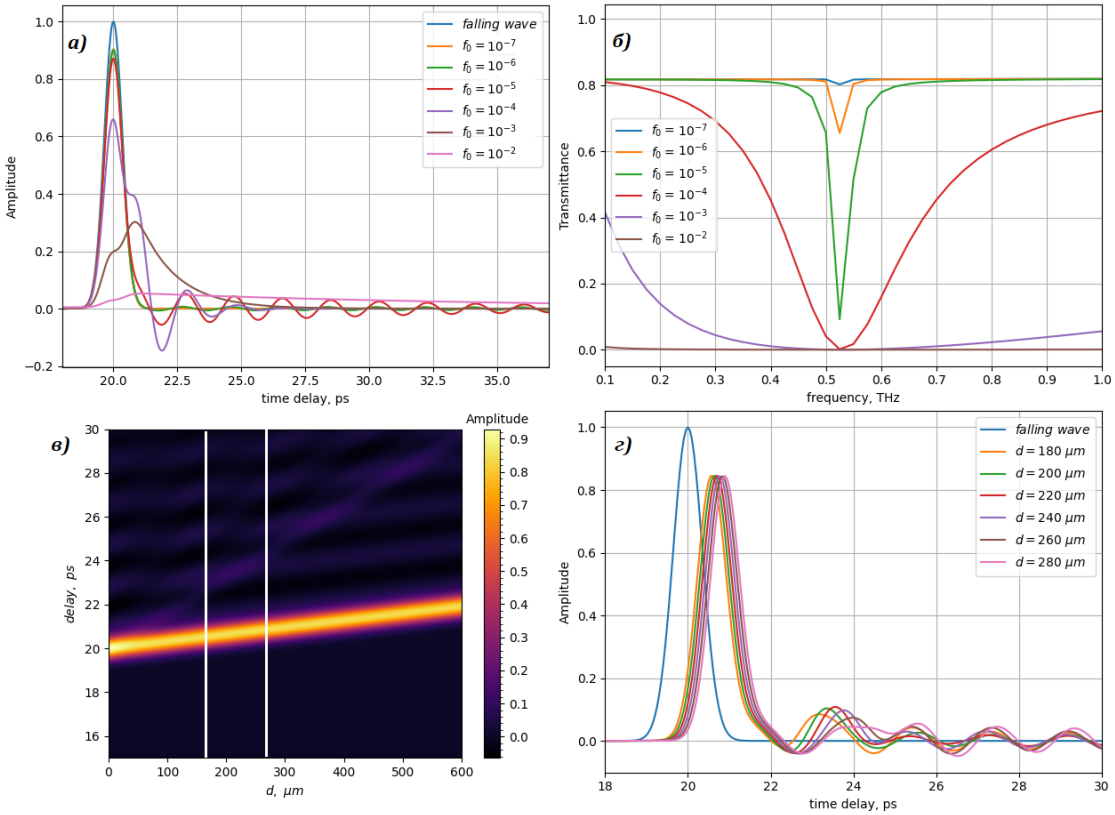


Рисунок 2. Изменение формы волнового пакета, прошедшего через графен при разных значениях f_0 – а), спектры прошедших волновых пакетов – б), изменения волновых пакетов в зависимости от толщины подложки ($\varepsilon = 3.85$) при $f_0 = 10^{-6}$ – в), г), характеристики графена: $\mu = 0.3$ эВ, $\Gamma = 10$ ТГц

Заключение

В работе теоретически исследовано взаимодействие терагерцового излучения с графеном, допированным и модифицированным органическими молекулами. Показано, что:

- Задержка ТГц-сигнала в графене управляется химическим потенциалом, который определяется степенью допирования электронной системы и частотой столкновений, определяемой типом и концентрацией примесей.
- Резонансные молекулы вызывают временные осцилляции прошедшего сигнала
- Чувствительность графена значительно превышает объёмные образцы
- Усиления детектируемого сигнала можно добиться путем изменения параметров подложки, например, путем ее растяжения.

Полученные результаты открывают новые возможности для разработки компактных ТГц-сенсоров для биомедицины и анализа веществ.

Благодарность (финансирование): Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проекта Ф23УЗБ-036.

Список использованных источников:

[1] A. Leitenstorfer [и др.] J. Phys. D: Appl. Phys. 56(22) (2023) 223001.
[2] A. Mikhailov [и др.] Elsevier 7 (2013) 171–219.
[3] K. Batrakov [и др.] Appl. Phys. Lett. 108(12) (2016) 123101.
[4] Г. А. Командин [и др.] Оптика и спектроскопия 126(5) (2019) 596-603.
[5] М. М. Назарова [и др.] Квантовая электроника 37(8) (2008) 647.

Синтез и свойства тонкопленочных гетероструктур Me/TiO_2/Ti, Me = (Ag, Cu)

М. А. Евсейчик[1]*, А. Д. Сонных[2], и К. К. Москалёва[1,3]

[1]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г. Минск, Беларусь*
[2]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[3]*Белорусский государственный университет, пр-т. Независимости 4, 220030 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *m.yauseichyk@gmail.com*

Аннотация

Методом двухстадийного химико-термического окисления титановой фольги сформирована гетероструктура TiO_2/Ti. Электрохимическим и золь-гель методом на поверхности образцов TiO_2/Ti получены металлические наноструктуры серебра и меди. Установлена фотокаталитическая активность гетероструктур TiO_2/Ti, Ag/TiO_2/Ti и Cu/TiO_2/Ti при активации УФ-излучением (длина волны 365 нм) в отношении тестового красителя Родамина Б в водном растворе.

Ключевые слова: гетероструктуры, фотокатализ, диоксид титана, серебро, медь.

Введение

Под воздействием ультрафиолетового (УФ) света диоксид титана (TiO_2) способен эффективно инициировать окислительно-восстановительные процессы, что делает его перпективным фотокаталитически активным материалом. Кроме того, диоксид титана обладает высокой устойчивостью к коррозии и химическим воздействиям, что обеспечивает долговечность его применения в различных условиях. Тем не менее, несмотря на свои многочисленные достоинства, TiO_2 имеет и ряд недостатков, основным из которых является узкий диапазон поглощения видимого света, обусловленный широкой запрещенной зоной (~3.2 эВ), что приводит к регистрируемой фотокаталитической активности только под воздействием УФ излучения. Это ограничивает его применение в условиях естественного солнечного света, где большая часть спектра находится в видимой области. Кроме того, высокая скорость рекомбинации электронов и дырок в TiO_2 может снижать его эффективность в фотокаталитических процессах [1–3].

Для повышения фотокаталитической активности TiO_2 разработаны различные подходы, среди которых особое внимание уделяется модификации его поверхности с использованием наночастиц металлов, таких как медь (Cu) и серебро (Ag). Эти металлы способны не только улучшать светопоглощение в видимой области спектра, но и увеличивать скорость переноса заряда, что способствует повышению эффективности фотокаталитических процессов. Наночастицы меди и серебра могут служить активными центрами для фотокаталитических реакций и предотвращать ускоренную рекомбинацию электронов и дырок, что является ключевым фактором для повышения общей активности системы [4–6].

В данной работе мы рассматриваем влияние присутствия наночастиц металлов на поверхности наноструктурированного диоксида титана на его на фотокаталитическую активность при активации УФ-излучением.

Экспериментальная часть

Диоксид титана (TiO_2) получали химическим и термическим окислением титановой фольги марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91), как подробно описано в работе [7]. Наноструктуры серебра получали двумя способами: электрохимически и золь-гель методом, меди – электрохимически.

Электрохимическое осаждение наноструктур серебра на гетероструктуру TiO_2/Ti проводили в растворе нитрата серебра ($AgNO_3$) с концентрацией 5 ммоль/мл в потенциостатическом режиме при U = 1 В в течение 3 мин при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Для синтеза наночастиц серебра золь-гель методом водный расвор нитрата серебра ($AgNO_3$) нагревали на водяной бане. После достижения температуры кипения водяной бани в раствор $AgNO_3$ вводили цитрат натрия ($Na_3C_6H_5O_7$) в соотношении 5:1. Полученную смесь кипятили в течение 15 мин до появления ярко-желтой окраски. Охлажденный до комнатной температуры золь диспергировали в ультразвуковой ванне на протяжении 30 мин, после чего наносили капельным проливом на гетероструктуру TiO_2/Ti. Электрохимическое осаждение наночастиц меди проводили в электролите на основе медного купороса ($CuSO_4 \times 5H_2O$), серной кислоты (H_2SO_4) и этилового спирта (C_2H_5OH). В качестве анода использовали медную пластину, а в качестве катода – гетероструктуру TiO_2/Ti. Синтез проводили при постоянном напряжении U = 1 В в течение 50 мс при комнатной температуре.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фотокаталитическую активность образцов определяли в отношении тестового загрязнителя – красителя родамина Б в водном растворе (5 мг/л) при УФ-облучении (длина волны 365 нм) в присутствии полученных структур в течение 20 – 60 мин. Изменение концентрации тестового красителя определяли по изменению интенсивности максимума его поглощения, спектры поглощения растворов до и после экспонирования регистрировали при помощи спектрофометра МС 122 (UV-VIS-NIR спектрофотометр, SOL Instruments, РБ) при комнатной температуре. Для определения эффективности разложения полученные спектры поглощения нормировали по интенсивности поглощения исходного раствора и сравнивали положения пиков максимума поглощения исходного и экспонированных растворов по оси ординат.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показан внешний вид поверхности структур TiO_2/Ti и Ag/TiO_2/Ti, сформированных химико-термическим окислением и электрохимическим методом соответсвенно (рис. 1, а и б), полученный при помощи СЭМ. Поверхность гетероструктуры TiO_2/Ti характеризуется сетчатым рельефом из неоднородных пересекающихся нитей диоксида титана, что обеспечивает формирование высоких значения удельной площади поверхности и является перспективным для применения в фотокатализе. Серебро, полученное электрохимически, формируется на поверхности TiO_2/Ti преимущественно в виде нанодендритов, при этом отмечается неравномерное распределение наноструктур по поверхности образца, а также их тенденция к агломерации.

Исследование фотокаталитической активности показывает снижение исходной концентрации тестового красителя Родамина Б за время экспонирования в течение 60 мин в присутствии образцов (рис.1, в): деструкция красителя в присутствии тестовых гетероструктур составила до 30 % для образца Cu/TiO_2/Ti, полученного электрохимическим методом. Для гетероструктур, содержащих серебро, осажденное электрохимически, улучшение фотокаталитической активности по сравнению с исходной структурой TiO_2/Ti составило ~10 %, при этом для структуры Ag/TiO_2/Ti, полученной золь-гель методом, результат не такой выраженный. Данное различие для образцов диоксида титана с серебром может быть связано с большими площадями контакта металл/полупроводник, формирующихся при осаждении дендритов.

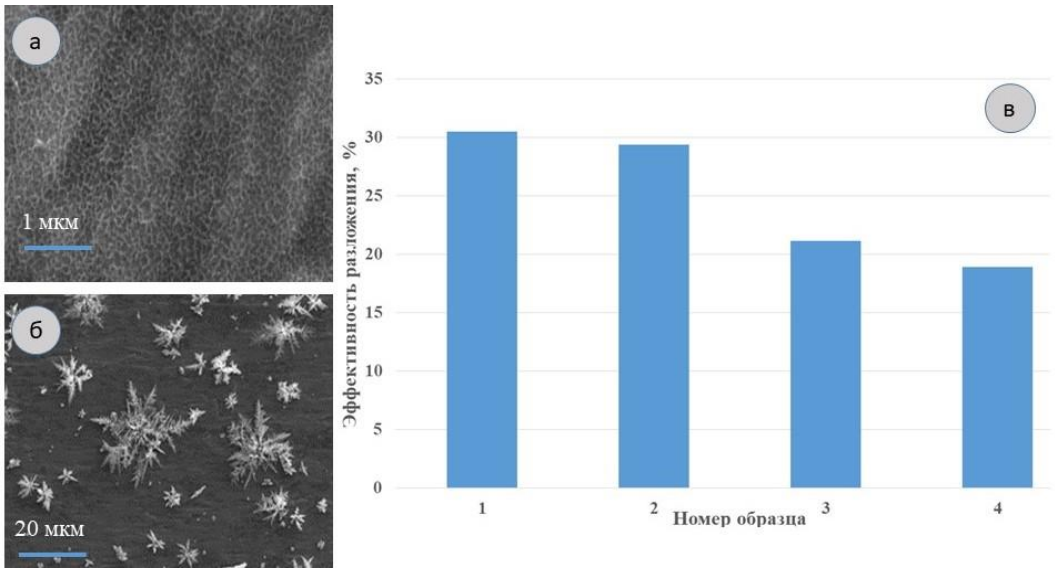


Рисунок 1. СЭМ изображения поверхности структур: а – TiO_2/Ti, б – Ag/TiO_2/Ti, полученной электрохимическим методом; в – эффективность разложения красителя Родамина Б под действием УФ (365 нм) в присутсвии тестовых структур: 1 – Cu/TiO_2/Ti, полученной электрохимическим методом; 2 – Ag/TiO_2/Ti, полученной электрохимическим методом, 3 – Ag/TiO_2/Ti, полученной золь-гель методом, 4 – TiO_2/Ti, полученной химико-термическим окислением

Заключение

Формирования металлических наноструктур на поверхности гетероструктур TiO_2/Ti позволяют улучшить их УФ-активируемую фотокаталитическую активность. Использование электрохимического метода для синтеза медных и серебряных наноструктур позволяет увеличить эффективность разложения модельного красителя до 30 %, что является высоким показателем для тонкопленочных структур. Полученные пленочные гетероструктуры могут быть использованы как в качестве фотокатализаторов, так и в качестве подложек для усиления сигнала комбинационного рассеяния света. Благодаря наличию развитой поверхности и металлических наноструктур, такие тонкие пленки обладают потенциалом для мультифункционального применения, в частности, мониторинга химических реакций в режиме реального времени, а также для использование в качестве молекулярных детекторов.

Благодарность

Евсейчик М.А. и Москалёва К.К. благодарят БРФФИ и Министерство образования Республики Беларусь за оказание финансовой поддержки исследований (проект Т24МВ-007). Авторы благодарят к. ф.-м. н. доц. Хорошко Л.С. за помощь в проведении исследований и стимулирующую дискуссию.

Список использованных источников:

[1] A. Kumar [и др.] Mater. Today Proc. 49 (2022) 1234–240.
[2] H. Li [и др.] Catal. Today 335 (2019) 2–12.
[3] L. Zhang [и др.] Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (2018) 11545–11545.
[4] A. Sharma [и др.] Environ. Technol. Innov 29 (2023) 102682.
[5] Y. Zhao [и др.] J. Alloys Compd. 817 (2020) 152749.
[6] D. Chen [и др.] J. CP 268 (2020).
[7] M. Yauseichyk [и др.] Журнал БГУ. Физика 3 (2024) 17–24.

Получение гетероструктур на основе высокоупорядоченного Al_2O_3 и металлических наночастиц

М. А. Евсейчик[1]*, Д. В. Жигулин[2], А. Д. Сонных[3], Д. В. Якимчук[3]

[1]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г. Минск, Беларусь*
[2]*ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. Казинца 121 А, 220108 г. Минск, Беларусь*
[3]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *m.yauseichyk@gmail.com*

Аннотация

Золь-гель методом на матрицах пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) получена гетероструктура TiO_2/Ag. Формирование гетероструктуры полупроводник/металл подтверждено результатами спеткроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Полученная структура демонстрирует поверхстное усиление сигнала КРС при детектировании красителя метиленового синего (концентрация до 10^{-6} М).

Ключевые слова: гетеросистемы, пористый оксид алюминия, диоксид титана, наночастицы серебра.

Введение

Современные подходы в области нанотехнологий предполагают создание новых материалов с уникальными свойствами. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является создание композитных материалов на основе высокоупорядоченного оксида алюминия и металлических наночастиц. Высокоупорядоченный Al_2O_3 обладает такими характеристиками, как высокая прочность, термостойкость и химическая стабильность, что делает его идеальной основой для формирования гетероструктур.

Методы получения гетероструктур на основе высокоупорядоченного Al_2O_3 и металлических наночастиц включают в себя золь-гель синтез, метод осаждения из газовой фазы и электрохимическое осаждение [1–5]. Эти методы позволяют контролировать размер, распределение и морфологию металлических наночастиц на поверхности Al_2O_3, что важно для достижения желаемых функциональных характеристик конечного материала. Исследования показывают, что такие гетероструктуры могут быть использованы в различных приложениях, включая фотокатализ, сенсорику, и электронику. Например, добавление металлических наночастиц может значительно повысить эффективность катализаторов на основе Al_2O_3 и диоксида титана за счет увеличения активной поверхности и улучшения взаимодействия между компонентами [6].

Уникальные свойства наноструктур (НС) серебра во многом связаны с их плазмонными поверхностными эффектами. Плазмонно-активные НС с высокоразвитой поверхностью (т.е. с большой удельной площадью поверхности на наноуровне) востребованы для био- и хемосенсорики низких и сверхнизких концентраций молекулярных веществ. Развитая поверхность на наноуровне обладает большим количеством так называемых «горячих точек» – областей с повышенной напряженностью электрического поля. Эти области возникают под действием внешнего излучения с заданной длиной волны, которая, как правило, много больше размеров НС. При измерении рамановского рассеяния наличие молекулы исследуемого вещества вблизи «горячих точек» сопровождается эффектом гигантского комбинационного

рассеяния (ГКР), усиленного плазмонно-активной поверхностью, что и позволяет детектировать/анализировать вещества с низкими концентрациями, иногда даже сравнимые с концентрациями одиночных молекул [7–9].

В данной работе описан маршрут формирования золь-гель методом гетероструктур TiO_2/Ag на основе упорядоченного анодного оксида алюминия, приведены результаты исследования морфологических и плазмонных свойств полученных структур.

Экспериментальная часть

Для получения высокоупорядоченного пористого Al_2O_3 использовали алюминиевую фольгу марки А5. Анодирование проводили в две стадии в потенциостатическом режиме (U = 60 В) в 0,3 М растворе щавелевой кислоты ($C_2H_2O_4$) при непрерывном перемешивании и термостатировании при 10–15 °С. Первая стадия анодирования длилась 30 мин, после чего «мокрый» оксид удаляли в травителе на основе ортофосфорной кислоты и оксида хрома, вторая стадия анодирования продолжалась 60 мин. Готовые образцы промывали проточной дистиллированной водой и сушили на воздухе при 100 °С в течение 60 мин.

Химическое получение НС серебра проводили цитратным золь-гель методом. В колбу помещали раствор нитрата серебра и цитрата натрия в пропорциях 1:5 и нагревали на водяной бане с использованием обратного холодильника до температуры 100˚С при постоянном перемешивании. Кипячение проводили в течение 15 минут до образования ярко-желтой окраски раствора. Затем охлажденный до комнатной температуры золь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут и наносили капельным проливом 1 мл под углом 45˚ на матрицу Al_2O_3 и сушили при комнатной температуре. Диоксид титана получали путем окунания структуры Ag/Al_2O_3 в бескислотный золь на основе тетраизопропоксида титана ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), затем образцы сушили при комнатной температуре и отжигали в печи при температуре 450 ˚С в течение 30 минут [10].

Морфологию полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп *S-4800, Hitachi, Ltd,* Япония). Исследование фазового состава гетеросистем проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), что с помощью конфокального спектрометра *Nanofinder High End* (*LOTIS TII*, Беларусь – Япония). Плазмонные свойства исследовали методом Рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния света, КРС) при комнатной температуре с использованием 3D-сканирующего лазерного комбинационного спектрометра *Confotec MR 350* (*SOL Instruments*, г. Минск, Беларусь) с конфокальным микроскопом.

Результаты и обсуждение

По результатам исследований методом СЭМ, двухстадийное электрохимическое анодирование алюминиевой фольги позволяет получить пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) с достаточной степенью упорядоченности, также стоит отметить высокое значение эффекивной площади поверхности матрицы Al_2O_3 (рисунок 1).

Тонкопленочные гетероструктуры TiO_2/Ag на Al_2O_3 формируются в виде заданной системы полупроводник/металл. Диоксид титана после отжига при 450 С кристаллизуется в фазе анатаза, что характерно для синтеза из применяемого золя [10], при этом также сохраняются получаемые наночастицы серебра: в спектрах КРС ($\lambda_{возб}$ = 532 нм) отчетливо разрешаются пики, соответствующие металлическому серебру (рисунок 2).

Как ранее было показано, гетероструктура TiO_2/Ag, содержащая наночастицы, получаемые золь-гель методом, проявляет фотокаталитическую активность в отношении красителя Родамина Б в водном растворе при активации УФ освещением, причем, активность гетероструктуры, сформированной на титановой фольге, выше, чем для TiO_2 не содержащего наночастиц Ag [11].

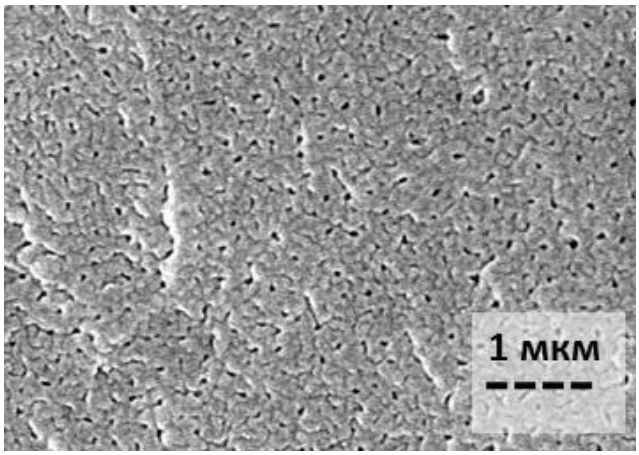


Рисунок 1. СЭМ-изображение полученной матрицы Al_2O_3

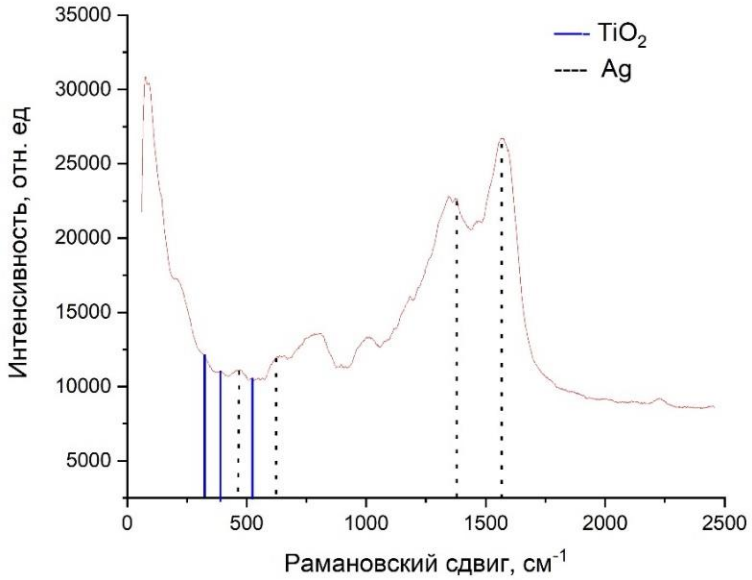


Рисунок 2. Спектр КРС системы $TiO_2/Ag/Al_2O_3$, полученной золь-гель методом

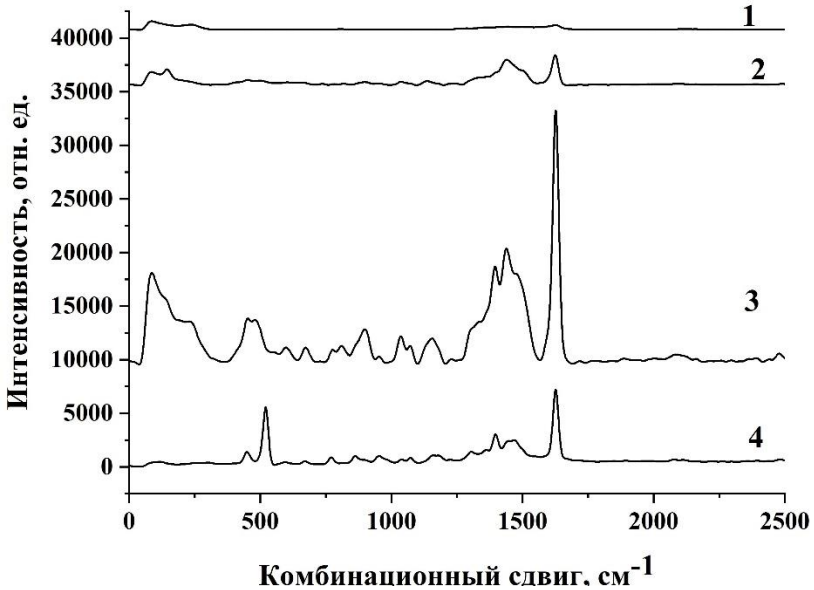


Рисунок 3. КРС-спектры при различных концентрациях метиленового синего:
1 – 10^{-6} М, 2– 10^{-5} М, 3 – 10^{-4} М, 4 – 10^{-3}

КРС-спектры метиленового синего, полученные на структурах $TiO_2/Ag/Al_2O_3$ свидетельствуют об усилении сигнала, характерного для красителя в следующих областях для соответствующих концентраций: 10^{-3} М (1625, 1438, 1397, 1158, 1037, 902, 672, 597, 471, 145, 82 $см^{-1}$), 10^{-4} М (1625, 1430,145,82 $см^{-1}$),10^{-5} М (1625,1430, 82 $см^{-1}$), 10^{-6} (1625,82 $см^{-1}$).

Заключение

Тонкопленочные гетероструктуры $TiO_2/Ag/Al_2O_3$ сформированы золь-гель методом на подложке из пористого оксида алюминия, полученного двухстадийным анодированием. Учитывая морфологую поверхности ПАОА, а также результаты усиления сигнала от полученных структур, возможно получение мультифункциональных плазмонно-активные гетероструктур, востребованных для применений как в фотокатализе, так и в молекулярной сенсорике для определения низких и сверхнизких (следовых) концентраций веществ.

Дальнейшей задачей исследований является тестирование фотокаталической активности гетероструктур $TiO_2/Ag/Al_2O_3$ в отношении модельных загрязнителей, а также анализ возможности создания на их основе мультифункциональных структур, обладающих плазмонной, фотокаталитической и антибактериальной активностью.

Благодарность

Авторы благодарят к.ф.-м.н. Хорошко Л.С. за синтез матриц ПАОА, помощь в организации и проведении исследований и обсуждение результатов. Авторы благодарят к.ф.-м.н. Королик О.В. за анализ образцов методом спектроскопии КРС.

Евсейчик М.А благодарит БРФФИ и Министерство образования Республики Беларусь за оказание финансовой поддержки исследований (проект Т24МВ-007).

Список использованных источников:

[1] Y. Zhang [и др.] J. Mater. Sci. 53 (2018) 8650-8660.
[2] Y.Khan [и др.] Catal. Today 335 (2020) 2-15.
[3] X. Li [и др.] Mater. Chem. Phys. 234 (2019) 1-10.
[4] Y. Gao [и др.] Adv. Mater. Interfaces 8 (2021) 2002056.
[5] Y. Bai [и др.] ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 39234-39242.
[6] J. Wang [и др.] J. Nanoscience Nanotechnol. 22 (2022) 1234-1245.
[7] H. Zhou [и др.] Mater. Today Chem. 17 (2020) 100319.
[8] A. Kumar [и др.] J. Nanomaterials (2019) Article ID 1234567.
[9] A. Mishra [и др.] Catalysts 11 (2021) 550.
[10] A. V. Baglov [и др.] Inorg. Mat. 53 (2017) 1180–1184.
[11] M. A. Yauseichuk [и др.] New Horisons: Proceedings of the XI Belarusian-Chinese youth innovation forum (Minsk, Nov. 21–22, 2024).

Электрофизические характеристики наноструктурированных нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN

С. В. Константинов[1]*, И. В. Чижов[2], Ф. Ф. Комаров[1], В. А. Зайков[2]

[1]Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, ул. Курчатова, 7, 220045 г. Минск, Республика Беларусь
[2]Белорусский Государственный Университет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Республика Беларусь,

* e-mail: *svkonstantinow@gmail.com*

Аннотация

Актуальным является разработка тонкоплёночных терморегулирующих покрытий для малых космических аппаратов. Покрытия на основе нитрида титана способны функционировать в неблагоприятных условиях космоса, в силу своей высокой устойчивости к облучению высокоэнергетическими частицами и термоциклированию.

Методом реактивного магнетронного распыления сформированы наноструктурированные покрытия TiAlSiN, TiAlSiCN на подложках из оксида кремния SiO_2, ситалла СТ-1 и монокристаллического кремния Si (100). Проведено исследование электрофизических свойств сформированных покрытий. Определены величины удельного $R_{уд}$ и поверхностного $R_{□}$ электросопротивления. Установлено, что плёнки TiAlSiN, TiAlSiCN являются электропроводящими. Обнаружено, что добавление углерода в состав покрытий снижает их электросопротивление.

Ключевые слова: магнетронное распыление, TiAlSiN и TiAlSiCN покрытия, электрофизические свойства, космическое материаловедение, четырёхзондовый метод измерения сопротивления.

Введение

Электрическое сопротивление покрытий в первую очередь зависит от их элементного состава, соотношения между металлическими и неметаллическими компонентами [1], толщины плёнки, сопротивления подложки и структурно-фазового состояние материала [2].

В работе [3], авторы обнаружили, что добавление AlN к TiN приводит к увеличению удельного электрического сопротивления, в силу того, что AlN является изоляционным материалом и инициирует аморфизацию нитрида. В работе [4] было показано, что увеличение доли AlN в составе $Ti_{1-x}Al_xN$ приводит к линейному росту электросопротивления от 84 мкОм·см до 300 мкОм·см. Также в работе приводятся значения $R_{уд}$ для объемного материала AlN со структурой вюрцита, который является широкозонным диэлектриком ($1 \cdot 10^7$ Ом·м), и для эпитаксиального TiN ($1{,}8 \cdot 10^{-7}$ Ом·м).

Таким образом, актуальной задачей является определение электрофизических свойств нано- и микроструктурированных покрытий из нитридов и карбонитридов титана и алюминия с добавками кремния Si, пригодных для применения в изделиях космической техники.

Экспериментальная часть

Осаждение нитридных TiAlSiN и карбонитридных TiAlSiCN покрытий методом реактивного магнетронного распыления производилось на модернизированной установке УВН - 2М, оснащенной магнетронным распылителем и ионным источником «Радикал», системами нагрева подложек, подачи смещения на подложку и модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) по ранее отработанному процессу [5, 6]. Режимы

осаждения и нумерация образцов покрытий в соответствии с технологическими условиями их формирования представлена в таблице 1.

Таблица 1. Режимы осаждения и нумерация образцов покрытий TiAlSiN и TiAlSiCN в соответствии с технологическими параметрами их формирования

Тип покрытия	TiAlSiN	TiAlSiN	TiAlSiN	TiAlSiN	TiAlSiN	TiAlSiCN	TiAlSiCN
Мишень	1	1	1	2	2	2	2
α	0,605	0,526	0,474	0,526	0,421	0,526	0,447
Ток разряда I, А	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Напряжение U, В	350–365	390–400	390–400	400–410	410–420	420–440	390–440
Давление P, Па	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$
P_{N2} / P_{C2H2}	-	-	-	-	-	1 / 1	1 / 1
$U_{см}$, В	–150	–180	–200	–200	–200	–200	–200
$T_{подл.}$, °С	370	350	370	380	380	380	380
Образец	1N1.27	1N1.30	1N2.32	2N1.30	2N2.34	2CN1.30	2CN2.33

Поверхностное сопротивления образцов измерялось посредством цифрового прибора ИУС-3 четырёхзондовым методом. Измерения производились в центре образца при комнатной температуре. Определение значений поверхностного сопротивления образцов производилось несколькими сериями. В каждой серии производилось по 10 измерений, для получения усреднённого значения. После серии измерений, изменялось положение измерительных зондов на поверхности образца и производилась следующая серия измерений.

Результаты и обсуждение

Важной характеристикой терморегулирующих защитных покрытий для космической техники является электрическое сопротивление. Покрытия, обладающие низким поверхностным сопротивлением, будут препятствовать локальному скоплению заряда, способного повредить бортовую электронику космического аппарата [6, 7]. Поверхностное сопротивление $R_{\square}$ исследуемых покрытий определялось из выражения:

$$R_{\square} = 4{,}53 \cdot U / I, \quad (1)$$

где I – ток, пропускаемый через два внешних зонда (для измерений выбирался рабочий ток I = 20 мА), U – напряжение, измеряемое между двумя внутренними зондами с помощью вольтметра с высоким входным сопротивлением.

При известных толщинах покрытий и значениях их поверхностного сопротивления можно определить удельное сопротивлений $R_{уд}$ по формуле:

$$R_{уд} = R_{\square} \cdot h, \quad (2)$$

где h – толщина пленки.

В таблице 2 представлены усреднённые значения поверхностного сопротивления $R_{\square}$, толщина сформированных структур и значения удельного сопротивления $R_{уд}$ нитридных TiAlSiN и карбонитридных TiAlSiCN покрытий. Отклонение значения сопротивления в зависимости от места измерения является незначительным для всех исследуемых образцов, что свидетельствует об однородности сформированных покрытий. Градиентный адгезионный подслой не оказывает значительного влияния на сопротивление сформированных нанопокрытий.

Поверхностное сопротивление для образцов, нанесённых с использованием первой мишени находится в пределах $R_{□}$ = 21 ÷ 30,6 Ом/□. Для второй мишени значение поверхностного сопротивления составляет $R_{□}$ = 4,2 ÷ 37,5 Ом/□. Покрытия, сформированные без добавления углерода C имеют $R_{□}$ = 7,5 ÷ 37,5 Ом/□. Нанокомпозит, с добавкой углерода C, демонстрирует поверхностное сопротивление в рамках $R_{□}$ = 4,2 ÷ 10,2 Ом/□. Образцы со стехиометрией имеют поверхностное сопротивление в диапазоне $R_{□}$ = 7,2 ÷ 37,5 Ом/□, а нестехиометрические – $R_{□}$ = 4,2 ÷ 7,5 Ом/□.

Таблица 2. Усреднённые значения поверхностного $R_{□}$ и удельного $R_{уд}$ сопротивления, толщина h покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN, сформированных на подложках из ситалла СТ-1, оксида кремния SiO_2 и кремния Si

Подложка	Ситалл		SiO_2		Si		h, нм
Образец	$R_{□}$, Ом/□	$R_{уд}$, 10^{-8}·Ом·м	$R_{□}$, Ом/□	$R_{уд}$, 10^{-8}·Ом·м	$R_{□}$, Ом/□	$R_{уд}$, 10^{-8}·Ом·м	
1N1.30	–	–	21,1	15400	–	–	1370
1N1.30 gr.	21,0	15300	23,8	17300	14,3	10400	1320
1N1.32	–	–	28,9	21900	–	–	1370
1N1.32 gr.	30,2	22900	30,6	23200	–	–	1320
2N1.30	35,4	40200	37,5	42600	–	–	880
2N2.34	7,5	920	–	–	–	–	880
2CN1.30	7,2	16800	–	–	–	–	823
2CN1.30 gr.	10,2	23600	7,3	17000	–	–	430
2CN2.33	4,2	510	–	–	–	–	430
2CN2.33 gr.	4,6	560	–	–	4,2	510	823

На рисунке 1 представлены показатели поверхностного сопротивления покрытий с градиентным адгезионным подслоем на подложках из ситалла и оксида кремния SiO_2. Минимальное значение поверхностного сопротивления $R_{□}$ демонстрирует образец 2CN2.33 gr. (4,6 Ом/□). Максимальное значение обнаружено у образца 1N1.32 gr. на подложке из оксида кремния SiO_2 (30,6 Ом/□). Образцы покрытий, полученные посредством мишени № 1, как правило демонстрируют большее поверхностное сопротивление, чем образцы полученные при помощи мишени № 2. Это обусловлено преобладанием металлической компоненты над неметаллической в составе сформированных покрытий из мишени № 2. Образец 1N1.30 на подложке ситалла, с градиентным адгезионным подслоем, обладает на 51,4% большим сопротивлением, по сравнению с образцом 2CN1.30 на аналогичной подложке.

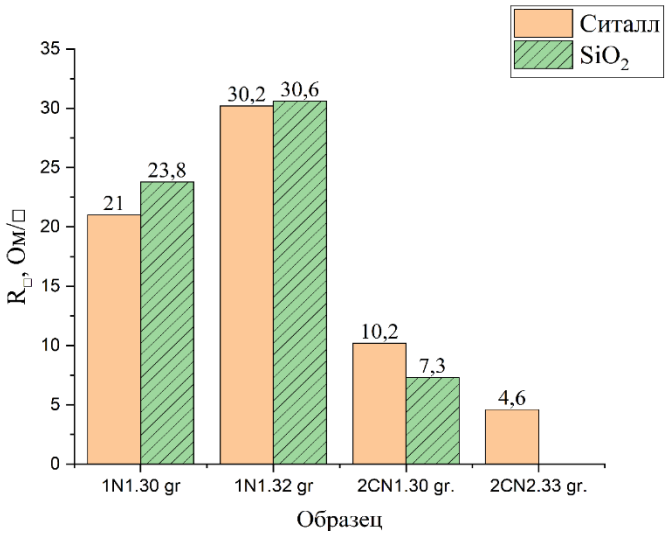


Рисунок 1. Показатели поверхностного сопротивления $R_□$ покрытий с градиентным адгезионным подслоем на подложках из ситалла и оксида кремния SiO_2

Заключение

Проведены измерения поверхностного $R_□$ и удельного $R_{уд}$ сопротивления нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN четырёхзондовым методом при помощи цифрового прибора ИУС-3. Установлено, что все сформированные покрытия нитрида TiAlSiN и карбонитрида TiAlSiN с добавлением кремния Si имеют небольшие значения поверхностных сопротивлений $R_□$ = 4,2 – 37,5 Ом/□ и являются проводящими.

Обнаружено, что чем выше доля металла в составе покрытия (Ti + Al, ат, %), тем ниже сопротивление получаемой структуры. Выявлено, что наименьшие значения $R_□$ и $R_{уд}$ наблюдались у образца 2CN2.33 с наибольшей концентрацией металлов титана Ti и алюминия Al в составе ($R_□$ = 4,2 Ом/□, $R_{уд}$ = $510 \cdot 10^{-8}$·Ом·м). Установлено, что формирование градиентного адгезионного подслоя не оказывает значительного влияния на поверхностное сопротивление нитридных и карбонитридных плёнок.

Сформированные нитридные TiAlSiN и карбонитридные TiAlSiCN покрытия являются проводящими (по критерию $R_□ \leq$ 250 кОм/□ [7]), способны препятствовать локальному скоплению заряда и являются пригодными для применения в задачах космической техники в качестве защитных электропроводящих структур.

Список использованных источников:

[1] K. Valleti [и др.] Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 121 (2014) 14–21.
[2] N.K. Ponon [и др.] Thin Solid Films. 515(3) (2006) 1069–1073.
[3] E.-Y. Yun [и др.] Mater. Sci. Technol. 33(3) (2017) 295–299.
[4] U. Wahlström [и др.] Thin Solid Films. 235(1–2) (1993) 62–70.
[5] F.F. Komarov [и др.] RSC Adv. 13 (2023) 18898–18907.
[6] С.В. Константинов [и др.] Изв. Нац. акад. наук 3 (59) (2024) 241–252.
[7] И.М. Климович [и др.] Докл. НАН Беларуси. 62(4) (2018) 415–422.

Векторная наноразмерная магнитометрия с использованием индивидуальных гибридных спиновых систем ^{14}NV-^{13}C в алмазе

А. П. Низовцев[1,2]*, А. Л. Пушкарчук[2,3], Н. С. Кукин[2,4], А. Р. Мурадова[2,4], А. К. Никитин[2,4], А. А. Бухтияров[4], П. А. Семенов[2], А. Н. Васильев[2], В. Г. Сухарев [4], Н. И. Каргин[2], С. Я. Килин[1,2]

[1]*Институт физики НАН Беларуси, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2] *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 г. Москва, Россия*
[3]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072 г. Минск, Беларусь*
[4]*АНО «Институт Инженерной Физики», 142210 г. Серпухов, Московская область, Россия*

*e-mail: *a.nizovtsev@dragon.bas-net.by*

Аннотация

В последнее время активно разрабатываются квантовые технологии, в частности - квантовая магнитометрия, в которой одиночные центры «азот-вакансия» (NV-центры) в алмазе используются в качестве датчиков для измерения магнитных полей с нанометровым пространственным разрешением. При этом, однако, вследствие C_{3V} симметрии NV центра теряется информация об азимутальном угле вектора магнитного поля. В данной работе предложен и впервые экспериментально реализован метод полной векторной магнитометрии, основанный на получении и анализе спектров оптически детектируемого магнитного резонанса трехспиновой системы ^{14}NV-^{13}C, в которой электронный спин одиночного NV-центра связан сверхтонким взаимодействием с ядерным спином атома ^{14}N, а также со спином изотопического атома ^{13}C, расположенного в третьей координационной сфере NV-центра.

Ключевые слова: Алмаз, NV-центр, ядерный спин ^{13}C, магнитометрия, оптически детектируемый магнитный резонанс.

Введение

В современном мире все более широкое применение находят квантовые технологии второго поколения [1], основанные на практическом использовании индивидуальных квантовых систем – атомов, молекул, примесных центров, фотонов и т.п. Одним из активно развиваемых направлений является квантовая магнитометрия, в которой NV-центры в алмазе и их комплексы с ядерными спинами используются в качестве датчиков для измерения магнитных полей с нанометровым пространственным разрешением [2]. Физически такие нанометрологические применения NV центров основаны на том, что магнитное поле изменяет энергии подуровней основного триплетного состояния $^3A_2$ центра с различными проекциями электронного спина $m_S = \pm 1,0$ и перемешивает их. Стандартным методом регистрации таких изменений является конфокальная микроскопия в комбинации с методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), повышающего чувствительность на ~7 порядков в сравнении с обычными методами ЭПР. Анализ спектра ОДМР позволяет получить информацию о напряженности B и ориентации действующего на центр магнитного поля, задаваемой в сферической системе координат полярным θ и азимутальным φ углами. Обычно для этой цели в качестве сенсоров используются ансамбли NV-центров, различным образом ориентированных в алмазе, что приводит к существенному ухудшению пространственного разрешения, которое, очевидно, является максимальным при использовании одиночных NV-центров. Однако, в этом случае измеряемые положения двух частот в спектре ОДМР центра, являющихся результатом резонансных переходов $m_S=0 \leftrightarrow m_S=-1$ и $m_S=0 \leftrightarrow m_S= +1$ в основном триплетном состоянии NV-центра, зависят только от напряженности поля и полярного угла θ

вследствие его осевой симметрии C_{3V}. Информация об азимутальном угле φ при этом теряется. В [3] был предложен метод полной векторной магнитометрии, основанный на использовании комплекса NV-центра, связанного сверхтонким взаимодействием (СТВ) с ядерным спином ^{13}C и имеющего более высокую симметрию C_S. В [4,5] метод был реализован на гибридной системе, в которой ^{13}C был ближайшим соседом вакансии. В свою очередь, нами был проанализирован [6] аналогичный метод полной векторной магнитометрии, реализуемой с помощью одиночной спиновой системы NV-^{13}C, основанный на экспериментальном измерении положений линий в спектре ОДМР и их анализе с учетом априорного знания характеристик СТВ в такой системе, полученных методами квантовой химии в [7]. В [6] метод был экспериментально апробирован на системе NV-^{13}C, в которой атом ^{13}C был расположен в третьей координационной сфере NV-центра. Однако, в [6] был использован образец алмаза невысокой степени чистоты, вследствие чего линии в спектрах ОДМР были широкими (~ 5 МГц). Недавно в [8] для нового образца алмаза были получены спектры ОДМР с высоким спектральным разрешением (~180 кГц), достаточным для визуализации сверхтонкого взаимодействия (СТВ) спина NV-центра с ядерным спином атома азота ^{14}N. В настоящей работе выполнено моделирование спектров ОДМР высокого спектрального разрешения для указанной выше трехспиновой системы ^{14}NV-^{13}C, такая система идентифицирована в новой образце алмаза и продемонстрирована реализация векторной магнитометрии с ее помощью.

Теоретические методы и экспериментальная часть

Для теоретического моделирования спектров ОДМР спиновых систем ^{14}NV-^{13}C использовались их стандартные спин-гамильтонианы в магнитных полях (см., например, [7]), учитывающие 1) расщепление в нулевом поле основного триплетного состояния NV-центра, 2) наличие ядерных спинов $I^{14N}=1$ и $I^{13C}=1/2$ ядер атомов азота ^{14}N и углерода ^{13}C, 4) их СТВ с электронным спином S=1 NV центра, 5) взаимодействие всех спинов с внешним магнитным полем, 6) наличие квадрупольного момента Q ядерного спина ^{14}N. В дополнение к известным параметрам ^{14}NV центра, для описания СТВ с ^{13}C в моделируемых комплексах ^{14}NV-^{13}C использовались матрицы, рассчитанные методами квантовой химии в [7]. Вследствие достаточно большой размерности (18x18) матриц рассмотренных спин-гамильтонианов их диагонализация и дальнейшее моделирование спектров ОДМР производились численно.

Для экспериментального получения спектров ОДМР был использован образец монокристалла алмаза с чистым CVD слоем, выращенным на подложке (1,1,1). Измерения проводились с использованием установки на базе конфокального микроскопа Integra Spectra 500. Для регистрации испускаемой NV-центром флуоресценции применялся иммерсионный объектив с числовой апертурой 1,4. Микроволновое излучение подводилось к выбранному NV-центру с помощью широкополосного излучателя в виде антенны-проволоки, натянутой непосредственно над NV-центром. Магнитное поле обеспечивалось постоянными магнитами, расположенными над образцом для вертикального поля и сбоку в плоскости образца для горизонтальной составляющей магнитного поля. Инициализация и считывание квантового состояния NV-центра проводились с помощью лазера 532 нм мощностью 230 мкВт. Управление квантовым состоянием NV-центра осуществлялось с помощью микроволновых импульсов мощностью 0,06 Вт. На однофотонный детектор подавались испускаемые NV-центром фотоны в диапазоне длин волн 640-750 нм. Для измерения спектров ОДМР применялся импульсный метод с синхронной регистрацией сигнала от NV-центра. Другие детали экспериментальной установки можно найти в [9].

Результаты. На рисунках 1 представлены результаты теоретического моделирования (при значениях параметров внешнего магнитного поля, аналогичных экспериментальным условиям работы [5]) спектра ОДМР высокого спектрального разрешения (Г=180 кГц) системы ^{14}NV-$^{13}C(239)$, в которой ядерный спин ^{13}C имел номер 239 в кластере $C_{510}[NV]H_{252}$

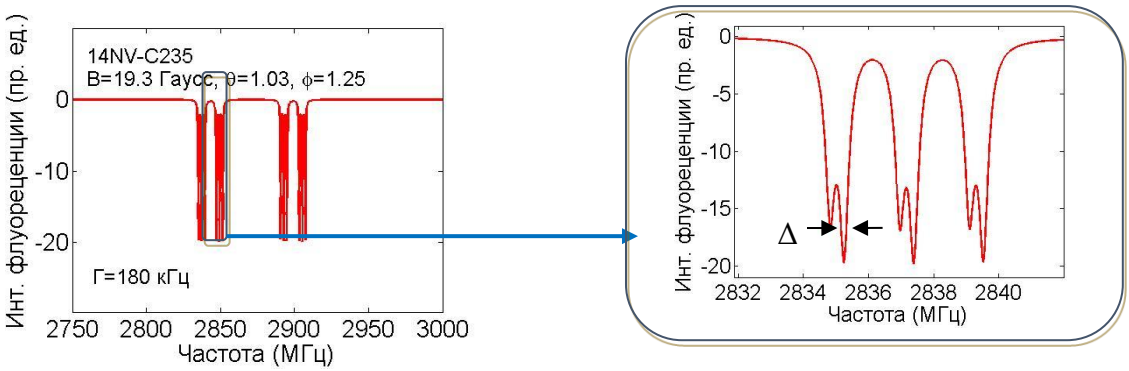


Рисунок 1. Спектры ОДМР комплекса ^{14}NV-^{13}C(239), рассчитанные при значениях B, θ, φ работы [5]

работы [7] и являлся третьим соседом вакансии NV центра. Справа в увеличенном масштабе показано ответственное за определение азимутального угла φ расщепление Δ линий в спектре ОДМР, определяющееся полученной в [3] формулой

$$\Delta \approx 2\left|\gamma_e B\sin\theta\right| / D\left(\sqrt{A_{XX}^2 + A_{ZX}^2}\cos^2\varphi + \left|A_{YY}\right|\sin^2\varphi\right). \quad (1)$$

где γ_e- гиромагнитное отношение NV центра, D – расщепление его основного состояния в нулевом магнитном поле, A_{KL} – элементы матрицы СТВ с ядерным спином ^{13}C.

В случае рисунка 1 величина расщепления Δ составляет 400 кГц и совпадает с предсказанием, полученныс с помощью аналитической формулы (1). Поскольку при достигнутом в [7] разрешении Г=180 кГц это расщепление может быть зарегистрировано экспериментально в новом образце алмаза [8], то это означает, что данная система может использоваться для векторной магнитометрии.

Данное предсказание было подтверждено экспериментально. В качестве примера, на рисунке 2а приведен один из изученных спектров ОДМР высокого разрешения, полученный при воздействии на исследуемую трехспиновую систему ^{14}NV-^{13}C внешнего магнитного поля неизвестной напряженности и ориентации. Из этих данных следует, что полученные пики являются результатом СТВ с ядерным спином ^{14}N, дающим характерное расщепление в ~2.1 МГц, а также их расщепления Δ ~600 кГц, обусловленного характеристиками действующего на комплекс магнитного поля.

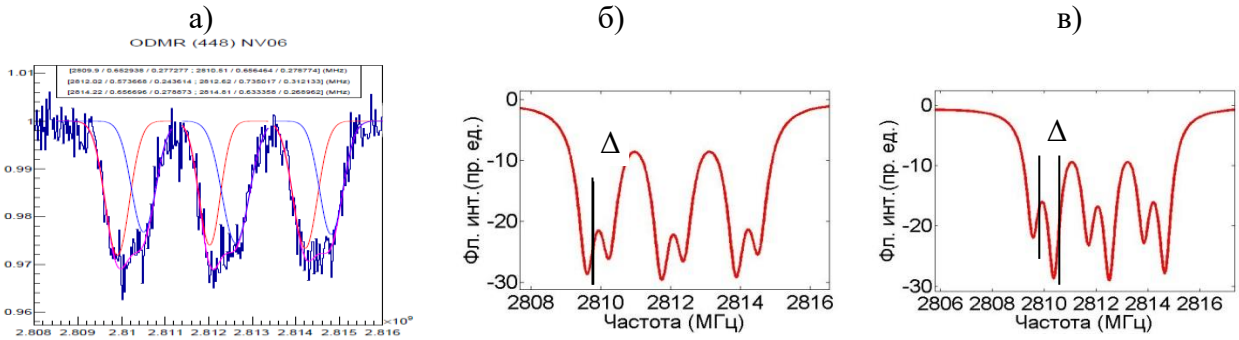


Рисунок 2. а) Часть экспериментально измеренного для одиночной системы ^{14}NV-^{13}C(третий сосед) спектра ОДМР высокого спектрального разрешения с показанными результатами его фитирования шестью гауссианами. б) Теоретически рассчитанный спектр ОДМР данной системы в магнитном поле с предсказанными характеристиками B=35 Гаусс, θ=47^0, φ=90^0 . в) Теоретически рассчитанный спектр ОДМР данной системы в магнитном поле с предсказанными характеристиками B=35 Гаусс, θ=47^0, φ=0^0

На рисунке 2б представлен спектр ОДМР, полученный численно для системы ^{14}NV-^{13}C(239) в магнитном поле с характеристиками B=35 Гаусс, θ=47 градусов, φ=90 градусов. При этих параметрах внешнего магнитного поля рассчитанная численно величина

расщепления Δ равна 610 кГц. Теоретическая величина параметра Δ, рассчитанная по формуле (1) при этом составляет 618.7 кГц. Таким образом, все теоретические предсказания достаточно хорошо воспроизводят полученное в эксперименте значение Δ~ 600 кГц. Для сравнения на рисунке 2в показан вариант теоретического предсказания спектра ОДМР для системы ^{14}NV-^{13}C(239) в магнитном поле с характеристиками B=35 Гаусс, $\theta=47^0$, $\varphi=0^0$. В этом случае теоретически рассчитанная разность частот двух пиков уже равна Δ=790 кГц (формула (1) для этого случая дает значение 789.8 кГц). Кроме того, изменилось соотношение амплитуд этих пиков. Этот пример демонстрирует, что зависимость от азимутального угла является существенной и может быть экспериментально измерена с помощью данного одиночного гибридного электронно-ядерного комплекса ^{14}NV-^{13}C. Отметим еще, что аналогичные экспериментальные спектры ОДМР с высоким спектральным разрешением для исследованной индивидуальной системы ^{14}NV-^{13}C были получены и количественно интерпретированы в условиях воздействия на систему внешних магнитных полей с иными характеристиками, определяемыми другими положениями постоянных магнитов относительно образца с NV центрами.

Заключение. На основе метода спин-гамильтониана выполнено моделирование спектров ОДМР ряда одиночных трехспиновых систем ^{14}NV-^{13}C в алмазе, перспективных для использования в качестве сенсоров магнитного поля и реализации полной векторной магнитометрии. Предсказана возможность использования для этой цели спиновой системы ^{14}NV-^{13}C, в которой ядерный спин ^{13}C является третьим соседом вакансии ^{14}NV центра. Впервые экспериментально получены спектры ОДМР высокого спектрального разрешения такой трехспиновой системы и выполнена их количественная теоретическая интерпретация, позволяющая определить напряженность и ориентацию действующего на данную систему внешнего магнитного поля.

Благодарность (финансирование). Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение о предоставлении из федерального бюджета гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2024-556 от «25» апреля 2024 г.) и, в части моделирования спектров, представленных на рисунке 1, задания 3.01 ГНТП «Конвергенция-2025» Республики Беларусь.

Список использованных источников:

[1] W.P. Schleich [и др.] Appl. Phys. B. 122 (2016) 130.
[2] R. Schirhagl [и др.] Ann. Rev. Phys. Chem. 65 (2014) 83–105.
[3] K.R.K. Rao [и др.] Phys. Rev. B. 94 (2016) 060101(R).
[4] F.-J. Jiang [и др.] Chin. Phys. B. 27 (2018) 057601.
[5] F.-J. Jiang [и др.] Chin. Phys. B. 27 (2018) 057602.
[6] А.П. Низовцев [и др.] ЖПС. 89 (2022) 807–814.
[7] A.P. Nizovtsev [и др.] New J. Phys. 20 (2018) 023022.
[8] Н.С. Кукин [и др.] ЖПС. 90 (2023) 850-855.
[9] Н.С. Кукин [и др.] ЖЭТФ. 164 (2023) 896-905.

Электропроводность композитных материалов $FeGaInS_4$/ПВС в переменном электрическом поле

Н. Н. Нифтиев[1]*, З. Р. Аддаева[2], Ф. М. Мамедов[1,3], М. Б. Мурадов[2]

[1] *Азербайджанский государственный педагогический университет, ул. У.Гаджибекова, 34, Az-1000 г. Баку, Азербайджан*
[2] *Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Az-1148 Баку, Азербайджан*
[3] *Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Az-1143 г. Баку, Азербайджан*

* e-mail: *namiq7@bk.ru*

Аннотация

В данной работе исследована зависимость электропроводности поливинилового спирта и сформированного на его основе композита 1% $FeGaInS_4$ от частоты электрического поля (120 Гц–1 МГц) в интервале температур 293 − 383 К. Установлено, что электропроводность для чистого ПВС и композита на основе 1% $FeGaInS_4$ обусловлена двумя механизмами: зонным и прыжковым. Определены энергии активации для различных частот в этих материалах. Электропроводность нанокомпозита можно изменить, изменив относительное количество полимера и полупроводника.

Ключевые слова: композит, механизм проводимости, электропроводность, кристалл.

Введение

Полупроводниковые нанокомпозиты являются одним из важных направлений исследований современной науки и техники. Полупроводниковые нанокомпозиты демонстрируют квантовые эффекты, поскольку содержат наноразмерные частицы. Это отличает их электрические, оптические и магнитные свойства от традиционных материалов. Такие свойства, как подвижность электронов, проводимость и поглощение света, изменяются по мере изменения размера и формы. Высокочувствительные транзисторы могут использоваться в качестве датчиков и фотоприемников. Эффективность поглощения и преобразования света солнечными панелями может быть увеличена. В отличие от традиционных материалов, нанокомпозиты требуют меньше сырья и легче, что благоприятно для окружающей среды. Разработка новых методов синтеза и улучшение свойств материалов находятся в центре внимания исследователей. В частности, представляет интерес создание полупроводниковых нанокомпозитов с графеном и другими двумерными материалами. Актуальность полупроводниковых нанокомпозитов обусловлена их ключевой ролью в развитии современных технологий, повышении энергоэффективности и создании новых функциональных материалов. Нанокомпозиты ПВС/полупроводник — это материалы, полученные путем включения полупроводниковых наночастиц в матрицу поливинилового спирта (ПВС). Подобные нанокомпозиты обладают рядом интересных свойств и могут найти применение в различных областях.

Физические свойства слоистого кристалла $FeGaInS_4$, использованного в данной работе, изучены недостаточно. Эти кристаллы были впервые синтезированы при исследовании систем $FeGa_2S_4$-$FeIn_2S_4$. Структура кристалла $FeInGaS_4$ была проанализирована и обнаружено, что она имеет тригональную конфигурацию [1]. Параметры решетки составляют a = 3,7765(1) Å, c = 12,2257(3) Å, а энергия активации кристалла составляет ΔE = 0,21 эВ [2].

В качестве полимерной матрицы использовался поливиниловый спирт. В ходе исследования была исследована электропроводность пленок на основе кристаллов $FeGaInS_4$, смешанных с ПВС в концентрации 1% по массе.

Экспериментальная часть

Кристаллы $FeInGaS_4$ синтезировали путем помещения стехиометрических смесей в вакуумированную кварцевую ампулу и помещения их в двухзонную печь. Для повышения кристалличности синтезированных образцов их подвергали термической обработке при температуре 800 К в течение 100 часов [3]. Синтезированный кристаллический порошок внедряется в полимерную матрицу поливинилового спирта. Для этого готовят раствор ПВС в дистиллированной воде. После измельчения кристалла механическим способом в раствор ПВС добавляют кристаллиты $FeGaInS_4$ в концентрации 1%. Каждый из полученных растворов подвергают ультразвуковой обработке в течение 4 минут. Раствор фильтруют в бумажные стаканчики и оставляют сушиться при комнатной температуре. В ходе исследования проводились измерения сопротивления чистого ПВС и пленок на основе кристаллов $FeGaInS_4$, смешанных с поливиниловым спиртом в массовой концентрации 1%, с помощью цифровых измерителей проводимости Е7−20 (частоты 25−10^6Гц). К образцу прикладывалось измерительное напряжение 1 В.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена зависимость электропроводности (σ) чистого ПВС (а) и композита на основе 1% $FeGaInS_4$ (б) от частоты (ω) электрического поля при различных температурах.

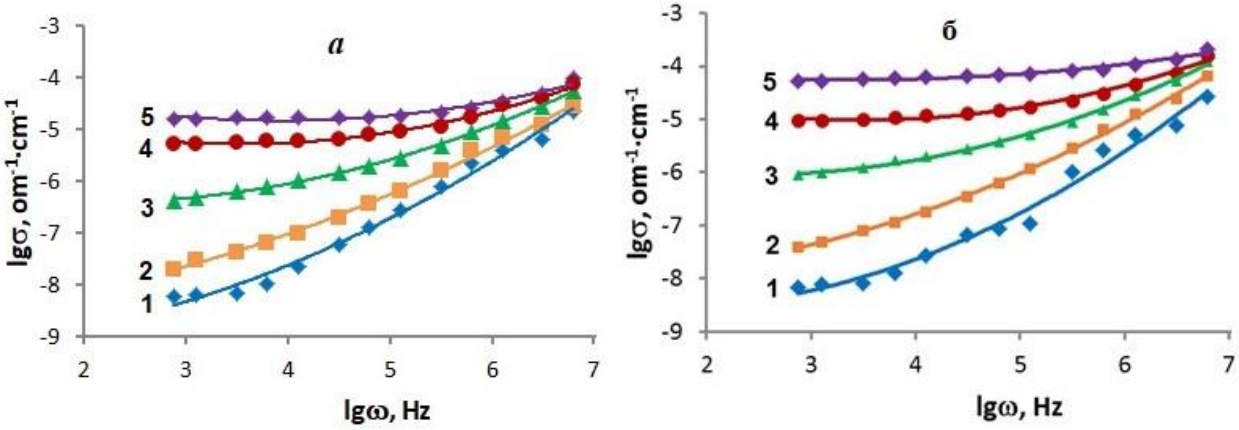


Рисунок 1. Зависимость электропроводности чистого ПВС (а) и композита на основе 1% $FeGaInS_4$ (б) от частоты электрического поля при различных температурах. Т, К: 1−293, 2−313, 3−333, 4−353, 5−383

Из зависимости σ(ω) видно, что с ростом частоты электропроводность увеличивается. Для электропроводности чистого ПВС и композита на основе 1% $FeGaInS_4$ в диапазоне частот $1{,}2\cdot10^2 - 10^6$ Гц наблюдается следующая закономерность [4]:

$$\sigma \sim \omega^S \qquad (1)$$

В обоих образцах при температурах 293 − 383К и в диапазоне частот $1{,}2\cdot10^2 - 10^6$ Гц *s* принимает практически одинаковые значения 0,20 − 1,44. При низких температурах значение *s* больше изменяется с частотой, а при высоких температурах — меньше. Известно, что если частотно-зависимое изменение электропроводности в материалах происходит по закону $\sigma(\omega) \sim \omega^S$, то предполагается существование прыжкового механизма проводимости [4].

На рисунке 2 представлена температурная зависимость электропроводности при различных значениях частоты в переменном электрическом поле для чистого ПВС (а) и

композита на основе 1% $FeGaInS_4$ (б). В исследованном интервале температур электропроводность соответствует активационному механизму и проводимость определяется следующим выражением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

Здесь ΔE — энергия активации, k — постоянная Больцмана. Из рисунка видно, что для обоих образцов на исследуемых частотах ($2\cdot10^2 - 10^6$ Гц) зависимость $lg\sigma \sim 10^3/T$ представляет собой прямую линию с различным наклоном. Из зависимостей этих наклонов были определены энергии активации. Значение энергии активации в областей температур 293−383 К изменяется в пределах 0,91−0,15 эВ для чистого ПВС и 1,03−0,21 эВ для композита на основе 1% $FeGaInS_4$. Из этого видно, что значение энергии активации композита на основе 1% $FeGaInS_4$ мало отличается от значения энергии активации чистого ПВС и несколько больше. Кроме того, значение энергии активации является функцией частоты. Частотную зависимость энергии активации можно объяснить с помощью зонно-прыжкового механизма.

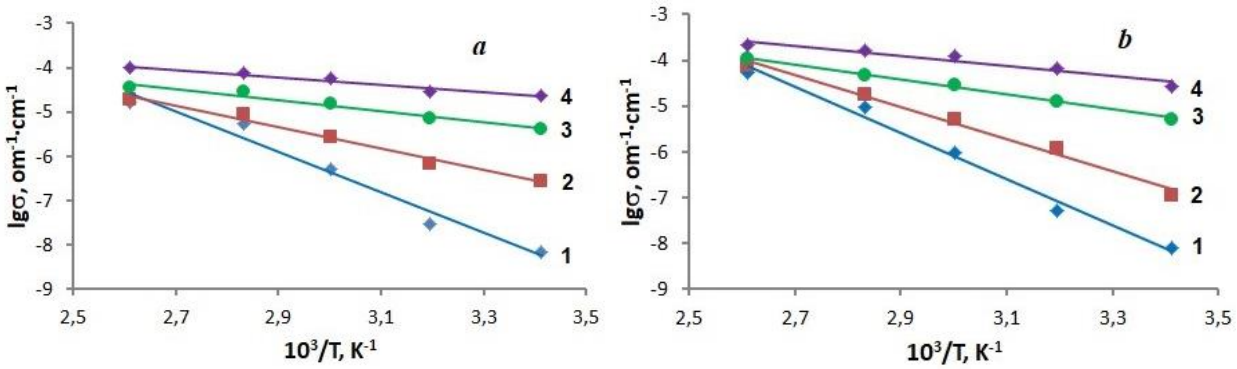


Рисунок 2. Температурная зависимость электропроводности чистого ПВС (а) и композита на основе 1% $FeGaInS_4$ (б) при различных частотах электрического поля. f, Гц; $1-2\cdot10^2$, $2-2\cdot10^4$, $3-2\cdot10^5$, $3-10^6$

Видно, что электропроводность композита, приготовленного на основе 1% частиц $FeGaInS_4$, несколько превышает электропроводность чистого ПВС. Можно предположить, что увеличение электропроводности обусловлено увеличением концентрации носителей заряда в результате присутствия полупроводника в полимере. Так что, можно изменять электропроводность нанокомпозита, изменяя относительное количество полимера и полупроводника.

Заключение

Таким образом, была исследована электропроводность поливинилового спирта и композита 1% $FeGaInS_4$, сформированного на его основе. Электропроводность композита, приготовленного на основе 1% частиц $FeGaInS_4$, несколько превышает электропроводность чистого ПВС. Установлено, что электропроводность для чистого ПВС и композита на основе 1% $FeGaInS_4$ обусловлена двумя механизмами: зонным и прыжковым. Определены энергии активации для различных частот в этих материалах. Электропроводность можно увеличить, увеличив относительное количество полупроводника в полимере.

Список использованных источников:

[1] F.M. Mammadov [и др.] Semiconductors 50 (2016) 1203-1207.
[2] N.N. Niftiyev [и др.] Semiconductors 43 (2009) 1407-1409.
[3] F.M. Mammadov [и др.] Russian Journal of Inorganic Chemistry 66 (2021) 1533-1543.
[4] Н. Мотт [и др.] Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир (1982) 662.

Исследование особенностей самоформирования ГКР-активных подложек в результате горения многослойных термитных структур Al/CuO/Ag

А. И. Новосельцев[1]*, Д. В. Новиков[1], Р. М. Рязанов[2], М. Д. Кружалина[1], С. В. Дубков[1], Е. А. Лебедев[1]

[1] *Национальный исследовательский университет «МИЭТ», пл. Шокина, д.1, 124498 г. Зеленоград, г. Москва, Россия*
[2] *Научно-производственный комплекс «Технологический центр», пл. Шокина, д. 1, стр. 7., 124498 г. Зеленоград, г. Москва, Россия*

* e-mail: *aleks.novoselcev1999@gmail.com*

Аннотация

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является неотъемлемой частью научных методов для исследования веществ. Из всех видов спектроскопии комбинационного рассеяния стоит выделить спектроскопию гигантского комбинационного рассеивания, которая позволяет детектировать сверхмалое количество вещества за счет усиления его сигнала на несколько порядков.

В данной работе был исследован метод самоформирования частиц серебра при горении многослойных термитных структур Al/CuO/Ag. Для формирования Al/CuO/Ag был использован метод магнетронного напыления. В рамках работы были исследованы геометрические параметры, элементный состав и эффект ГКР, возникающий в продуктах горения многослойной структуры Al/CuO/Ag.

В результате исследования была получена ГКР-активная подложка с частицами серебра самосформированными в результате горения многослойной термитной структуры на основе Al/CuO/Ag, которая позволила усилить интенсивность сигнала спектроскопии комбинационного рассеяния в 5×10^4 раз.

Ключевые слова: ГКР-активная подложка, ГКР-эффект, многослойные термитные структуры, спектроскопия КР, магнетронное распыление

Введение

Перспективным направлением в исследованиях является изучение эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), который возникает на частицах ГКР-активных материалов и позволяет усилить сигнал от исследуемого вещества на несколько порядков. Данный эффект находит применение в таких сферах, как медицина, микробиология, цитология, вирусология, химическая и пищевая промышленность и экологический анализ. К традиционным способам создания ГКР-активных подложек обычно относят методы гидротермального и химического синтеза, химического и физического осаждения из газовой фазы. Однако несмотря на их широкое распространение, они все имеют один значительный недостаток - ГКР-активные подложки, полученные такими методами, быстро теряют свои свойства при нахождении вне инертной атмосферы. Это происходит из-за их высокой химической активности, в результате чего частицы ГКР-активного материала быстро окисляются в окружающей среде.

Решить обозначенную проблему позволяет применение методик самоформирования частиц непосредственно перед их применением. Одним из таких подходов к решению данной проблемы является формирование частиц в результате горения многослойных термитных структур (МТС). В данном способе между чередующимися слоями компонентов МТС встраивается слой ГКР-активного материала. В результате реакции горения встроенный слой

материала переходит в жидкое состояние и собирается в капли, которые при охлаждении формируют массив частиц на поверхности и образуют ГКР-активную подложку. [1]

В данной работе проведено исследование метода самоформирования частиц Ag в результате горения МТС Al/CuO/Ag, которые были сформированы при помощи магнетронного напыления.

Экспериментальная часть

Многослойные термитные структуры формировались на установке магнетронного распыления УРМ-026 при помощи последовательного распыления мишеней Al, CuO_x, Ag. В качестве подложек для создания МТС использовались подложки из ситалла с геометрическими размерами 15 × 30 мм, предварительно очищенные при помощи смеси изопропилового спирта с ацетоном и раствора КАРО. Схематичное изображение сформированных структур представлено на рисунке 1.

Для создания многослойной структуры Al/CuO_x/Ag на первом этапе формировались 20 бислоев (последовательно чередующиеся слои оксида меди и алюминия) Al/CuO_x. Вторым этапом выолнялось формирование слоя Ag и заключительным этапом осаждалось ещё 20 бислоев Al/CuO_x. Толщина одного бислоя составила 100 нм (50 нм - Al и 50 нм - CuO_x), слоя Ag 200 нм, а общая толщина структуры 4,2 мкм. Мощности распыления составили 500, 250, 500 Ватт для мишеней Al, CuO_x, Ag соответственно.

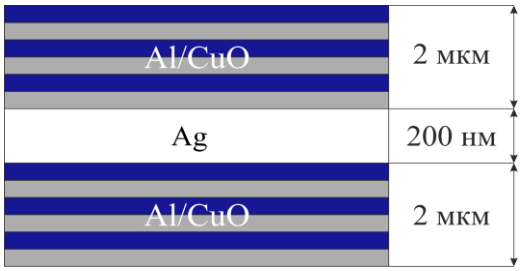


Рисунок 1. Схематичное изображение многослойных термитных структур Al/CuO/Ag

После создание МТС производилась инициация реакции горения с помощью электрической искры от пьезоэлектрического элемента. Исследование продуктов реакции проводилось на растровом электронном микроскопе Jeol JSM - 6010 Plus/LA. Исследование элементного состава продуктов горения и поверхности подложки осуществлялось при помощи приставки ЭДРС. Исследование эффекта ГКР осуществлялось на высокоточном КР-спектрометре MR200 (Беларусь) лазером с длиной волны 633 и 532 нм при увеличении ×40, мощности 0,095 мВт, съемка проводилось в режиме “картирования” на площади 10×10 мкм с количеством точек 25 штук. В качестве детектируемого вещества был выбран малахитовый зеленый 10 мкМ концентрации.

Результаты и обсуждение

После инициирования МТС происходит реакция окисления Al и восстановления CuO_x с интенсивным выделением тепла. Вследствие её протекания происходит расплавление встроенного слоя Ag и образование на поверхности подложки продуктов горения, состоящих из Al_2O_3, Cu [2] и Ag.

В результате исследований, проведенных при помощи РЭМ были получены снимки поверхности подложки и продуктов реакции. РЭМ-изображения поверхности образцов представлены на рисунке 2. На снимках подложки наблюдается несплошный слой, который частично маскирует поверхность. При большем увеличении наблюдается массив частиц из продуктов горения, плотно расположенных друг к другу. Также некоторое количество частиц находится на поверхности ситалла.

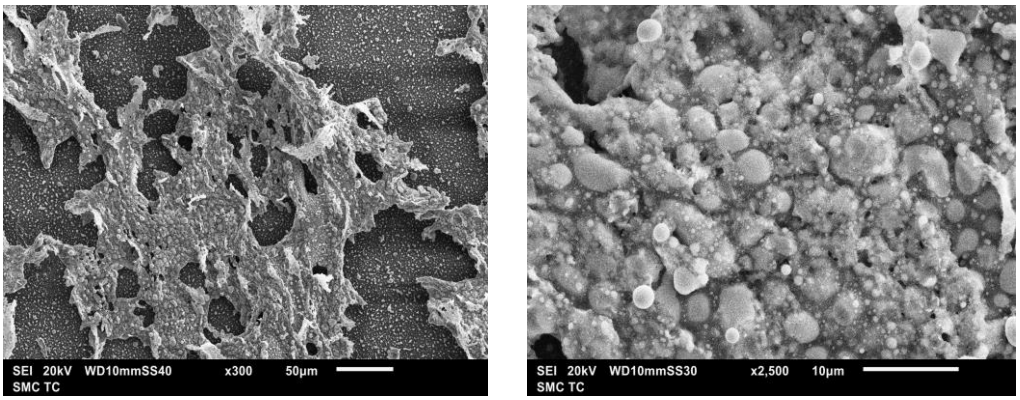


Рисунок 2. РЭМ изображения продуктов реакции МТС

Для изучения элементного состава полученных массивов частиц было проведено исследование поверхности при помощи ЭДРС. Результаты исследование представлены на рисунке 3. Из карт распределения видно, что наибольшая часть частиц Ag расположена на поверхности не сплошного слоя, который преимущественно состоит из Al, Cu и O. Также некоторая часть частиц Ag расположена на ситалловой подложке. Сами частицы Ag довольно плотно расположены друг к другу, что является благополучным условием для возникновения эффекта локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), т.к. он возникает между двумя близко расположенными частицами ГКР-активного материала.

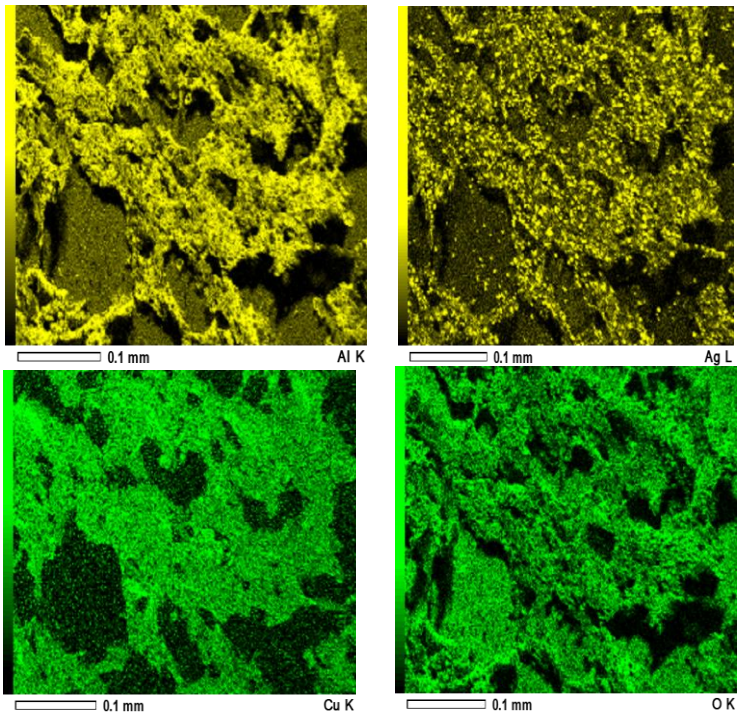
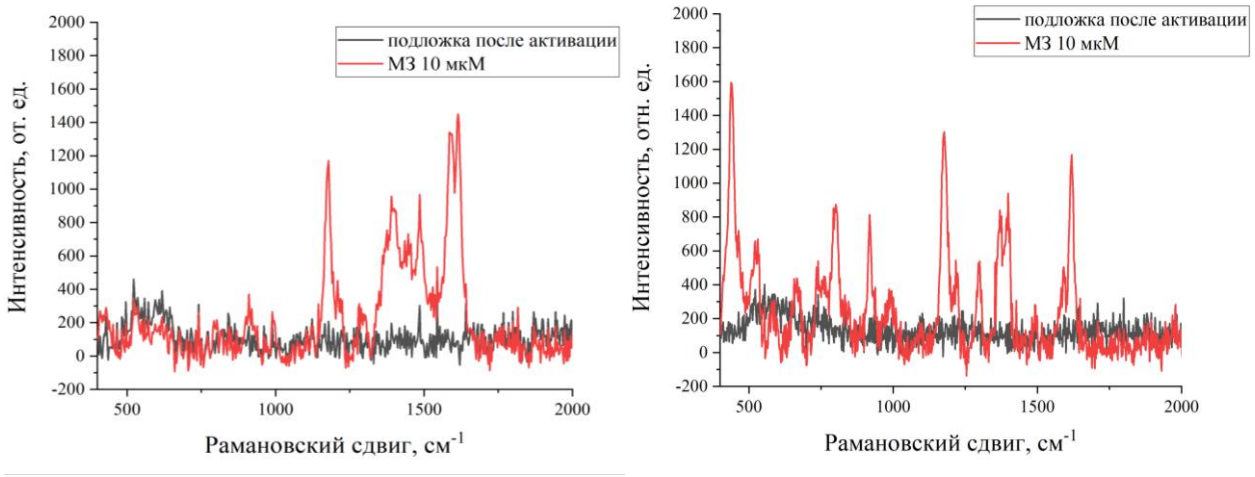


Рисунок 3. Карты распределения элементов по поверхности МТС, полученные при помощи ЭДРС

Для исследования ГКР-активности, полученные образцы вымачивали в растворе малахитового зеленого (МЗ) с концентрацией 10 мкМ в течении 30 минут. Образец продемонстрировал спектр МЗ с шестью характерными пиками на лазере 532 нм из десяти, однако остальные пики отсутствуют. На лазере 633 нм образец показал все десять характерных пиков МЗ, большая часть из которых продемонстрировала высокую интенсивность. В среднем интенсивность сигнала от МЗ увеличилась в 5×10^4 раз относительно подложки без ГКР-активного материала. Спектры, полученные ходе исследования представлены на рисунке 4.



Лазер 532 нм Лазер 633 нм

Рисунок 4. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния малахитового зеленого

Заключение

В ходе данного исследования был продемонстрирован метод самоформирования массива частиц Ag в результате горения многослойных термитных структур на основе Al/CuO_x/Ag. В результате изучения поверхность подложки после процесса горения, было обнаружено, что наибольшая часть частиц Ag располагается на несплошном слое, который преимущественно состоит из Al, Cu и O.

Исследования спектроскопией КР малахитового зеленого показали, что данная ГКР-активная подложка способна усилить сигнал анализируемого вещества в 5×10^4 раз. Однако стоит отметить, что источник излучения с длинной волны 633 нм показал лучшие результаты продемонстрировав все 10 характерных пиков МЗ с усилением, в отличии от источника с длиной волны 532 нм, который показал лишь 6 характерных пиков МЗ из 10.

Благодарность (финансирование)

Исследования производились в научно-исследовательской лаборатории «Фотонная сенсорика и плазмонные материалы» в Национальном исследовательском университете «МИЭТ» в рамках государственного задания FSMR-2024-0012.

Список использованных источников:

[1] Патент RU 2806842 C1. Способ изготовления подложки с экспрессным самоформированием наночастиц для получения спектров гигантского комбинационного рассеяния света. Заявитель: Громов Д.Г., Лебедев Е.А. и др.; опубл. 08.11.2023.
[2] A. Novoselcev [и др.] J. Phys.: Conf. Series 2086 (2021) 012213.

Структурные и электронные свойства конъюгатов DOX с нанографеном и наноалмазом: HF-3C моделирование

А. Л. Пушкарчук[4], А. П. Низовцев[2], С. Я. Килин[2], С. А. Кутень[5], Д. В. Ермак[3], Т. С. Пивоварчик[1]*, Д. Б. Мигас[1]

[1]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П.Бровки,6, 220013 г. Минск, Беларусь*
[2]*Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, 220072 г. Минск, Беларусь*
[3]*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш., 31, 115409 г. Москва, Россия*
[4]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072 г. Минск, Беларусь*
[5]*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, 220030 г. Минск, Беларусь*

**e-mail: tantanhlopina@gmail.com*

Аннотация

В работе приведены результаты квантово-химического моделирования с использованием уровня теории *HF-3C* конъюгатов DOX с нанографеном и наноалмазом, как бездефектным, так и содержащим NVцентр. Показано, что из трех рассмотренных конъюгатов наиболее реакционноспособным является конъюгат на основе нанографена. Кроме того в работе впервые показано, что наличие NV центра в наноалмазе приводит к увеличению реакционной способности и растворимости соответствующего конъюгата.

Установлена возможность практического применения указанных конъюгатов, как платформы для терапии, которая может использоваться в различных областях наномедицины.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, HF-3c, наполмаз, нанографен, доксорубицин.

Введение

Наноматериалы и нанотехнологи открывают возможность лучшего и быстрого лечения многих заболеваний. Система доставки лекарственных препаратов определяется как состав, позволяющий вводить в организм терапевтическое вещество, повышающее его эффективность и безопасность за счет контроля скорости, времени и места высвобождения лекарственных средств в организме. Создание новых «нанолекарств» требует особого понимания свойств наночастиц, поэтому в данной работе квантово-химическим методом Хартри-Фока (*HF-3c*) ведется исследование взаимодействия некоторых наноносителей и лекарственного препарата.

Доксорубицин (*DOX*) — это препарат антрациклинового ряда, широко применяемый для лечения онкологических заболеваний. Он замедляет или, в некоторых случаях, останавливает рост раковых клеток. Один из способов действия доксорубицина — блокирование фермента, называемого топоизомеразой-2, который необходим раковым клеткам для деления и роста. Повреждение здоровых тканей часто осложняет лечение рака, ограничивая терапевтические дозы DOX и снижая качество жизни пациентов во время и после лечения этим лекарством.

Биомедицинское применение материалов на основе графена, включая доставку лекарств, быстро возросло за последние несколько лет. Графен и оксид графена широко изучались как одни из самых перспективных биоматериалов для биомедицинских применений из-за их уникальных свойств: двумерная планарная структура, большая площадь поверхности,

химическая и механическая стабильность и хорошая биосовместимость. Наноалмазные частицы, имеющие диаметр ~5 нм, также обладают уникальными свойствами, включая низкую клеточную токсичность, биосовместимость, стабильную структуру и высоконастраиваемую химию поверхности, что делает их привлекательным материалом для разработки систем доставки лекарств.

Модели и методы

Для данного исследования была выбрана модель графеновой квантовой точки (*GQD*). Она состоит из 114 атомов углерода и имеет размер 1.7×1.8 нм. Далее к этой *GQD* было добавлено 10 *OH*-групп по краям (*GQD-OH*). К структуре графеновой квантовой точки была добавлена молекула доксорубицина, получился конъюгат *GQD-OH–DOX*. К структуре наноалмаза, имеющего 35 атомов углерода и 36 атомов водорода (*ND*) и наноалмаза содержащего NV-центр (*ND-NV*), добавили молекулу доксорубицина, в результате чего получился конъюгат *ND–DOX* и *ND-NV–DOX*.

Структуры конъюгатов *ND–DOX*, *GQD-OH–DOX* и *ND-NV–DOX* после полной оптимизации геометрии представлены на рисунке 1 (а, б, в).

Квантово-химическое моделирование конъюгатов проводились методом *HF-3c*, с использованием программного пакета ORCA 5.03. Расчеты проводились в водной среде в приближении polarizable continuum model (*PCM)*, что имитирует условия, существующие в живых клетках. Для анализа взаимодействия между лекарственным препаратом и наноструктурами использовалась теория молекулярных орбиталей (ТМО) [1] и глобальные квантовые дескрипторы [2].

Результаты и обсуждение

Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) являются фундаментальными концепциями в ТМО. Эти орбитали, которые называются граничными орбиталями (ГО) играют решающую роль в определении оптических и электронных свойств молекул, таких как их способность поглощать свет, проводить электричество и вступать в химические реакции.

Чтобы получить представление о взаимодействии *ND, ND-NV* и *GQD–OH* с молекулой *DOX* были использованы результаты, представленные в Таблице 1. Этот анализ включал определение энергий ВЗМО и НВМО. На основании разности их энергий ($\Delta E = E_{ВЗМО} - E_{НВМО}$) (Рисунок 1), оценивали структурную стабильность и реакционную способность исследуемых комплексов. Более низкое значение ΔE предполагает более высокую реакционную способность конъюгатов. Кроме того, было исследовано еще несколько квантово-химических дескрипторов, включая химическую твердость (η), которая описывает сопротивление атомов или групп атомов переносу заряда; химический потенциал (μ), который измеряет вероятность перехода атома или группы атомов из основного/невозбужденного состояния. Эти параметры обеспечивают дальнейшее понимание реакционной способности, стабильности, межмолекулярных взаимодействий, а также электрических и оптических свойств соединений. Дипольный момент и ΔE связаны с растворимостью конъюгата в воде. Чем больше дипольный момент, тем лучше растворимость.

Из анализа результатов, приведенных в Табл. 1 и на Рис.1 установлено, что конъюгат *GQD-OH–DOX* продемонстрировал наименьшую ΔE (3.64 эВ), что указывает на его повышенную реакционную способность по сравнению с другими исследуемыми конъюгатами. Особый интерес представляет информация об увеличении реакционной способности и растворимости конъюгата *ND-NV–DOX* по сравнению с *ND–DOX*.

Таблица 1. Квантово-химические дескрипторы конъюгатов

Конъюгат	ΔE, эВ	μ, эВ	η, eV	D, Д
GQD-OH–DOX	3.64	-4.064	1.8	13.64
ND–DOX	9.95	-3.635	5	8.51
ND-NV–DOX	9.11	-7.450	4.6	19.69

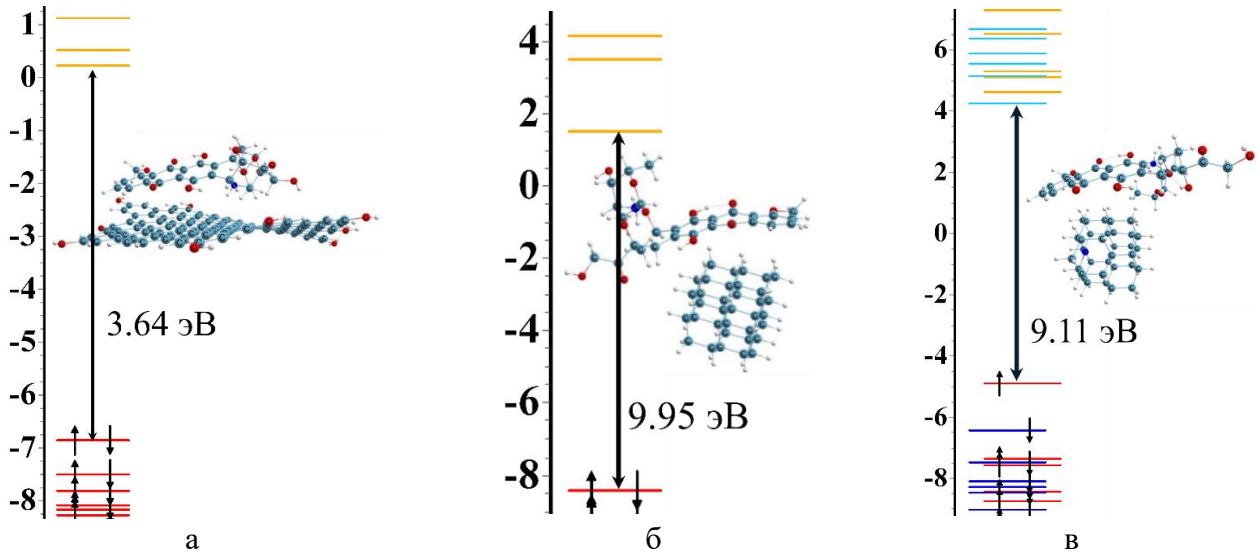


Рисунок 1. Структура после полной оптимизации геометрии для конъюгатов и их диаграммы молекулярных орбиталей *GQD-OH–DOX* (а), *ND–DOX* (б), *ND-NV–DOX* (в)

Конъюгат *ND-NV–DOX* имеет самое большое значение величины дипольного момента (19.69 Д), что повышает гидрофильность комплекса и помогает ему беспрепятственно достигать места назначения в живых системах.

Заключение

Таким образом, в работе приведены результаты квантово-химического моделирования с использованием уровня теории *HF-3C* конъюгатов *DOX* с нанографеном и наноалмазом, как бездефектным, так и содержащим NV-центр. Показано, что из трех рассмотренных конъюгатов наиболее реакционноспособным является конъюгат на основе нанографена. Кроме того, в работе впервые показано, что наличие NV-центра в наноалмазе приводит к увеличению реакционной способности и растворимости соответствующего конъюгата.

Установлена возможность практического применения указанных конъюгатов, как платформы для терапии, которая может использоваться в различных областях наномедицины.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при частичном финансировании ГПНИ 2025.

Список использованных источников:

[1] E.A. Adindu [et al.] Chem. Phys. Impact. 7 (2023) 100296.
[2] L. Wang [et al.] Chemom. Intell. Lab. Syst. 217 (2021) 104384.

Структура и свойства a-C:Cr покрытий: влияние концентрации хрома

X. H. Jiang[1], Е. А. Кулеш[2], А. В. Рогачев[1,2], Д. Г. Пилипцов[1,2]*

[1]*International Chinese-Belorussian Scientific Laboratory on Vacuum Plasma Technology, Nanjing University of Science and Technology, 200 Xiaolingwei str., 210094 Nanjing, China*
[2]*УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», ул. Советская, 104, 246019 г. Гомель, Беларусь*

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

Аннотация

Установлены закономерности влияния концентрации хрома на фазовый состав, морфологию и свойства композиционных хром-углеродных покрытий. Покрытия осаждали из совмещенных потоков импульсной катодной углеродной плазмы и потока атомов хрома, испаренных электро-дуговым методом. Показано, что при концентрации Cr 7–26 ат. % доминирующим процессом формирования фазового и химического состава покрытия являются графитизация (рост sp^2 фаз) и уменьшение размера Csp^2 кластеров. При концентрации Cr в покрытии до 55 ат. % возрастает содержание карбидов хрома, что повышает неоднородность структуры и определяет формирование шероховатости, крупных поверхностных образований. Более высокие антикоррозионные свойства покрытий с сохранением высокой твердости и структурной однородности регистрируются при концентрации Cr на уровне 26 ат. %.

Ключевые слова: алмазоподобные покрытия, легирование, хром, структура, свойства

Введение

a-C покрытия широко используются в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным характеристикам, таким как высокая твердость, химическая стабильность, высокая износостойкость, низкий коэффициент трения, прозрачность и высокое электрическое сопротивление, значения которых в значительной степени определяются содержанием углеродных фаз с различным типом гибридизации (sp^3, sp^2, sp^1) связей [1, 2]. Одним из наиболее эффективных методов изменения фазового состава a-C покрытий является их легирование металлами, проявляющими достаточно высокую химическую активность по отношению к углероду [2]. В группе карбидообразующих металлов выделяют хром, введение которого в объем углеродной матрицы оказывает значительное влияние на свойства покрытий. Хром улучшает коррозионную стойкость покрытий благодаря своей способности образовывать пассивные оксидные пленки (например, Cr_2O_3) на поверхности [3]. В области высоких концентраций хрома (более 10-20 ат.%) такие покрытия приобретают уникальные характеристики, что делает их перспективными для применения с целью повышения триботехнических, антикоррозионных свойств, расширения температурного диапазона их эксплуатации [4]. При этом введение хрома несколько снижает твердость a-C покрытий по сравнению с нелегированными, так как способствует графитизации, уменьшению доли sp^3 фазы. Наличие хрома в покрытии уменьшает коэффициент трения, особенно при высоких температурах, благодаря образованию оксидов и карбидов хрома, которые действуют как твердые смазки [5]. Износостойкость таких покрытий остается высокой, хотя она может быть ниже, чем у однокомпонентных a-C покрытий. Достаточно пластичные карбиды хрома создают твердые включения в структуре a-C покрытий, которые уменьшают абразивный износ контртела, что определяет высокую перспективность применений композиционных a-C:Cr покрытий в узлах трения. a-C покрытия склонны к деградации при температурах выше

300-400°C из-за окисления и графитизации. Легирование хромом повышает термическую стабильность покрытий, так как хром способствует образованию термостойких оксидов. В области высоких концентраций хрома покрытия могут сохранять свои свойства при температурах до 500-600°C, что делает их пригодными для применения в высокотемпературных условиях эксплуатации. Одной из проблем a-C покрытий является их слабая адгезия к металлическим подложкам. Легирование хромом значительно улучшает адгезию за счет снижения остаточных напряжений и образования химических связей между покрытием и подложкой [6, 7]. Следует отметить, что степень влияния хрома на фазовый состав и свойства a-C покрытий зависит от условий, режима их формирования, концентрации металла, и выбор их оптимальных параметров позволяет адаптировать свойства для конкретных применений.

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния концентрации хрома на фазовый состав, морфологию и свойства композиционных хром-углеродных покрытий, осажденных из совмещенных потоков импульсной углеродной плазмы и атомов металла, испаренных электро-дуговым методом.

Экспериментальная часть

Композиционные хром-углеродные покрытия получали с помощью устройства и методики, приведенных в [2]. Углеродная плазма формировалась методом импульсного испарения графитового катода при напряжении разряда 350 В и частоте следования импульсов 3 Гц. Концентрация хрома в покрытии изменялась путем увеличения тока дугового разряда (60, 80 и 120 А).

Фазовый состав покрытий анализировался методом спектроскопии комбинационного рассеивания с помощью микроскопа комбинационного рассеяния света Senterra (Bruker). Возбуждение спектров осуществлялось лазерным излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Размер кластеров графита La был определен согласно работы [8].

Структура поверхности композиционных покрытий, наличие капельной фазы, а также распределение фаз по поверхности покрытия исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Solver 47, НТ МДТ, Россия).

Коррозионная стойкость полученных покрытий исследовалась с применением стандартной трехэлектродной схемы. В качестве рабочей жидкости использовали 3,5 % раствор NaCl. Потенциал изменялся в диапазоне от -1,5 до +1,5 В со скоростью 10 мВ/с. Для каждого образца были получены анодные и катодные поляризационные кривые (кривые Тауфеля) и согласно стандартной методике рассчитаны параметры коррозии: потенциал коррозии ($E_{кор}$, В), ток корозии ($I_{кор}$, А) и сопротивление коррозии (R, Ом×см²).

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены результаты анализа спектров комбинационного рассеяния и данных АСМ.

Таблица 1. Параметры спектров КР и морфологии хром-углеродных покрытий

Покрытие	I_D/I_G отношение	Положение G пика, см$^{-1}$	Ширина G пика, см$^{-1}$	La, нм	Ra, нм	Dcp, нм
a-C	0,54	1547,4	163,2	1,03	1,3	9,6
a-C:Cr(7 ат.%)	0,99	1554,3	168,2	0,76	2,5	16,8
a-C:Cr(26,4 ат.%)	1,07	1553,8	159,5	0,73	2,3	13,8
a-C:Cr(54,9 ат.%)	1,53	1541,6	151,4	0,61	2,8	42,8

Установлено, что концентрация хрома оказывает существенное влияние на фазовый состав и структуру покрытий. Так, для нелегированных a-C покрытий установлен максимальный размер кластеров (~1.03 нм), что согласуется с данными КР спектроскопии

(положением и шириной G пика), свидетельствующих о преобладании в покрытии атомов углерода с sp^3 гибридизацией связи. При введении в a-C покрытие хрома до концентрации 7 ат. % происходит уменьшение размера кластеров до ~ 0,76 нм, что совместно с увеличением I_D/I_G отношения и смещением G пика в область более высоких волновых чисел указывают на протекание процессов графитизации. При достижении в a-C покрытии концентрации хрома 26,4 ат. % размер кластеров La незначительно снижается, при этом изменение координаты и ширины G пика обусловлено увеличением структурной разупорядоченнности, вызванной формированием смешанных структур (sp^2 + Cr_xC_y). Для a-C:Cr(54,9 ат. %) покрытия наблюдается существенное уменьшение размера кластеров La (~0,61 нм), происходит снижение ширины G пика и его смещение в низкочастотную область, что определяется преобладанием в структуре покрытий карбидов Cr_xC_y [9].

Согласно таблице 1 минимальная шероховатость Ra установлена для однокомпонентного a-C покрытия, что объясняется его высокодисперсной аморфной структурой. Рост Ra с увеличением концентрации хрома до 7 ат. % связан с формированием наноразмерных зерен карбидов. Последующее незначительное снижение шероховатости Ra при концентрации хрома равной 26,4 ат. % определяется оптимизацией и плотностью упаковки CrC зерен, за счет их равномерного распределения в объеме покрытия. Максимальная шероховатость Ra и резкий рост $D_{ср}$ достигается при концентрации Cr 54,9 ат. % в результате протекания процессов сегрегация атомов хрома и их участия в образовании крупных карбидных зерен.

Таблица 2. Электрохимические параметры и механические свойства покрытий

Параметр	Покрытие				
	Ст. 304l	a-C	a-C:Cr(7 ат.%)	a-C:Cr(26,4 ат.%)	a-C:Cr(54,9 ат.%)
$E_{кор}$, В	-0,45	-0,2	-0,3	+0,1	-0,15
$I_{кор}$, А/см²	$3,2\times10^{-7}$	$1,0\times10^{-7}$	$2,0\times10^{-7}$	$6,3\times10^{-11}$	$1,6\times10^{-8}$
R, Ом×см²	$275,4\times10^{3}$	$580,5\times10^{3}$	$290,1\times10^{3}$	$350,0\times10^{6}$	$620,0\times10^{5}$
H, ГПа	-	24,3	20,6	17,3	12,5
E, ГПа	-	287,8	267,6	232,1	178,6

Фазовый и химический состав a-C:Cr покрытий определяют их коррозионные и механические свойства. Отрицательный потенциал коррозии 0,45 В, определенный для стальной подложки, указывает на ее высокую склонность к коррозии, что типично для нержавеющей стали в хлоридсодержащих средах. Как показано в таблице 2, нанесение a-C покрытия снизило более чем в 3 раза ток коррозии по сравнению со сталью 304l, при этом потенциал коррозии сместился в положительном направлении, что объясняется частичной пассивацией поверхности. Нанесение a-C:Cr покрытия с содержанием хрома (7 ат. %) недостаточно для формирования сплошного поверхностного Cr_xO_y слоя. Согласно результатам АСМ исследований, в области малых концентраций Cr возможны микродефекты поверхности, а также неравномерное распределение хрома, что снижает эффективность защиты, создает дополнительные границы меду зернами и приводит к увеличению питинговой коррозии. Подложки с нанесенным a-C покрытием с концентрацией хрома порядка 26 ат. % показывают более высокую коррозионную стойкость в 3,5% NaCl: ток коррозии снижен на 4 порядка по сравнению с a-C:Cr(7 ат. %) покрытием. Зарегистрированный для a-C:Cr (26,4 ат. %) покрытия положительный потенциал (+0,1 В) указывает на полную пассивацию поверхности, благодаря образованию Cr_xO_y соединений на поверхности покрытия, блокирующих доступ ионов Cl^- а также предотвращающих дальнейшее окисление стали при локальных повреждениях Cr_xO_y в результате регенерации в присутствии кислорода, сохраняя при этом защитные свойства [9, 10].

Согласно [11] наличие металлических включений приводит к увеличению количества sp^2 связей в a-C покрытиях, которые при взаимодействии с карбидообразующим металлами формируют MeC соединения. Концентрация металла определяет размер и распределение зерен карбида в объеме покрытия, которые предотвращают развитие микродефектов за счет формирования более плотной объемной упаковки. Покрытие с 54,9 ат. % Cr демонстрирует снижение коррозионной стойкости по сравнению с покрытиями, содержащими 26 ат.% Cr,: Высокая концентрация хрома (54,9 ат. %) в a-C покрытии приводит к сегрегации хрома в покрытии, формированию крупных хрупких карбидных кластеров (Cr_3C_2, Cr_7C_3). Снижение доли sp^3 связей атомов углерода определяет образование неоднородностей структуры, создающих микродефекты, что увеличивает проницаемость для ионов Cl^-.

Для a-C покрытий характерно более высокое содержание sp^3 фазы, обеспечивающее высокую твердость, но при этом регистрируется высокое значение модуля упругости, свидетельствующее об их хрупкости и низкой трещиностойкости. Введение металла в углеродное покрытие снижает твердость, однако ее значения остаются достаточно высокими и при этом повышается его пластичность.

Заключение

Установлены закономерности влияния концентрации хрома на фазовый состав, морфологию и свойства композиционных хром-углеродных покрытий. Показано, что при концентрации Cr 7–26 ат. % доминирующим процессом является графитизация (рост sp^2 фаз) и уменьшение размера кластеров. При концентрации Cr в покрытии до 54,9 ат. % возрастает содержание карбидов хрома, что повышает неоднородность структуры, формирование шероховатости, крупных поверхностных образований. Более высокие антикоррозионные свойства покрытий с сохранением высокой твердости и структурной однородности достигаются при концентрации Cr на уровне 24 ат. %.

Благодарность Работа выполнена в рамках проектов межправительственного сотрудничества Национального плана ключевых исследований и разработок Министерства науки и технологий КНР (№ 2022YFE0196800), а также в рамках ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (НИР № 20212076).

Список использованных источников:

[1] J. Vetter. Surface a. Coatings Technology 257 (2014) 213–240.
[2] Д.Г. Пилипцов [и др.] Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы. Радиотехника (2020) 283.
[3] M.Y. Ming [и др.] Appl. Surface Science 379 (2016) 424–432.
[4] C.W. Zou [и др.] Appl. Surf. Sci. 286 (2013) 137–141.
[5] A. Santiago [и др.] Surface & Coatings Technology 382 (2020) 124899.
[6] W. Kong [и др.] Ceramics International 47 (2021) 34425–34436.
[7] Y. J. Jui [и др.] Diamond & Related Materials 18 (2009) 368–373.
[8] A. C. Ferrari [и др.] Phys. Rev. B 61 (2000) 14095–14107.
[9] L. Wang [и др.] Diamond & Related Materials 129 (2022) 109352.
[10] J.Zheng [и др.] Vacuum 230 (2024) 113611.
[11] A. Khodayari [и др.] Diam. Relat. Mater. 136 (2023) 109968.

Влияние условий синтеза на структурные и электрические свойства пленок оксидов олова

М. А. Самарина*[1], В. А. Доросинец[1], В. К. Ксеневич[1], Д. И. Адамчук[2]

[1]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 г. Минск, Беларусь*
[2]*Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, 220006 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *SamarinaMA@bsu.by*

Аннотация

Предложена технология синтеза аморфных пленок SnO_x и поликристаллических нанокомпозитных пленок Sn/SnO с использованием метода магнетронного или реактивного магнетронного распыления с последующими отжигами на воздухе и в вакууме. Показано, что посредством варьирования технологических параметров синтеза (состава плазмы при распылении, температуры и количества стадий отжига) могут быть получены характеризующиеся высокой электропроводностью пленки с различными кристаллической структурой и составом фаз. Показана возможность достижения высокой концентрации вакансий кислорода в аморфных пленках SnO_x, обеспечивающих высокую электропроводность σ, сравнимую с величиной σ, характерной для неупорядоченных металлов, а также возможность получения пленок с перколяционной сетью металлических нанокластеров Sn в композитах Sn/SnO.

Ключевые слова: оксид олова, магнетронное распыление, рентгеноструктурный анализ, вакансии кислорода, электропроводность.

Введение

Диоксид олова относится к классу прозрачных проводящих металлооксидных материалов, характеризующихся высокой электрической (близкой к металлической) проводимостью, прозрачностью в видимом диапазоне спектра, высокой химической стабильностью. Поэтому пленки SnO_2 широко используются в качестве прозрачных электродов в светодиодах, жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементах и т.д.

Установлено, что для ряда приложений, в частности, для создания газовых датчиков, фотокатализаторов и высокочувствительных УФ-фотодетекторов, эффективным является использование композитных пленок, в состав которых входят различные фазы оксидов олова, а также включения металлического олова [1-4].

Ранее нами была отработана методика получения нелегированных пленок оксидов олова различного фазового состава посредством реактивного магнетронного распыления с последующим двухстадийным отжигом на воздухе [5-7]. Нами было показано, что фазовый состав, кристаллическая структура и концентрация кислородных вакансий, от которых зависит величина электропроводности, могут варьироваться в широких пределах посредством варьирования таких технологических параметров синтеза, как содержание кислорода в аргон-кислородной плазме, температура отжига на воздухе, температура дополнительного отжига в вакууме или инертной среде аргона. Целью настоящей работы ялвлялась отработка режимов синтеза неупорядоченных пленок оксидов, характеризующихся высокой электропроводностью, для дальнейшего исследования возможности их использования в качестве термоэлектрических материалов.

Экспериментальная часть

Синтез пленок оксидов олова проводился методом магнетронного и реактивного магнетронного распыления мишени из олова чистотой 99,99 % диаметром 10 см (с использованием модернизированной установки ВУП-5М) с последующими отжигами на воздухе и в вакууме. Использовался режим магнетронного распыления на переменном токе частотой 70 кГц при заполнении 60 %. Варьирование фазового состава и электропроводности двух типов представленных пленок оксидов олова осуществлялось изменением состава плазмы при магнетронном распылении, а также режимов проводившегося после напыления отжига. В настоящей работе представлены результаты исследования структурных и электрических свойств образцов 2-х типов: 1) синтезированных реактивным магнетронным распылением в плазме аргона с кислородом (с содержанием кислорода 20 об. %) с последующим двухстадийным отжигом на воздухе при 200 °С в течение 2-х часов на 1-ой стадии и при 400 °С в течение 1 часа на 2-ой стадии, после чего образцы отжигались в вакууме в течение 1 часа при 400 °С; 2) синтезированных магнетронным распылением в плазме аргона с последующим одностадийным отжигом на воздухе при 200 °С в течение 2-х часов, после которого также проводился отжиг в вакууме в течение 1 часа при 400 °С.

Рентгеноструктурный анализ пленок оксидов олова проводился на рентгеновском дифрактометре *Ultima IV RIGAKU* в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения CuKα (0,15406 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX.

Измерения температурных зависимостей сопротивления образцов были проведены с использованием гелиевого криостата с замкнутым циклом охлаждения *Cryogenics Ltd.* в диапазоне температур 2-300 К.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показаны типичные рентгенограммы пленок 1-го и 2-го типов. Как видно, на рентгенограммах образцов, полученных методом реактивного магнетронного распыления в аргон-кислородной плазме (с содержанием кислорода 20 об. %) с последующими двухстадийным отжигом на воздухе и отжигом в вакууме в течение 1 часа при 400 °С, отстутствуют ярко выраженные рефлексы, характерные как для стехиометрических (SnO и SnO_2) и нестехиометрических (Sn_2O_3 и Sn_3O_4) фаз оксидов олова, так и для фазы металлического Sn. Это свидетельствует о синтезе рентгеноаморфных пленок SnO_x при таких режимах распыления и отжига. На рентгенограммах пленок, синтезированных магнетронным распылением в плазме аргона с последующими одностадийным отжигом на воздухе при 200 °С в течение 2-х часов и отжигом в вакууме в течение 1 часа при 400 °С, наблюдаются пики, характерные для фаз металлического олова Sn и монооксида олова SnO.

На рисунке 2 представлен типичный график зависимости электропроводности от температуры $\sigma(T)$ для пленок 1-го типа, которая имеет характерный для неупорядоченных металлов вид. В частности, образцы этого типа характеризуются достаточной высокой электропроводностью (~10^{-4} См), невысоким отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (величина R образца изменяется всего в ~2,15 раз в температурном интервале 2-300 К). Установлено, что в области низких температур (2-20 К) зависимость $\sigma(T)$ может быть аппроксимирована законом $\sigma(T) \sim T^{1/2}$, что характерно для проявления эффекта электрон-электронного взаимодействия, приводящего к квантовой поправке к электропроводности Друде. В области более высоких температур зависимость $\sigma(T)$ имеет более сложный вид, при этом вклад в поправки к электропроводности Друде дают эффекты электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния [8, 9]. Высокая электропроводность и низкий температурный коэффициент сопротивления, характерные для аморфных пленок SnO_x, позволяют сделать вывод о преобладании в их составе фазы SnO_2 с высокой концентрацией кислородных вакансий.

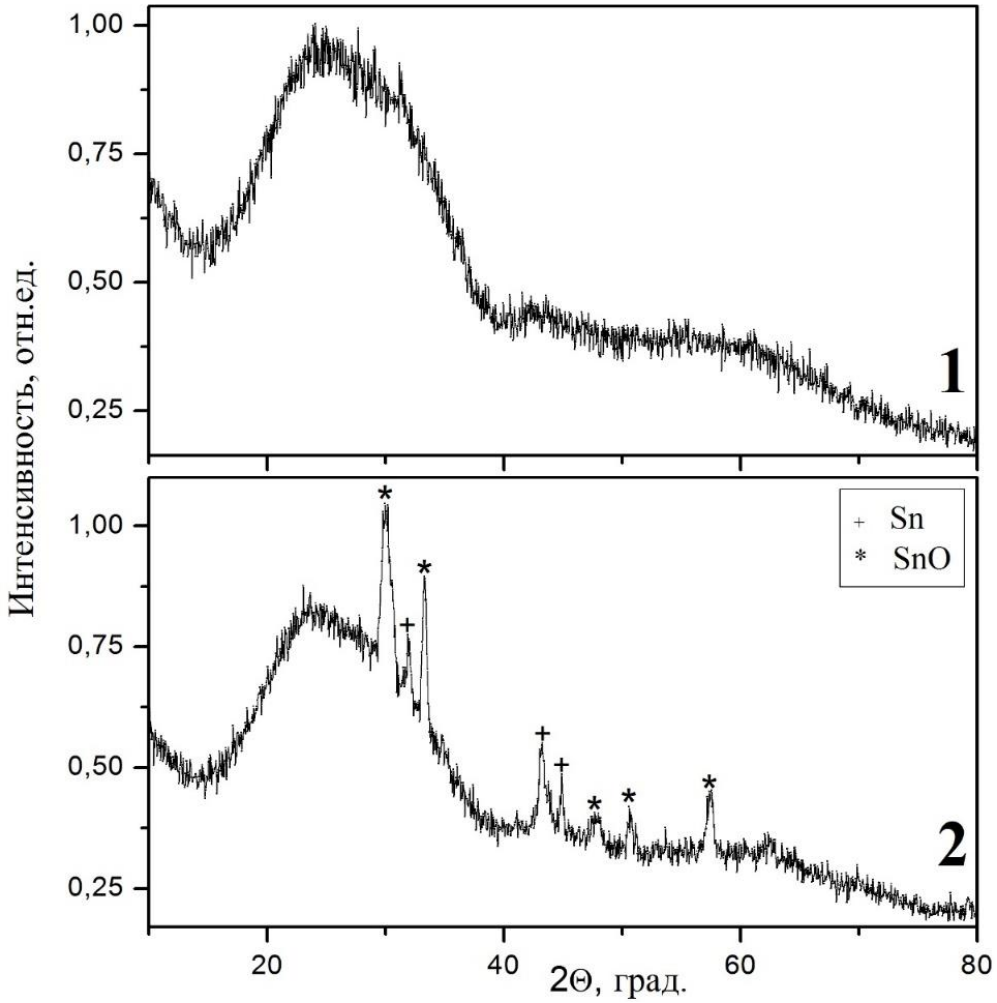


Рисунок 1. Рентгенограммы синтезированных аморфных пленок оксидов олова (1) и поликристаллических композитных пленок Sn/SnO (2)

На рисунке 3 представлена типичная температурная зависимость сопротивления $R(T)$ образцов 2-го типа (пленок Sn/SnO). Из рисунка видно, что зависимость $R(T)$ для таких пленок имеет вид, характерный для металлических образцов. Сопротивление пленки уменьшается при уменьшении температуры, выходя на насыщение в области низких температур, при которых рассеяние носителей заряда на фононах становится несущественным. Металлический характер температурной зависимости сопротивления $R(T)$ образцов 2-го типа связан с образованием перколяционной сети из нанокластеров Sn внутри композитной пленки Sn/SnO.

Из-за отсутствия 2-ой стадии отжига на воздухе при температурах в диапазоне 350-450 °C при синтезе таких образцов не происходит трансформации фазы монооксида олова SnO в фазу SnO_2. Посредством варьирования технологических параметров синтеза, в частности, температуры отжига образцов в вакууме, возможно получение композитов с различной концентрацией нанокластеров олова, в том числе и изолированных, не образующих перколяционную сеть. Можно предположить, что при повышении температуры отжига пленок в вакууме из-за отсутствия кислорода в газовой среде возможно протекание реакции:

$$2SnO \rightarrow SnO_2 + Sn,$$

т.е. образование композитных пленок Sn/SnO_2.

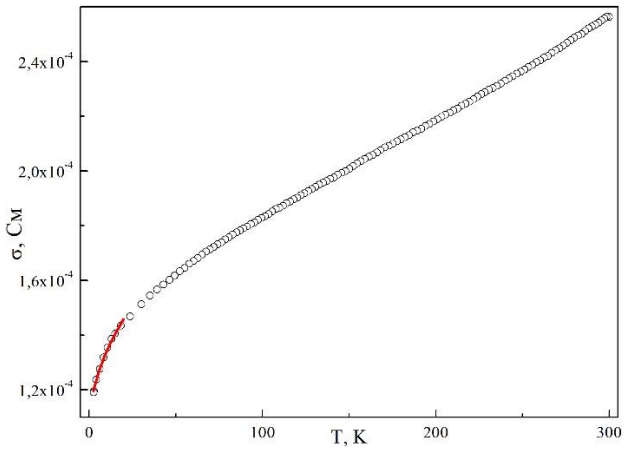


Рисунок 2. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ аморфных пленок оксидов олова и ее аппроксимация зависимостью $\sigma(T) \sim T^{1/2}$ (сплошная линия) в области температур 2-20 К

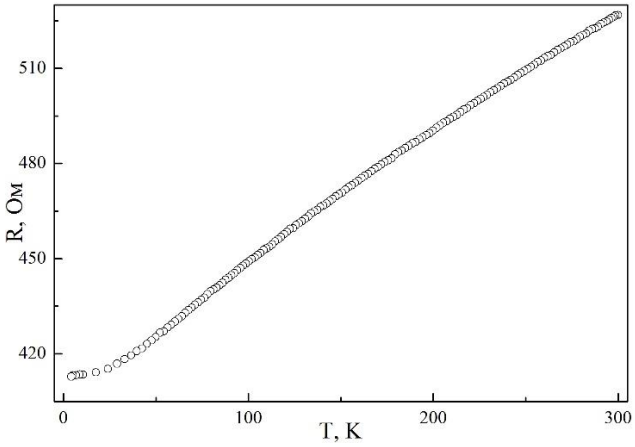


Рисунок 3. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ поликристаллических композитных пленок Sn/SnO

Заключение

Отработана технология синтеза характеризующхся высокой электропроводностью и проявлением квантовых поправок к электропроводности Друде неупорядоченных аморфных пленок SnO_x, а также поликристаллических композитных пленок Sn/SnO, имеющих металлическую проводимость. Полученные результаты могут быть использованы при разработке термоэлектрических материалов на основе неупорядоченных пленок оксидов олова и композитных пленок Sn/SnO_x.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в рамках задания 2.14.3 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Наноструктура»), задания 3.02.1.4 ГПНИ «Конвергенция-2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии»), а также программы сотрудничества Беларусь-ОИЯИ.

Список использованных источников:

[1] S. Yang [и др.] Nanomaterials 11 (2021) 1026.
[2] C. Li [и др.] Nanoscale 7 (2015) 12133–12142.
[3] A. Roy [и др.] J. Solid State Electrochem. 21 (2017) 9–17.
[4] P. Liu [и др.] Nanomaterials 13 (2023) 2391.
[5] Д.В. Адамчук [и др.] Приборы и методы измерений 10 (2019) 138–150.
[6] D.V. Adamchuk [и др.] Lithuanian Journal of Physics 59 (2019) 179–187.
[7] V. Ksenevich [и др.] Materials 13 (2020) 5415.
[8] B.L.Altshuler [и др.] Electron-Electron Interactions in Disordered System. Elsevier: Amsterdam (1985) 1-155.
[9] P.A. Lee [и др.] Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 287–337.

Влияние интерфейсных слоев на магнитооптические свойства пленочных структур магнитный металл/немагнитный полупроводник

Ю. Э. Самошкина[1]*, А. В. Черниченко[2], С. Н. Якунин[3], И. С. Эдельман[1]

[1]*Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, строение № 38, 660036 г. Красноярск, Россия*
[2]*Московский технический университет связи и информатики, ул. Авиамоторная, 8а, 111024 г.Москва, Россия*
[3]*НИЦ «Курчатовский институт», пл. Курчатова, д. 1, 123182 г. Москва, Россия*

* e-mail: *uliag@iph.krasn.ru*

Аннотация

Исследованы полевые зависимости эффекта Фарадея в двуслойных и пятислойных пленках Ni/Ge. Выявлено, что поведение эффекта в двуслойных пленках подобно поведению чистой пленкой Ni, синтезированной в тех же условиях. Резкое уменьшение поля магнитного насыщения обнаружено в пятислойных образцах. Данные рентгеновской рефлектометрии подтвердили наличие переходного слоя на границе раздела Ni/Ge. Дополнительно изучено влияние вакуумного отжига на морфологию и магнитооптическое поведение двуслойных пленок.

Ключевые слова: гетероструктуры, эффект Фарадея, рентгеновская рефлектометрия, интерфейс.

Введение

Границы раздела между ферромагнитными (ФМ) металлическими и полупроводниковыми (ПП) слоями в гибридных структурах привлекают большое внимание в связи с их влиянием на физические свойства материалов, находящих широкое применение в микроэлектронных устройствах. Особенно велико влияние таких границ в случае материалов, обладающих высокими коэффициентами взаимной диффузии, например, в случае слоев Ni и Ge. В работе [1] было показано, что благодаря диффузии возможно формирование барьера Шоттки в паре никель – германий, то есть никель имеет преимущество по сравнению с другими материалами для создания MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) на основе Ge. В настоящее время, такие барьеры на основе Ni/Ge реализованы в тонкопленочных транзисторах и диодах [2, 3]. Наряду с особыми электрическими свойствами, связанными с межфазным взаимодействием, в гибридных структурах Ni/Ge могут возникать и новые магнитные свойства, которые до последнего времени, практически, не изучались. При этом, исследование подобных пар Fe/Si и Fe/Ge демонстрировало существенное различие характера магнитной анизотропии в образцах [4]. В пленках Co/Ge/Co было обнаружено необычное температурное поведение намагниченности [5] и электронного магнитного резонанса [6], связанного с влиянием Ge на структуру слоев Co. Настоящая работа посвящена изучению влияния морфологии двуслойных и пятислойных пленок Ni-Ge на их магнитные и магнитооптические свойства с помощью эффекта Фарадея.

Экспериментальная часть

Серии двуслойных (Ni/Ge) и пятислойных (Ge/Ni/Ge/Ni/Ge) пленок были получены методом ионно-плазменного распыления Ni и Ge из отдельных мишеней в вакуумной камере 10^{-6} Torr в атмосфере аргона. В качестве подложек использовались стеклянные подложки, температура которых при напылении составляла 373 K. Толщина каждого слоя

регулировалась временем подачи тока на распыляемую мишень и определялась рентгенофлуоресцентным анализом, проводимым на спектрометре S4PIONEER (Bruker). Толщина слоя Ge в двуслойных пленках составляла 46 нм, а толщина Ni варьировалась от 15 до 33 нм. Толщины слоев в пятислойных образцах представлены в Таблице 1. В качестве контрольных образцов выступали пленки Ni толщиной от 16 до 25 нм, синтезированные в тех же условиях. Отжиг двуслойных пленок проводился в вакуумной камере 10^{-6} Torr при T = 280 ^{0}C в течение 30 минут.

Эффект Фарадея (ЭФ) измерялся при комнатной температуре, в магнитном поле (H) до 4 кЭ, направленном вдоль светового луча и нормально поверхности пленки. Сигнал ЭФ рассчитан в угловых минутах (angular min.). Морфология двуслойных пленок изучена с помощью рентгеновской рефлектометрии на дифрактометре SmartLab. Рентгеновский пучок монохроматизировался двукратным монохроматором (Ge 220). Размер пучка - 0.05*10 см. Щели перед детектором были открыты на 0.15 см. Съёмка проводилась в симметричной схеме, в угловом диапазоне 0 - 3 градуса. Измерения проводились на линии Kα1 меди.

Таблица 1. Толщины слоев в пятислойных пленках Ni/Ge

Слой	нм	нм	нм	нм	нм	нм
Ge	42	43	43	43	47	47
Ni	2	29	26	25	18	16
Ge	6	6	12	18	19	26
Ni	32	29	26	25	18	16
Ge	42	43	43	43	47	47

Результаты и обсуждение

Поскольку ЭФ является линейным по намагниченности (*M*), полевые зависимости его величины отражают поведение *M(H)*. Для пленки Ni (Рис. 1 слева) ЭФ достигает насыщения при 3,5 кЭ. Полевые зависимости ЭФ в двуслойных пленках схожи с поведение пленки Ni. Однако, в случае пятислойных образцов значение поля насыщения значительно меньше и составляет 1 кЭ. Примечательно, что величина ЭФ зависит от соотношения суммарной толщины Ge к суммарной толщине Ni в образцах. При этом для двуслойных и пятислойных пленок указанные нелинейные зависимости практически совпадают (Рис. 1 справа). Однако, при одинаковом соотношении Ge:Ni в образцах величина эффекта в двуслойных пленках на 27,5% выше. После термообработки величина ЭФ в двуслойных пленках возрастает, а зависимость эффекта от Ge:Ni становится линейной (кривая 3 на Рис. 1 справа). Значение поля насыщения при этом не изменилось. Наблюдаемое в гетероструктурах влияние Ge на магнитооптические и магнитные свойства Ni может быть обусловлено наличием переходного слоя на границах раздела, а также возможным формированием соединений Ni_xGe_y в интерфейсе.

Для двуслойных пленок был проведен анализ их структурных особенностей с помощью данных рентгеновской рефлектометрии (РР). На Рис. 2 представлена экспериментальная и расчетная угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения (РО) от плёнки Ni/Ge (33/46) до и после отжига. Следует отметить, что теоретическая кривая РО указанных образцов, построенная на основе «идеальной» модели структуры, обладает двумя периодами осцилляций. Малый период характеризует толщину всей пленочной структуры, большой - соответствует толщине только верхнего слоя Ni. Экспериментальные кривые, полученные для двуслойных пленок, резко отличаются от «идеальной» модели.

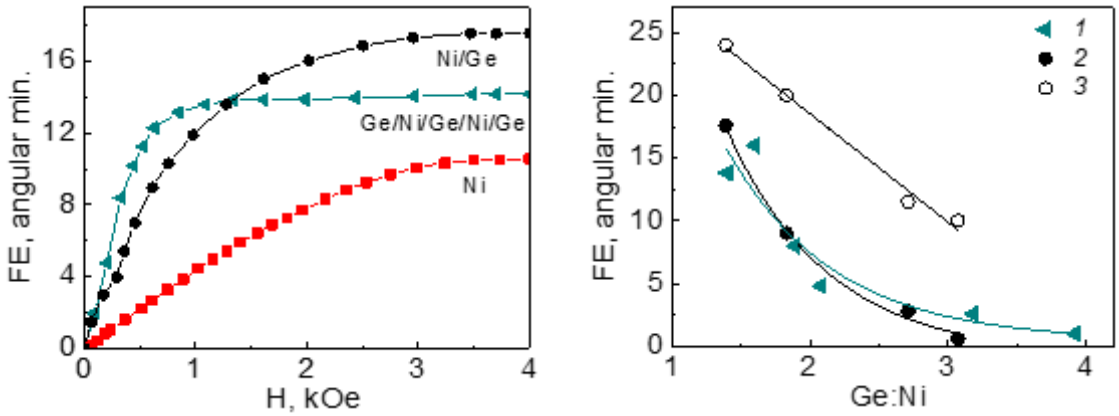


Рисунок 1. Слева - Полевые зависимости ЭФ (Faraday effect-FE) в слоистых пленках Ni/Ge с отношением суммарного Ge:Ni = 1,4, а также в пленке Ni толщиной 27,5 нм. Справа - Величина ЭФ в поле насыщения в зависимости от соотношения Ge:Ni в пятислойных пленках (кривая *1*) и двуслойных пленках до и после отжига (кривая *2* и *3*, соответсвенно). T = 300 K и λ = 900 нм.

После термического отжига происходит модификация структуры образца, приводящая к изменению кривой РО: изменяется период осцилляций и их амплитуда, происходит сбивка фазы. Экспериментальные кривые хорошо согласуются с расчетной моделью, параметры которой представлены на Рисунке 3. В исходную модель также добавлена шероховатость между слоями порядка 5 нм.

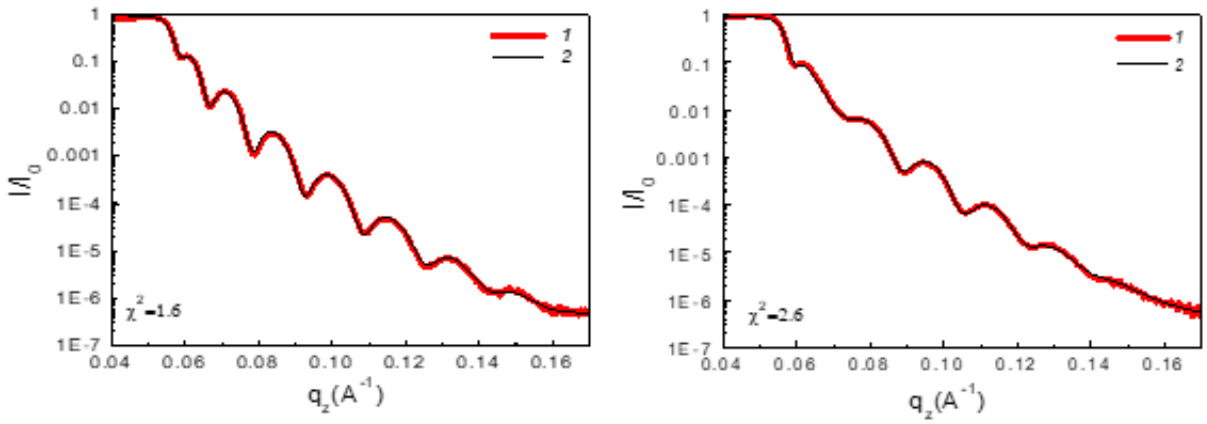


Рисунок 2 Угловая зависимость выхода зеркальной компоненты РО от образца Ni/Ge (33/46) до (слева) и после (справа) отжига. Кривая *1* – экспериментальная крива, кривая *2* – расчетная.

Расчетная толщина слоя Ni до отжига хорошо согласуется с исходными данными, в то время как ошибка в определении толщины слоя Ge превышает 100%. Толщина переходного слоя между Ni и Ge соответствует величине шероховатости между слоями и определена с ошибкой менее 5%. После отжига толщина слоя Ni уменьшилась, как и ошибка в определении толщины слоя Ge (64%). Отжиг также привел к увеличению, практически в 3 раза, толщины переходного слоя с образованием сложного профиля диэлектрической проницаемости в интерфейсе. Для удовлетворительного описания кривой в расчетную модель был добавлен промежуточный слой твёрдого раствора NiGe. Толщина этого слоя для всех двуслойных образцов после отжига варьировалась вблизи 7 нм.

Согласно данным РР, между Ni и Ge до отжига образуется переходный слой, обусловленный шероховатостью между слоями. Это справедливо и для пятислойных образцов, на что указывает одинаковый ход кривых ЭФ(Ge:Ni), независимо от количества слоев (Рис. 1 справа). При этом резкое уменьшение поля насыщения в случае пятислойных пленок вероятно обусловлено обменным взаимодействием между Ni слоями, через прослойку

«переходный слой-Ge-переходный слой» и эффектом близости «ФМ-ПП» [7]. Такой эффект происходит за счет сильного обменного взаимодействия между носителями заряда в ПП слое и магнитными атомами в ФМ слоях, что приводит к возникновению новой спиновой системы, магнитные свойства которой отличны от свойств ФМ слоев.

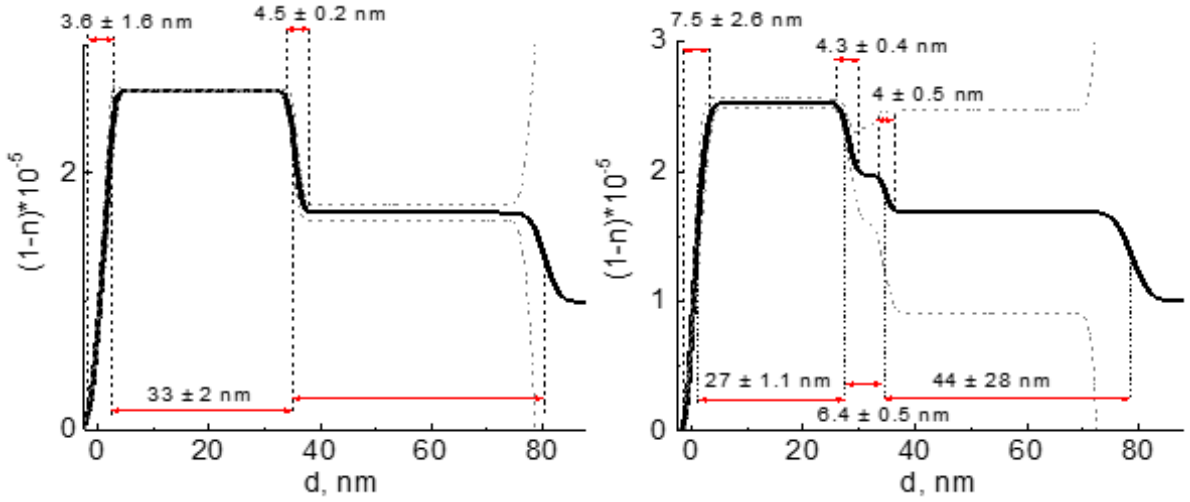


Рисунок 3. Профиль диэлектрической проницаемости образца Ni/Ge (33/46) до (слева) и после (справа) отжига.

Наличие в интерфейсе твердого раствора NiGe в результате отжига образцов согласуется с результатами изотермической вакуумной термообработки Ni/Ge пленок, согласно которой в интерфейсном слое формируются фазы Ni_5Ge_3 и/или NiGe [8, 9]. Поскольку толщина эффективного слоя Ni уменьшается за счет уширения переходного слоя, рост величины ЭФ может наблюдать только за счет обменного взаимодействия между Ni и указанными фазами.

Заключение

Установлено, что величина ЭФ в слоистых пленках Ni/Ge зависит от толщины эффективного слоя Ni. Резкое уменьшение поля магнитного насыщения при комнатной температуре, наблюдаемое для образцов Ge/Ni/Ge/Ni/Ge, обусловлено обменным взаимодействием Ni слоев через прослойку «переходный слой-Ge-переходный слой» и эффектом близости в паре ферромагнетик-полупроводник. Образование в интерфейсе фаз NiGe и Ni_5Ge_3 и их обменное взаимодействие с Ni ответственны за рост величины ЭФ в результате вакуумного отжига пленок.

Благодарность. Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

Список использованных источников:

[1] P.Clauws [et al.] Materials science in semiconductor processing 9 (2006) 546 - 553
[2] D.R. Gajula [et al.] ECS Transactions 35 (2011) 521 - 527
[3] S.B. Eadi [et al.] Sci Rep. 10 (2020) 4054
[4] N.A. Morley [et al.] J. Phys, Condens. Matter. 16 (2004) 4121 - 4126
[5] G.S.Patrin [et al.] J. Magn, Magn. Matter. 306 (2006) 218 -221
[6] G.S. Patrin [et al.] Phys. Solid State 58 (2016) 1034 – 1040
[7] B.P. Zakharchenya [et al.] Physics Uspekhi 48 (2005) 603–608
[8] F. Nemouchi [et al.] Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 131920
[9] S. Gaudet [et al.] J Appl. Phys. 100 (2006) 034306

Влияние катионной примеси на характер изменений структурных свойств золь-гель пленок $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$

А. В. Семченко[1]*, В. В. Сидский[1], В. А. Пилипенко[2], Д. В. Карпинский[3], К. Д. Данильченко[1], А. А. Маевский[1]

[1]Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, ул. Советская, 104, 246019 г. Гомель, Беларусь
[2]ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца И.П., 121А, 220108 г. Минск, Беларусь
[3]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072, ул. Петруся Бровки, д. 19, 220072 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *semchenko@gsu.by*

Аннотация

Для установления закономерностей изменения структурно-морфологических характеристик тонких золь-гель пленок состава $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$ (SBTN) в зависимости от доли ионов тантала, замещенных ионами ниобия (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5) и температуры отжига (700, 800, 900 °С) использовались атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния. С целью подтверждения факта замещения ионов тантала ионами ниобия исследован сдвиг максимумов полос в спектрах комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: золь-гель синтез, ниобий, SBT-пленки, спектры комбинационного рассеяния, перовскитные структуры.

Введение

Эволюционные изменения структуры и морфологии тонких слоёв SBTN определяются совокупностью факторов. Среди них можно выделить вариативность методов получения золь-гель пленок, где в качестве исходного сырья используются определённые соединения металлов или их комбинации с конкретным растворителем. Кроме того, на итоговый результат существенно влияют методы нанесения и температурные режимы термообработки сегнетоэлектрических слоёв золь-гель технологии [1]. Не менее значимыми параметрами остаются тип подложки и стехиометрический состав перовскитного слоя, определяющие его поведение при обработке.

Увеличение доли перовскитной фазы достигается посредством применения неорганических солей металлов в качестве основного сырья, использования технологии раздельного гидролиза, а также нанесения конденсаторного слоя SBTN на подложку с платиновым покрытием. Комплексное выполнение этих условий увеличению величины остаточной поляризации в готовых конденсаторных слоях [2].

Качество поверхности тонких сегнетоэлектрических плёнок также играет ключевую роль в формировании токов утечки в конденсаторах. С повышением субшероховатости поверхности растут и токи утечки, что требует коррекции состава пленки для достижения более гладкой текстуры. В качестве одного из практичных решений рекомендуется частичное замещение ионов тантала на ионы ниобия, что позволяет оптимизировать характеристики материала.

Экспериментальная часть

Тонкие пленки состава $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$ (SBTN) были получены с использованием в качестве исходных компонентов хорошо растворимых в водно-спиртовых смесях солей металлов (хлоридов и/или нитратов) класса ОСЧ. С целью созревания золь должен быть выдерживан в течение 10 – 14 дней при температуре (18 – 20 ºС). Были подготовлены несколько серий пленок в зависимости от температуры отжига (700, 800, 900 °С) и от доли ионов тантала, замещенных ионами ниобия (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5).

Результаты и обсуждение

Для установления закономерностей изменения структурных, морфологических и сегнетоэлектрических свойств тонких золь-гель пленок состава $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$ (SBTN) в зависимости от доли ионов тантала, замещенных ионами ниобия (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5) и температуры отжига (700, 800, 900 °С) использовались дифракция рентгеновских лучей, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, метод Сойера-Тауэра, спектроскопия комбинационного рассеяния. С целью подтверждения факта замещения ионов тантала ионами ниобия исследован сдвиг максимумов полос в спектрах КР. Для объяснения экспериментально наблюдаемой доли перовскитной фазы в SBTN предложен подход Ландау, допускающий возможное появление эффектов, связанных с нанозернистой структурой исследуемых пленок SBTN.

На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния тонких золь-гель слоев SBTN с долей ионов Ta, замещенных на ионы Nb x = 0,3, термообработанных при различных $T_{отж}$.

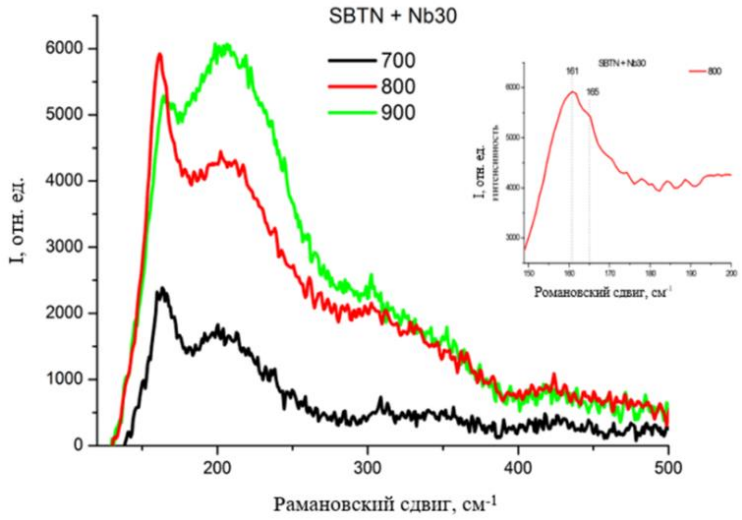


Рисунок 1. Спектры комбинационного рассеяния золь-гель слоев SBTN с долей ионов Nb x = 0,3, термообработанных при 700, 800 и 900 °С

Представленные на рисунке 1 результаты показывают, что полоса при 161 $см^{-1}$ связана с колебаниями решётки ионов Ta^{5+} вдоль направления с (режим ТО A_{1g}). При повышении температуры отжига $T_{отж}$ с 700 до 800 ºС полоса при 162 $см^{-1}$ сдвигается до 161 $см^{-1}$, одновременно с этим появляется плечо при 165 $см^{-1}$. При повышении температуры отжига от 800 до 900 °С плечо при 165 $см^{-1}$ исчезает, максимум полосы располагается вблизи 163 $см^{-1}$. Эти результаты, как и результаты рентгеноструктурного анализа, показывают, что пленки SBTN являются поликристаллическими.

На рис. 2 приведены спектры комбинационного рассеяния тонких золь-гель слоев SBTN, термообработанных при 700 °С, с различной долей ионов ниобия (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5).

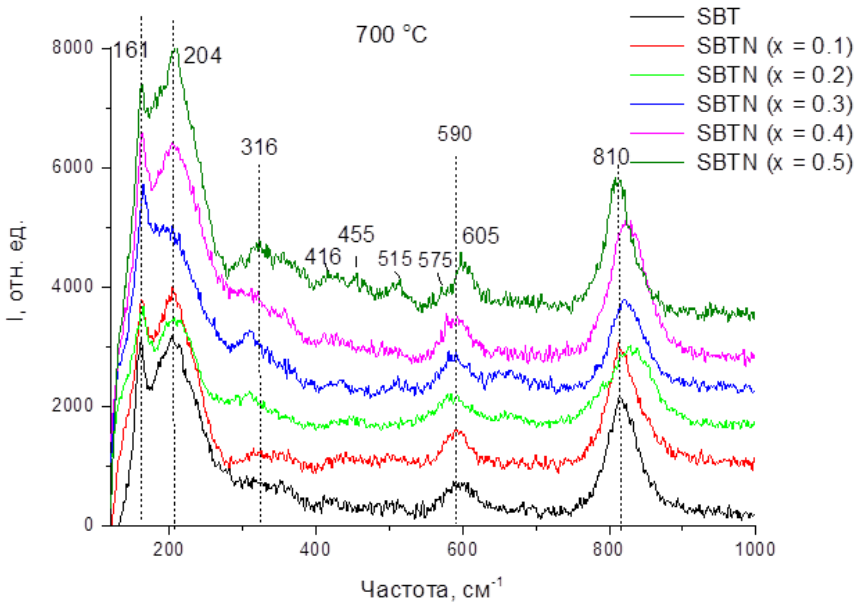


Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния пленок $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5), отожженных при 700 °C

В исследуемых золь-гель пленках SBTN в спектрах комбинационного рассеяния характерные полосы наблюдаются около 161, 204, 316, 590 и 810 $см^{-1}$ (рисунок 2). Сдвиг положения моды A_{1g} в сторону более высоких либо низких волновых чисел связан с изменением размера зерен, в рассматриваемом случае с ростом их размера. Поэтому, поскольку размер зерен в тонких пленках SBT увеличивается (наиболее быстрый их рост происходит в направлении плоскостей (00l)), это приводит к смещению моды A_{1g} в сторону более высоких волновых чисел, как показано на рисунке 1. Сдвиг положения максимума моды A_{1g} происходит вследствие замещения ионов Ta^{5+} ионами Nb^{5+}, имеющими меньшую массу (Ta^{5+}: ~181 а.е.м., 0,68 Å; Nb^{5+}: ~93 а.е.м., 0,66 Å). Пики при 600 и 810 $см^{-1}$ (рисунок 2) соответствуют внутренним колебаниям в октаэдре TaO_6. Однако ионы кислорода, вносящие своими колебаниями вклад в указанные две полосы, разные. Полоса колебаний при 600 $см^{-1}$ относится к колебаниям иона кислорода (O^{2-}), находящегося на вершине октаэдра TaO_6, в то время как полоса колебаний при 810 $см^{-1}$, с наибольшей долей вероятности может быть отнесена к колебаниям ионов кислорода (O_4, O_5) в октаэдре TaO_6. Соотношение интенсивностей пиков при 161 $см^{-1}$ и 208 $см^{-1}$ растет с увеличением доли ионов ниобия от x = 0,1 до x = 0,3.

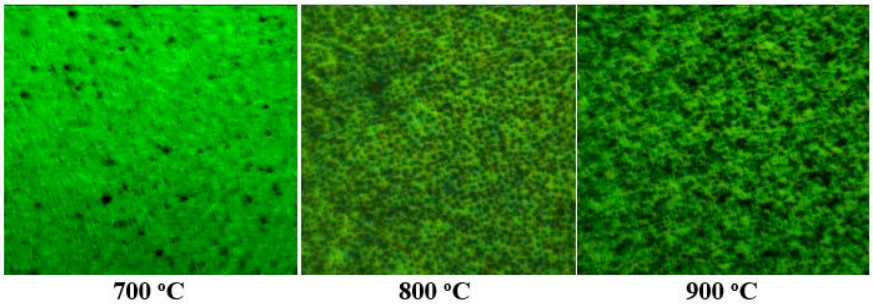


Рисунок 3. АСМ изображение поверхности тонких $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$ пленок с долей ионов ниобия *x* = 0,3

Как видно из рисунка 3, зернистость SBTN пленок растет с увеличением $T_{отж}$ от 700 до 800 °C и 900 °C. За счет увеличения температуры отжига происходит рост размеров зерен и уплотнение пленок.

Зависимости отношения интенсивностей полос, соответствующих колебаниям связей Nb-O-Nb/Ta-O-Ta, от концентрации Nb, для полосы с максимумами при ~ (810 - 830) $см^{-1}$, показаны на рисунке 4. Из рисунка видно, что динамика изменения соотношения Nb-O-Nb/Ta-O-Ta, полуширины полосы на ее полувысоте и положения пика центральной полосы при ~ (810 - 830) $см^{-1}$ одинакова. Также необходимо отметить, что повышение концентрации ионов Nb до x=0,5 приводит к значительному снижению интенсивности и сужению максимума при ~830 $см^{-1}$, который соответствует моде колебаний NbO_6.

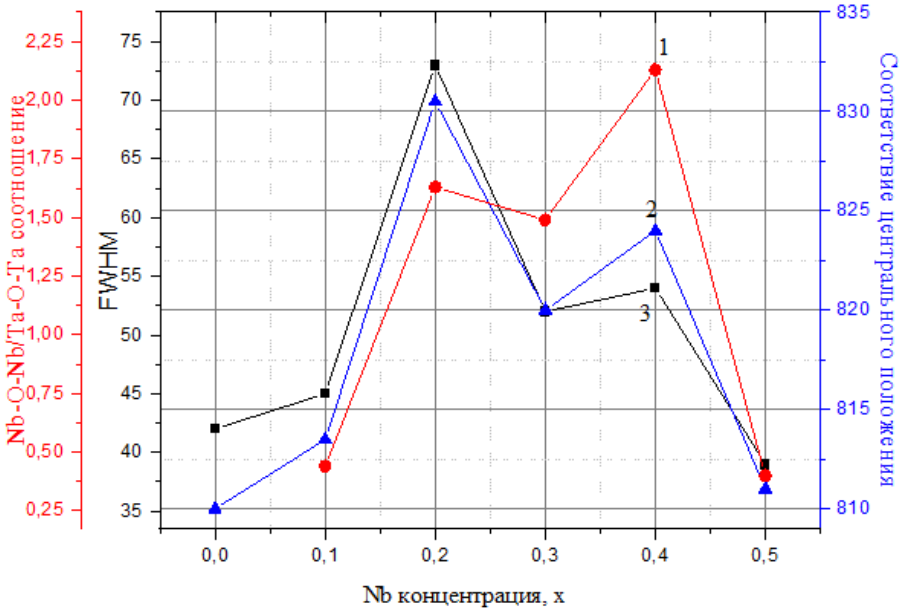


Рисунок 4 .Зависимости отношения интенсивностей полос Nb-O-Nb/Ta-O-Ta, (кривая 1), положения центра полосы (кривая 2) и их полуширин на полувысоте (кривая 3) в зависимости от концентрации Nb в пленках SBTN. Результаты получены для разложения полос с максимумами около (810-830) $см^{-1}$

Таким образом, замещение тантала на ниобий в SBT-структуре оказывает выраженное влияние на моды растяжения O-Ta-O путем смещения и разделения мод колебаний при (810 - 830) $см^{-1}$.

Заключение

Экспериментально показано наличие немонотонных изменений сдвига полос КР при 810 $см^{-1}$ и при (833-837) $см^{-1}$ от концентрации Nb, что обусловлено наклонным искажением октаэдров $(Ta,Nb)O_6$, происходящем при x = 0,2 – 0,5 и сопровождающимся снижением симметрии $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$ из-за различий в ионном радиусе и массе между Ta и Nb, приводящих к существенным изменениям кристаллической структуры и симметрии $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$ при x = 0,5.

Благодарность (финансирование)

Статья подготовлена при поддержке Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № Т23РНФ-147) и гранта Российского научного фонда (проект № 23-49-10014, https://rscf.ru/project/23-49-10014/).

Список использованных источников:

[1] A.N. Morozovska [и др.] Applied Nanoscience. 13 (2023) 7171-7185.
[2] E.A. Eliseev [и др.] Journal of Applied Physics. 119 (2016) 204104.

Металломатричный композит инструментального назначения на основе твердого сплава с добавкой наноструктурного импактного алмаза (тагамита)

В. Т. Сенють[1]*, П. А. Витязь[1], В. И. Жорник[1], В. П. Афанасьев[2], И. Е. Григорьев[3]

[1]*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. акад. Коптюга, 3, 630090 г. Новосибирск, Россия*
[3]*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13 А, 220006 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: *vsenyut@tut.by*

Аннотация

Представлены результаты исследований свойств металломатричного композита (ММК) инструментального назначения на основе твердого сплава ВК-8 и импактного алмаза (ИА). Методом термобарического спекания получен композит, содержащий 6,25-25 об. % ИА, характеризующийся в 30-50 раз более высокой износостойкостью по сравнению со спеченным твердым сплавом без алмазов. Введение в состав ММК добавки тагамита, содержащего в своем составе 4 % ИА, позволяет повысить абразивную способность ММК до 5 раз по сравнению с исходным композитом на основе твердого сплава.

Ключевые слова: импактный алмаз, тагамит, твердый сплав, спекание.

Введение

Современное производство предъявляет к инструментам и инструментальным материалам растущие требования по обеспечению работоспособности в условиях больших скоростей резания и динамических нагрузок, интенсивного теплового и химического взаимодействия с обрабатываемыми материалами. Необходима все более высокая производительность при соблюдении точности геометрии и размеров деталей, качества их рабочих поверхностей. Наиболее полно таким требованиям отвечают инструментальные материалы, содержащие алмаз и кубический нитрид бора [1].

Применение нового вида наноструктурированных алмазов – импактных алмазов (ИА) Попигайского месторождения (Россия) предполагает существенное повышение свойств алмазосодержащих материалов и инструментов, в первую очередь вследствие высокой абразивной способности ИА, превосходящей данный показатель для природных и синтетических технических алмазов в 1,5-2 раза [2, 3]. Исходная коренная порода тагамит, представляющая собой слабо раскристаллизованную матрицу на основе SiO_2 и Al_2O_3, и содержащая ИА (до 20 карат/т) [4], также вызывает интерес как абразивная добавка для инструментальных материалов.

Цель работы – разработка металломатричного композита (ММК) инструментального назначения на основе твердого сплава ВК-8 с добавлением ИА (тагамита) и изучение свойств полученного материала.

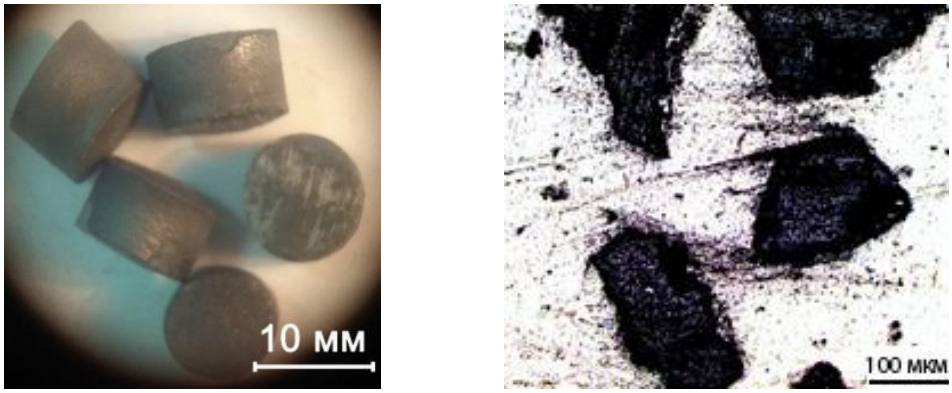
Экспериментальная часть

Для изготовления первой партии металломатричного композита (ММК) на основе твердого сплава использовали очищенный порошок ИА зернистостью 315/200 мкм, на который методом химико-термического осаждения наносили титановое покрытие. Исходные составы для 1-й партии ММК содержали ИА в количестве 6,25; 12,5 и 25 об.%. В шихту для 2-й партии ММК вводили тагамит фракции 0-0,1 мм в количестве 25 об.%, содержащий в

своем составе до 4 % импактого алмаза, а также оксиды кремния (61,7-63,3 %), алюминия (корунда) (14,2-15,4 %) и железа (8,2-9,2 %) [5].

Матричный композит спекали из порошка WC-Co с размером частиц менее 40 мкм, который получали путем размола в аттриторе спеченных изделий из твердого сплава ВК-8 (ГОСТ 3882-74) (т.н. «вторичный» твердый сплав). Для активации процесса спекания композита в реакционную шихту добавляли порошок меди ПМС-1 (ГОСТ 7885-86) в количестве 5 мас.%, а для повышения адгезии алмазных зерен к матрице в шихту вводили порошок карбонильного никеля ПНК в количестве 9 мас.% (ГОСТ 9722-97). Образцы в виде цилиндров высотой до 10 мм и диаметром 10 мм получали методом термобарического спекания на гидравлическом прессе ДО-138Б с усилием 6,3 МН при давлении 2,5 ГПа.

Измерение микротвердости полученных образцов методом Виккерса при нагрузке 200 г. показало, что в зависимости от температуры спекания, микротвердость материала с 25 об.% ИА находится в пределах 4,5-7,5 ГПа, что сравнимо с микротвердостью материала, не содержащего алмаз (5,5-6,5 ГПа). Уменьшение содержания ИА с 25 об.% до 12,5 об.% ведет к более существенному росту микротвердости композиционного материала до 12-15 ГПа, что связано как со снижением пористости образцов, так и с дисперсным упрочнением композита мелкими частицами ИА, образующимися при разрушении крупных алмазных зерен. Микротвердость ММК с добавкой тагамита находится в предалах 4,5-5 ГПа. На рисунке 1 показаны внешний вид и микроструктура ММК ВК-8 -12,5 об. % ИА.



а б

Рисунок 1. ММК твердый сплав ВК-8- 12 об.% ИА, полученный методом термобарического спекания: а – внешний вид образцов; б – микроструктура

По разработанной ранее методике [6] исследовали удельную производительность (или износостойкость) полученных композитов, которую определяли как величину отношения объема ($см^3$) абразивного шлифовального круга на основе SiC марки 63С 100 ГОСТ 2424-83, снятого образцом композита, к величине потери массы композита (мг). Результаты испытаний на износостойкость спеченных ММК приведены на рисунке 2.

В ходе испытаний было установлено, что композит на основе твердого сплава, не содержащий ИА (состав №1), характеризуется достаточно низкой удельной производительностью. Наиболее высокой абразивной способностью обладает композит с 12,5 об.% ИА, средняя удельная производительность которого до 50 раз превышает значения данного параметра для твердого сплава без алмазов. Увеличение содержания ИА до 25 об.% приводит к снижению удельной производительности материала в 1,4-1,7 раза. В этом случае в первые 15-20 с испытаний наблюдается интенсивный съем обрабатываемого материала, однако затем к середине цикла происходит ухудшение абразивных свойств ММК вследствие интенсивного выкрашивания алмазных зерен из матрицы и «засаливания» рабочей поверхности образцов.

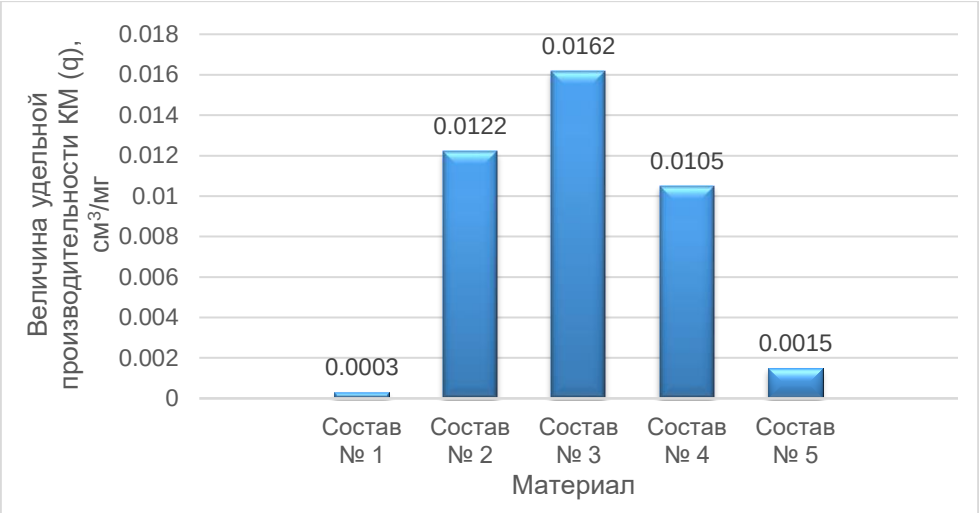


Рисунок 2. Результаты сравнительных испытаний образцов матричных композитов на удельную производительность: 1- композит без добавки ИА; 2- добавка 6,25 об. % ИА; 3- добавка 12,5 об. % ИА; 4- добавка 25 об. % ИА; 5-добавка 25 об. % тагамита

Снижение интенсивности съема для состава №2 по сравнению с составом №3 обусловлено, скорее всего, уменьшением количества режущих алмазных зерен в зоне контакта испытываемого образца с обрабатываемым материалом. Применение в составе ММК тагамита, содержащего до 4 % ИА, также позволяет повысить абразивную способность композита до 5 раз по сравнению с исходным твердым сплавом.

Заключение

Показано положительное влияние добавок ИА и тагамита в количестве 6,25-25 об.% на эксплуатационные характеристики металломатричного композита на основе спеченного переработанного твердого сплава ВК-8. Дальнейшие возможности повышения свойств ММК связаны с разработкой составов адгезионно-активных связок для улучшения алмазоудержания в матрице и оптимизацией дисперсности наполнителей и параметров спекания материала.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в рамках ГП «Наукоемкие технологии и техника», подпрограмма 2 «Освоение в производстве новых и высоких технологий», мероприятие 20.

Список использованных источников:

[1] Г. П. Богатырева [и др.] Инструменты из сверхтвердых материалов. Машиностроение (2014) 608.
[2] В.П. Афанасьев [и др.] Инноватика и экспертиза. 1 (2013) 8-15.
[3] V. Afanasiev [et al.] Proc. of 14th Int. Congress on Applied Mineralogy (ICAM-2019). Belgorod, V.G. Shukhov Belgorod State Tech. University (2019) 179-182.
[4] В.Л. Масайтис [и др.] Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы. ВСЕГЕИ (1998) 179.
[5] В.Т. Сенють [и др.] Актуальные вопросы машиноведения, 13 (2024) 262–266.
[6] В.Т. Сенють [и др.] Актуальные вопросы машиноведения, 11 (2022) 339–345.

Выявление дефектов тонких наноструктурированных слоев методом сканирующей зондовой электрометрии

А. К. Тявловский[1]*, А. Л. Жарин[1], О. К. Гусев[2], И. В. Гасенкова[2], Н. И. Мухуров[2], С. И. Спицкий[2]

[1] Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013 г. Минск, Республика Беларусь
[2] ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», пр. Независимости, 68-1, 220012 г. Минск, Республика Беларусь

* e-mail: *tyavlovsky@bntu.by*

Аннотация

Рассмотрено использование метода сканирующей зондовой электрометрии для бесконтактного неразрушающего выявления дефектов тонких наноструктурированных слоев пористого анодного оксида алюминия. Метод отличается высокой чувствительностью, что позволяет оперативно выявлять области скопления дефектов тонкого слоя даже при их низкой поверхностной плотности. При этом, в отличие от оптической микроскопии, зондовая электрометрия не обеспечивает визуализацию отдельных дефектов в этой области. В то же время, узкое поле зрения оптического микроскопа создает высокую вероятность пропуска редко расположенных дефектов, тогда как получаемая в результате сканирования карта распределения электрофизических свойств поверхности обеспечивает сплошной контроль поверхности образца.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, работа выхода электрона, дефект, зондовая электрометрия.

Введение

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) находит все более широкое применение в технике, являясь основой для формирования различных наноструктур, газовых и других химических сенсоров, различных мембран и др. Важнейшую роль в этом играет исключительно высокое отношение площади поверхности к объему ПАОА. Формирование ПАОА осуществляется электрохимическим анодным окислением (анодированием) алюминия, при этом на равномерность получаемой структуры в первую очередь влияет равномерность распределения электрофизических свойств поверхности подложки, которые обобщенно можно охарактеризовать таким параметром, как работа выхода электрона (РВЭ). Работы по созданию методов и средств визуализации (картирования) пространственного распределения РВЭ и электрического потенциала поверхности различных материалов на основе методов сканирующей зондовой электрометрии проводятся в НИЛ полупроводниковой техники БНТУ в течение вот уже более чем 15 лет. Применение этих методов для исследования тонких наноструктурированных слоев открывает путь для создания новых высокочувствительных методов неразрушающего контроля дефектов наноструктирированного ПАОА.

Экспериментальная часть

Использовавшиеся для исследований образцы наноструктурированного ПАОА были изготовлены в ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника». Тонкие наноструктурированные образцы ПАОА были получены в разных режимах: пористые слои, сформированные в потенциостатическом режиме с напряжением анодирования в диапазоне от 15 В до 40 В и при различном составе электролита (серная либо щавелевая кислота), и

фотонные кристаллы анодного оксида алюминия, сформированные периодическим изменением плотности электрического тока анодирования 0,4 мА/см^2 и 1,8 мА/см^2 также при различном составе электролита. Толщина слоев во всех случаях составляла порядка 30 мкм.

Визуализация (картирование) пространственного распределения РВЭ поверхности образцов осуществлялось с помощью лабораторного макета микропроцессорного измерительного преобразователя электростатических потенциалов с высоким пространственным разрешением для контроля микроструктуры сеточного полотна, разработанного и изготовленного в НИЛ полупроводниковой техники БНТУ. В основу работы измерительного преобразователя положен модифицированный метод Кельвина-Зисмана, предусматривающий сканирование поверхности образца вибрирующим емкостным зондом малой площади. Сканирование осуществляется без механического контакта с поверхностью. Обращенные друг к другу поверхности зонда и образца образуют две обкладки динамического конденсатора. При наличии условий для обмена зарядами между ними, обеспечиваемых в методе Кельвина-Зисмана работой внешней электрической цепи, в состоянии термодинамического равновесия между ними установится разность электрических потенциалов, называемая контактной разностью потенциалов (КРП). Эта разность обусловлена различием уровня Ферми поверхностей и численно равна

$$U_{CPD} = \frac{\varphi_P - \varphi_S}{e}, \quad (1)$$

где φ_P – РВЭ поверхности электрометрического зонда, φ_S – РВЭ участка поверхности образца под зондом, e – элементарный заряд (заряд электрона).

Из (1) следует, что зонд Кельвина-Зисмана фактически регистрирует не абсолютные, а относительные значения РВЭ исследуемой поверхности, отличающиеся от абсолютных на неизвестную величину φ_P. В то же время, с учетом того, что величина φ_P является константой для данного измерительного преобразователя, неоднородности пространственного распределения значений КРП при сканировании будут повторять неоднородности распределения РВЭ поверхности, что позволяет использовать их для неразрушающего выявления дефектов поверхности, обусловленных неравномерностью распределения ее электрофизических свойств [1].

Поскольку ПАОА обладает диэлектрическими свойствами, перехода носителей заряда из подложки в тонкий диэлектрический слой не происходит, и, таким образом, регистрируемые значения КРП относятся не к внешней поверхности ПАОА, а к границе раздела между анодным слоем и подложкой. В рамках гипотезы исследования предполагается, что, учитывая технологию формирования ПАОА, неоднородности электрофизических свойств границы раздела и определяют дефекты выращенного наноструктурированного слоя в целом [2].

Для дополнительной характеризации поверхности в процессе сканирования применялось интенсивное освещение поверхности под зондом оптическим излучением видимого диапазона («белым светом»). При наличии приповерхностного изгиба энергетических зон, характерного в основном для полупроводниковых структур, но также возможного на границе раздела материалов с различными элеткрофизическими свойствами, такое освещение приводит к спрямлению зон и проявляению внутреннего фотоэффекта, определяемого по изменению КРП поверхности на величину внутренней фотоЭДС.

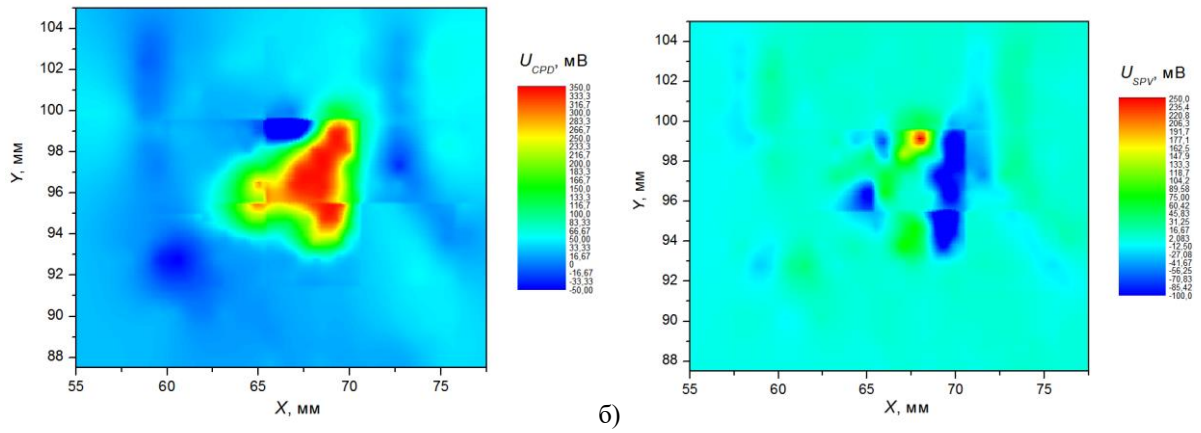
Участки поверхности с выявленной в процессе картирования неоднородностью электрофизических свойств дополнительно исследовались с помощью металлографического оптического микроскопа ЛабоМет-2 с переменным увеличением ×10, ×40 и ×100.

Результаты и обсуждение

В дополнение к исследованию тонких наноструктурированных слоев ПАОА было также выполнено картирование пространственного распределения КРП исходных подложек до формирования анодного слоя. Как и предполагалось, наибольшая неоднородность

распределения электрофизических свойств при этом наблюдалась в зоне пластических деформаций (наклепа) алюминиевых подложек, подвергнутых механической шлифовке и рихтовке [3]. Разрешающая способность полученной карты распределения электрофизических свойств позволила при этом выявить микродефекты, ассоциируемые с отдельными шероховатостями поверхности после шлифовки.

По результатам исследований карты распределения электрофизических свойств большинства образцов ПАОА, сформированных на бездефектных (не имеющих значимых остаточных пластических деформаций) подложках, продемонстрировали высокую равномерность распределения КРП, что указывает на отсутствие дефектов анодного слоя. Вто же время, в рамках настоящей работы представляет интерес анализ приведенного на рисунке 1 электропотенциального изображения поверхности образца ПАОА с дефектами, продемонстрировавшего выраженную неоднородность распределения электрофизических свойств.



а) б)

Рисунок 1. Визуализация пространственного распределения электрофизических свойств образца ПАОА с дефектной областью: а) Пространственное распределение КРП; б) Пространственное распределение поверхностной фотоЭДС

Видно, что распределение КРП на рисунке 1,а имеет высокую неравномерность. В целом диапазон значений КРП в пределах поверхности образца составляет от минус 196 мВ до 344 мВ, что более чем на десятичный порядок превышает диапазон значений КРП, наблюдавшийся для бездефектных слоев. Ненулевые значения поверхностной фотоЭДС на рисунке 1,б указывают на наличие значительного изгиба энергетических зон на границе раздела подложка - слой ПАОА, что также свидетельствует о концентрации дефектов в этих областях. Высокие отрицательные значения фотоЭДС вдоль края образца (до –100 мВ) следует отнести на счет влияния края как концентратора заряда и в целом места разрыва поверхности, а также формирования в этой области сигнала электрометрического зонда как комбинации сигналов от исследуемого образца и металлического столика, на котором размещен образец. Таким образом, данные значения фотоЭДС не указывают на наличие реальных дефектов поверхности. В то же время, компактный (практически точечный) участок с высоким положительным (250 мВ) значением поверхностной фотоЭДС вблизи верхнего края образца, для которого также характерны наиболее низкие (до минус 196 мВ) значения КРП, явно указывает на наличие в этом месте структурных нарушений поверхности.

Изучение выявленного участка с помощью оптического микроскопа (рисунок 2) подтвердило концентрацию в данной области дефектов пористости слоя ПАОА.

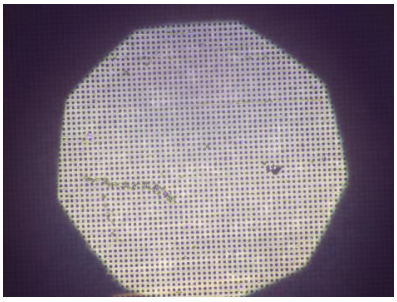
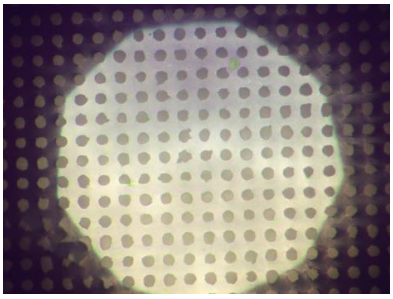
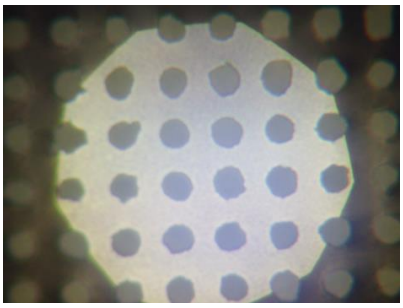
а)  б)  в) 

Рисунок 2. Микрофотография зоны дефектов пористости слоя ПАОА: увеличение: а) ×10, б) ×40, в) ×100

Можно видеть, что видимые дефекты занимают только незначительную часть области, характеризующейся на изображении рисунка 1 высокими отрицательными отклонениями значений КРП и положительными – поверхностной фотоЭДС, т.е. области с выраженной неоднородностью электрофизических свойств. Таким образом, высокая чуствительность средств зондовой электрометрии обеспечивает выявление потенциально дефектной области в целом, тогда как фактически дефекты могут проявляться только в части этой области. Также обращает на себя внимание тот факт, что при увеличении кратности увеличения до 40 и 100 крат (рисунки 2,б и 2,в) в условиях небольшой поверхностной плотности дефектов последние могут остаться не выявленными из-за низкой вероятности попадания в поле зрения микроскопа с высокой кратностью увеличения.

Заключение

Результаты исследований показали, что метод сканирующей зондовой электрометрии демонстрирует исключительно высокую чувствительность при выявлении дефектов тонких наноструктурированных слоев ПАОА, позволяя выявлять области скопления дефектов даже при их низкой поверхностной плотности, а сам метод является бесконтактным и полностью неразрушающим. Пространственного разрешения метода при этом недостаточно для выделения в этой области отдельных дефектов. Методы оптической микроскопии, напротив, при возможности подробного изучения дефекта с высоким увеличением характеризуются низкой вероятностью обнаружения дефекта из-за узости поля зрения микросокопа, охватывающего крайне малую долю поверхности образца. Поэтому для повышения производительности контроля дефектов тонких наноструктурированных слоев ПАОА целесообразно использовать сочетание этих двух методов контроля.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Т23МЭ-045.

Список использованных источников:

[1] A. Findlay [и др.] ECS JSSST 5 (2015) 3087-P3095.
[2] X. Hui [и др.] Langmuir 33 (2017) 2725-2733.
[3] А.И. Свистун [и др.] Приборостроение-2024: Материалы 17-й Международной научно-технической конференции (2024) 90-91.

Синтез и структура волокнистых алюмоиттриевых гранатов

Т. М. Ульянова[1]*, П. А. Витязь[2], Л. В. Овсеенко[1], Н. П. Крутько[1]

[1]*ИОНХ НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, 220072 г. Минск, Беларусь,*
[2] *Президиум НАН Беларуси, пр. Независимости, 66, 220072 г. Минск, Беларусь*

**e-mail:ulya@igic.bas-net.by*

Аннотация

Статья посвящена изучению процесса синтеза волокнистых реакционно-активных алюмоиттриевых соединений с использованием полимерного прекурсора, исследованию термохимических превращений и физико-химических свойств полученных гранатов.

Ключевые слова: целлюлозные волокна, алюмоиттриевые соединения, термохимические реакции, структура, свойства.

Введение

Соединения оксидов иттрия и алюминия со структурой граната востребованы в разных сферах приборо- и точного машиностроения. Монокристаллы гранатов служат в роли твердотельных лазеров, они применяются также в медицине (офтальмологии и хирургии), в косметологии для лазерной шлифовки и омолаживания кожи; в точных приборах и обрабатывающей промышленности, с добавкой РЗЭ в качестве люминофоров для освещения и др. Методы их получения от классического способа выращивания монокристаллов Чохральского до искрового плазменного спекания порошков характеризуются трудоемкостью, и не всегда удается получить монофазный продукт.

В бинарной системе Y_2O_3-Al_2O_3 при термообработке образуются следующие соединения: перовскит $YAlO_3$ орторомбической структуры, алюминат иттрия $Y_4Al_9O_{12}$ моноклинной сингонии и гранат $Y_3Al_5O_{12}$ кубической структуры, которая при высоких температурах переходит в тетрагональную фазу граната [1].

Для получения нанодисперсных порошков указанного состава применяют также химические методы осаждения из реагентов. Полученные порошки прессуют и спекают в плотную керамику, но проблема локальной неоднородности фазового состава и агломерирования активных порошков не позволяют добиться желаемого результата. При синтезе гранатов используют также органические вещества. Так, в работах [2, 3] в качестве горючего компонента вводили сахарозу, в другом случае реагентами служили тиокарбамид и гексаметилентетрамин, но эти технологии сложны для точного воспроизведения процесса.

С целью получения однофазных наноструктурированных продуктов мы выбрали в качестве прекурсора будущих соединений гидратцеллюлозные волокна и нетканый материал (типа фетра). Выбор гидратцеллюлозы обоснован тем, что она является линейным полимером со сложной архитектурой: ее макромолекула включает $(3\text{-}36)\cdot10^3$ элементарных звеньев, соединенных глюкозидной связью в цепевидные молекулы, и содержит три свободных гидроксильных группы у 2-го, 3-го и 6-го атомов углерода (рис.1). В целом структура целлюлозы представляет собой сложную систему из микрофибрилл, микрокапилляров и пор с огромной внутренней поверхностью, что способствует ее набуханию в водных и органических средах [4]. При контакте целлюлозных волокон с водными растворами солей, последние проникают сначала в каналы, поры и в рыхлые неупорядоченные участки микрофибрилл, а затем - в кристаллиты полисахарида. Указанное строение и свойства целлюлозного полимера позволяют вводить растворы различных солей металлов, и в дальнейшем после удаления воды, газов и органической компоненты получать

неорганические волокна, повторяющие макроструктуру исходного полимера. Синтезированные оксидные волокна состоят из наночастиц образовавшихся оксидов, перемычек, пор и каналов, что позволяет беспрепятственно взаимодействовать оксидам друг с другом [5].

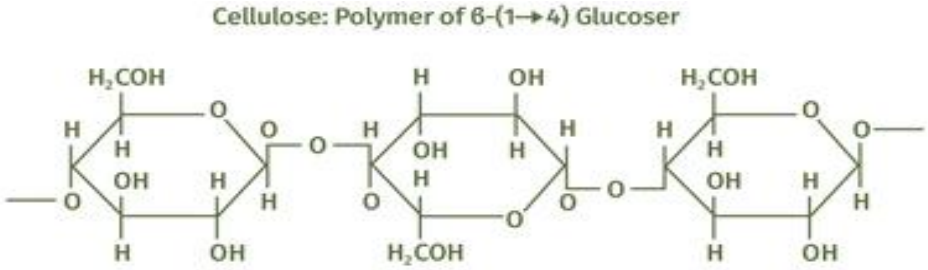


Рисунок 1. Структурная формула фрагмента цепи целлюлозы

Экспериментальная часть

Обезжиренные и отмытые в дистиллированной воде целлюлозные волокна пропитывали в растворах хлористых солей иттрия и алюминия при комнатной температуре в течение 5-7 ч. Растворы солей приготавливали на бидистиллированной воде в соотношении (в пересчете MeO) Y_2O_3: Al_2O_3 - 3:5, 2:3, 5:3. Затем волокна отжимали, сушили и термообрабатывали по специальному изотермическому режиму в диапазоне температур 400 – 1600°С с интервалом 100°С (рис. 2).

Исследование термохимического процесса взаимодействия солей в полимерной матрице выполняли в окислительной атмосфере с помощью дериватографа - синхронного термического анализатора STA-409 PC/PG фирмы NETZSCH в диапазоне температур 20-1000°С. Рентгенофазовый и структурный анализ выполняли на дифрактометре Advance-8, запись рентгенограмм проводилась в интервале углов 2θ от 5 до 70^0, излучение CuK_α (λ=1,54 Å). Размер наночастиц порошков оксидов рассчитывали по рентгеновским данным методом ОКР и определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JSM – 200A при ускоряющем напряжении 200 kV с увеличением x70000, а также сканирующего электронного микроскопа JSM-35 (JEOL) при увеличении 10000 – 15000. Физико-химические свойства определяли по стандартным методикам, а удельную поверхность волокнистых оксидов оценивали по методу БЕТ на адсорбционной вакуумной установке ASAP-2000.



Рисунок 2 Исходные целлюлозные волокна -1, оксидные волокна- 2, наноструктура моноволокна граната -3: 5 (х 70000)

Результаты и обсуждение

В процесс нагревания солесодержащих волокон протекал ряд параллельных реакций. При температуре 100-200°С удалялась кристаллизационная вода у адсорбированных солей, при этом образовывались оксихлориды и гидроксихлориды алюминия и иттрия. При температуре выше 320-350 °С целлюлоза подвергалась термолизу, разлагаясь на углеводородные соединения, образуя пары, аэрозоли и газы. В области температур 450-500°С происходили конденсационные процессы с образованием новых органических

веществ, но за счет их окисления воздухом органические компоненты сгорали, выделяя тепло. Это в свою очередь инициировало распад оксихлоридов иттрия и алюминия с образованием нанозерен оксидов металлов, обладающих высокой реакционной способностью. Они взаимодействовали друг с другом, образуя в зависимости от состава различные алюмоиттриевые соединения. Согласно данным термического анализа к 600-620°С в образцах трех составов химические реакции, сопровождавшиеся потерей массы, завершались.

Исследование кристаллической структуры образовавшихся при температуре 600-700°С неорганических волокон всех трех составов показало, что их фазовый состав характеризовался рентгеноаморфным состоянием. Кристаллизация твердых продуктов происходила выше 750 ^{0}С. Причем, фазовый состав оксидных волокон, термообработанных при 800-900^{0}С, был различным. При соотношении Y_2O_3:Al_2O_3 - 3:5 формировалась основная фаза граната $Y_3Al_5O_{12}$ кубической структуры и дополнительная фаза алюмината иттрия $Y_4A_{12}O_9$ моноклинной структуры. При соотношении оксидов 2:3 основной фазой был также гранат ($Y_3Al_5O_{12}$), а соединение $Y_4A_{12}O_9$ присутствовало в виде небольшой примеси. У волокон с избытком оксида иттрия 5:3 при нагревании до 800-900^{0}С происходила кристаллизация только одного соединения – моноалюмината иттрия $Y_4A_{12}O_9$.

С повышением температуры термообработки волокон трех составов в области 1000-1200^{0}С происходила частичная деградация моноклинного алюмината иттрия - $Y_4A_{12}O_9$ с образованием граната и оксида иттрия. Выше 1300^{0}С свободный оксид иттрия вновь взаимодействовал с основной фазой граната и образовывал твердый раствор. В области температур 1400-1600^{0}С у составов 3:5 и 2:3 была зафиксирована структура граната кубической сингонии, и при 1600°С наблюдалось ее частичное превращение в высокотемпературную тетрагональную фазу (рис. 3). Состав с избытком оксида иттрия 5:3 в процессе нагревания при 1300-1600°С сохранил моноклинную структуру $Y_4A_{12}O_9$.

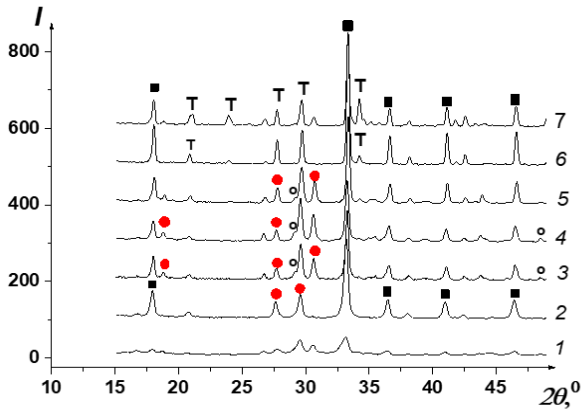


Рисунок 3. Рентгенограммы бикомпонентных волокон Y_2O_3-Al_2O_3 с соотношением компонентов 3 : 5, отожженных при температурах: *1* – 800; *2* – 900; *3*-1000; *4* – 1300; *5* – 1400; *6* – 1500 °С; 7- 1600 °С;
обозначения:
○ – Y_2O_3; ● – $Al_2Y_4O_9$; ■ - $Al_5Y_3O_{12}$ куб. фаза граната;
Т– тетраг. фаза граната

С повышением температуры нагревания волокнистых гранатов изменялись размеры частиц нанозерен и морфология поверхности волокон. В начале кристаллизации (800-900°С) размеры частиц у граната составляли 15-18 нм, а у моноклинного алюмината иттрия 20-25 нм. С повышением температуры до 1200°С их размер плавно возрастал до 40-45 нм и 55-60 нм, а выше 1500°С частицы граната сливались друг с другом, образуя агломераты порядка 1 мкм (рис. 4).

Изменения кристаллической и микроструктуры вызывало соответственно и вариацию физико-химических свойств волокнистых гранатовых материалов. Пикнометрическая плотность волокнистых порошков трех составов увеличивалась с ростом температуры от 500 до 1000°С от 2,7-3,0 до 4,47-4,85 г/см^3 . Что обусловлено кристаллизацией основного продукта и установлением финишного химического и фазового состава. У образцов с соотношением оксидов 5:3 она была выше из-за избыточного количества оксида иттрия. Насыпная плотность

почти не изменялась в диапазоне температур 800-1100ºС, ее значения увеличились после отжига при температуре 1200ºС и резко возрастали при температуре отжига 1500-1600ºС в связи с процессами спекания. Состав 2:3 менее других реагировал на температурное воздействие, а состав 5:3 изменялся заметно, в области температур 1100 - 1600ºС его насыпная плотность возрастала в 1,5-2 раза.

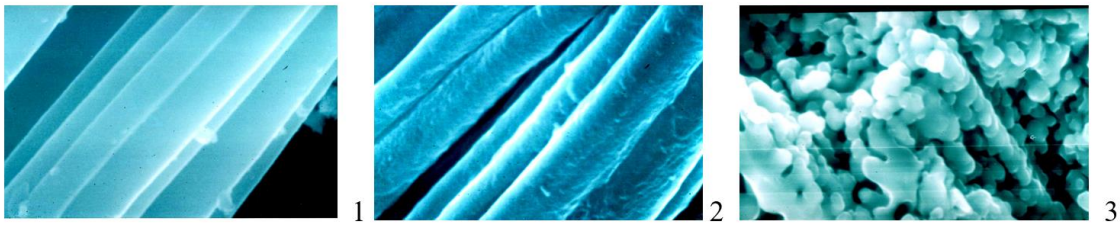


Рисунок 4. Морфология поверхности волокон граната (Y_2O_3 :Al_2O_3 - 3:5) после термообработки при температуре: 1-700, 2-900, 3-1600ºС ; x15000

Максимальная удельная поверхность у оксидных волокон состава 3:5 и 2:3, отожженных в области температур 600-1000 ºС, была порядка 70-75 $м^2/г$, она уменьшалась с ростом температуры в связи с зарастанием микро- и мезопор (2-20 нм) и образованием пор микронных размеров. Состав 5:3 изначально имел невысокую удельную поверхность около 30-35 $м^2/г$, что обусловлено его фазовым составом - алюминатом иттрия моноклинной структуры и более крупными частицами оксидов (рис. 5).

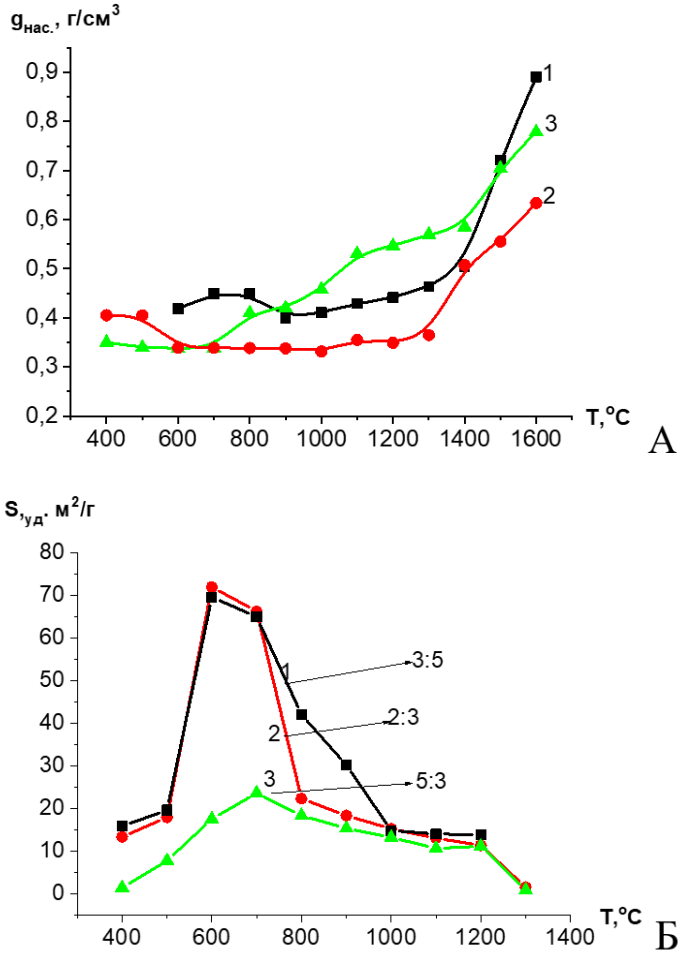


Рисунок 5. Изменения насыпной плотности А и удельной поверхности Б волокнистых гранатов составов Y_2O_3:Al_2O_3: 1- 3:5, 2- 2:3, 3- 5:3 от температуры термообработки

В целом, измельченные в порошки волокна трех составов показали свою хорошую технологичность при формовании заготовок, прессовании и отжиге при температуре 1600 ºС.

Образцы керамики были формоустойчивы, отжигались без растрескивания, сохраняли свой химический и фазовый состав при высоких температурах без деградации. Материалы могут использоваться в волокнистой и порошковой форме, легко, размалываются, активно пропитываются различными жидкостями и полимерами. На их поверхность можно напылять металлические и оксидные покрытия, их можно использовать как тугоплавкие пористые материалы, а также формировать композиционную керамику различного назначения.

Заключение

Разработана методика синтеза волокнистых Y_2O_3-Al_2O_3 огнеупорных материалов с различным соотношением оксидов. Показано, что при использовании в качестве прекурсора целлюлозной матрицы, насыщенной солями иттрия и алюминия, и определенного технологического режима тепловой обработки, можно получать гранаты и/или алюминаты иттрия волокнистой текстуры или порошки с нанокристаллической структурой с различным соотношением компонентов. Установлено, что в диапазоне температур 700-800 °С в волокнах в качестве основных продуктов образуются нанокристаллические соединения состава: $Y_3Al_5O_{12}$ кубической структуры - гранат и алюминат иттрия $Y_4Al_2O_9$ моноклинной структуры. С ростом температуры до 1400 ºС продукты становятся монофазными: со структурой граната у составов Y_2O_3-Al_2O_3 - 3:5 и 2: 3, и алюмината иттрия $Al_2Y_4O_9$ у состава 5:3. Установлена корреляционная температурная зависимость физико-химических свойств и структуры соединений. Проведенное исследование позволяет целенаправленно регулировать процесс синтеза гранатовых наноструктурных порошков и волокон и получать реакционно-активные материалы Y_2O_3-Al_2O_3 с определенным химическим составом и свойствами.

Благодарность. Работа выполнялась в рамках проекта ФФИ РБ № Х04Р151.

Список использованных источников:

[1] А. А. Бойко. Композиционные материалы, получаемые с применением золь-гель метода. Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого (2023) 185.
[2] О.В. Давыдова [и др.] Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого 2 (2016) 45-52.
[3] А.А. Беляков. Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного функционального назначения: учеб. Пособие. СПб.: Гос. технол. ин-т (2006) 102.
[4] Н.И. Кленкова. Структура и реакционная способность целлюлозы. Наука (1976) 368.
[5] Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Л.В. Титова. Сб. научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах». Издательский центр БГУ (2011) 67-72.

Получение высокоплотной оптической керамики на основе оксидов РЗЭ

В. С. Урбанович[1]*, Е. Н. Подденежный[2], В. Д. Живулько[1], В. С. Нисс[3], С. В. Григорьев[3], Д. В. Жигулин[4], Т. Д. Маликина[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь
[2]Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, пр. Октября, 48, 246746 г. Гомель, Беларусь
[3]Государственное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ "Политехник", ул. Сурганова, 37/1, 220013 г. Минск, Беларусь
[4]ГЦ «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ» - Управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца, 121 А, 220108 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *urban@physics.by*

Аннотация

Исследована плотность, микроструктура, фазовый состав и прозрачность керамики на основе оксидов эрбия и иттербия в диапазоне длин волн 400 - 850 нм в зависимости от режима спекания при давлении 7 ГПа. Установлено, что процесс спекания сопровождается ростом зерна, более интенсивным в образцах из более дисперсного порошка оксида эрбия. Показано, что при низкой температуре спекания из микропорошка Yb_2O_3 формируется плотная микроструктура керамики, близкая к нанокристаллической, с размером зерна 90 - 200 нм. Это способствует более высокой прозрачности до 72 % в ИК-диапазоне на длине волны 830 нм.

Ключевые слова: оксиды РЗЭ, высокое давление, микроструктура, фазовый состав, спектры пропускания.

Введение

В последние годы значительно повысился интерес к получению оптической керамики на основе оксидов различных элементов взамен более дорогих монокристаллов. Она имеет ряд преимуществ: экономичность способа получения, лучшие механические свойства, сокращение времени получения, возможность контроля формы и организации крупносерийного производства. Необходимыми требованиями к получению оптической керамики являются высокая плотность, отсутствие второй фазы на границах зерен или пор, малый размер зерна по сравнению с длиной волны видимого света, изотропная кристаллическая решетка. В настоящее время тугоплавкие полуторные оксиды РЗЭ с изотропной кубической решеткой являются перспективными соединениями для получения оптических керамических материалов различного назначения [1–4]. Ранее было показано, что спекание под высоким давлением порошков различных тугоплавких соединений позволяет без введения активирующих добавок получать высокоплотный керамический материал с мелкозернистой структурой при более низких температурах [5, 6].

Имеются сведения о фазовых переходах в таких материалах непосредственно под высоким давлением [7–9] и после термобарической обработки при сверхвысоких давлениях [10, 11]. Однако информация о структурообразовании и свойствах керамики на основе указанных оксидов, спеченной в условиях высоких давлений, практически отсутствует.

Цель работы: исследование возможности получения прозрачной керамики на основе оксидов эрбия и иттербия спеканием под высоким давлением и изучение ее микроструктуры и свойств.

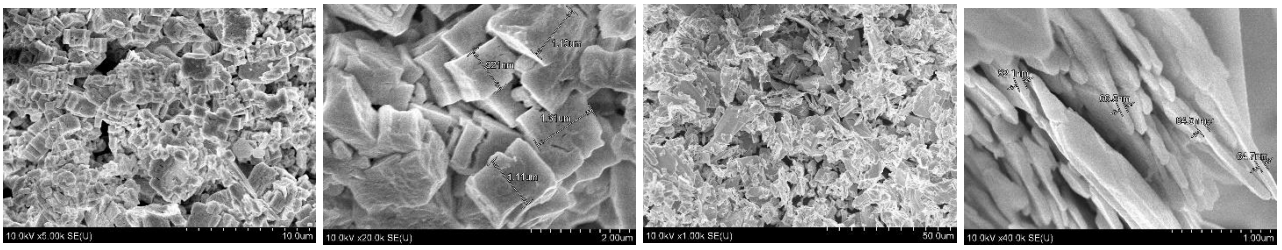
Экспериментальная часть

В качестве исходных использовали порошки оксидов эрбия и иттербия чистотой 99,5% (ТУ48-4-199-72, СССР) и 99,92% (ТУ48-4-198-72, СССР) соответственно. Порошки подвергали предварительному отжигу в муфельной печи марки SNOL 6,7/1300 при температуре 1000 °С в течение 2 ч. Заготовки диаметром 6,3 мм и высотой 4,3 мм прессовали в стальной пресс-форме при давлении 500 МПа. Спекание заготовок осуществляли при давлении 7 ГПа и мощности тока нагрева 0,6–1,0 кВт в аппарате высокого давления «елочка» [12]. Использовали прессовую установку ДО137А усилием 5 МН, оснащенную автоматизированной системой контроля режимов спекания КС-5 [13].

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в CCl_4. Для исследования фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с Cu-Kα излучением. Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 «Hitachi» (Япония). Измерение спектров оптического пропускания проводилось на монохроматоре МДР-23У. В качестве детектора излучения использовался фотоэлектронный умножитель типа R91100 (фирма «Hamamatsu», Япония) со спектральной областью чувствительности 200 – 850 нм. Источником света являлась вольфрамовая лампа накаливания мощностью 170 Вт (КМЦ-17, Россия). Сигнал с фотоприёмника поступал на предварительный усилитель, а затем на узкополосный усилитель Unipan 232B. Регистрация электрических сигналов проводилась на частоте ~ 20 Гц с последующим преобразованием основного и опорного сигналов в постоянное напряжение методом фазового детектирования.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии частиц исходных порошков Er_2O_3 и Yb_2O_3 при различном увеличении. Частицы порошка Er_2O_3 представляют собой совокупность остроугольных блоков преимущественно в форме параллелепипеда размером от 920 нм до 1300 нм. Частицы порошка Yb_2O_3 имеют игольчато-пластинчатую форму с размерами пластин 7,5-15 мкм и толщиной ~ 65-85 нм.



а б в г

Рисунок 1. Морфология частиц исходных порошков Er_2O_3 (а, б) и Yb_2O_3 (в, г) при различном увеличении: а – х5 000; б – х20 000; в – х1 000; г – х40 000

Установлено, что характер изменения плотности с увеличением температуры спекания образцов оксидов Er_2O_3 и Yb_2O_3 немонотонный. Для оксида Er_2O_3 максимальное значение плотности 9,2 г/см^3 достигается при мощности тока нагрева W=0,8 кВт, а для Yb_2O_3 – 9,8 г/см^3 при W=0,9 кВт, что связано с уплотнением порошка, фазовым превращением исходной кубической фазы в моноклинную и процессами рекристаллизации.

Электронные микрофотографии сколов спеченных образцов представлены на рис. 2 и 3. Видно, что с увеличением мощности тока нагрева *W* в процессе спекания образцов оксида эрбия происходит интенсивный рост зерна. При мощности тока нагрева 0,6 кВт размер зерна составляет еще 310-1740 нм (рис. 2 а, б), а уже при 0,8 кВт и 1,0 кВт его величина достигает соответственно 10-54 мкм (рис. 2 в, г) и 20-72 мкм (рис. 2 д, е).

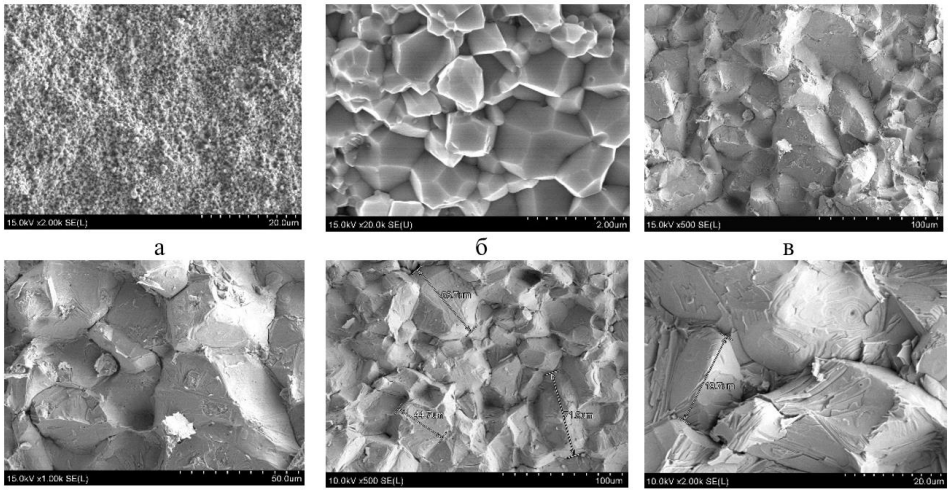


Рисунок 2. Микрофрактограммы образцов Er_2O_3, спеченных при мощности тока нагрева 0,6 кВт (а, б); 0,8 кВт (в, г); 1,0 кВт (д, е) при различном увеличении: а, е – х2 000; б – х20 000; в, д – х500; г – х1 000

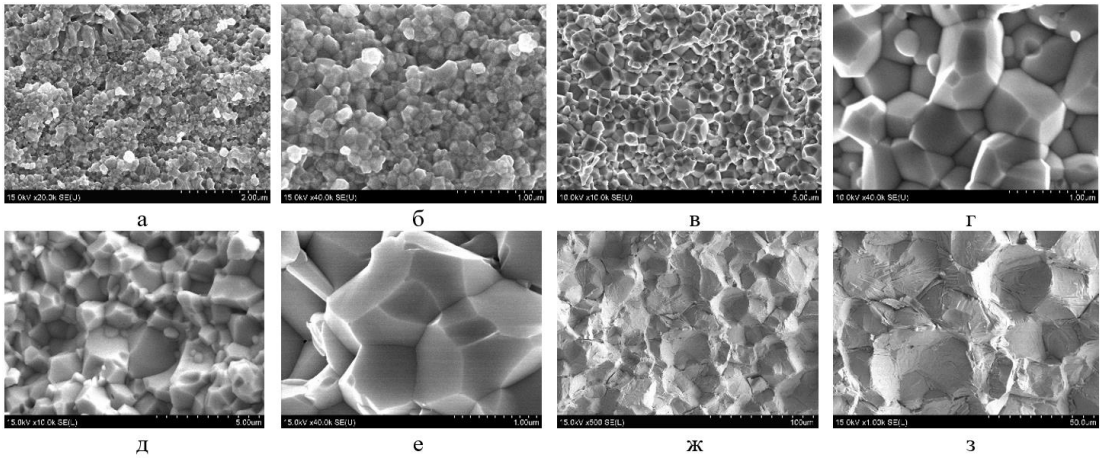


Рисунок 3. Микрофрактограммы образцов Yb_2O_3, спеченных при мощности тока нагрева 0,6 кВт (а, б); 0,7 кВт (в, г); 0,8 кВт (д, е); 1,0 кВт (ж, з) при различном увеличении: а – х20 000; б, г, е – х40 000; в, д, – х10 000; ж – х500; з – х1 000

Для Yb_2O_3 ситуация иная. При мощности тока нагрева образцов 0,6 кВт в основном формируется микроструктура, близкая к нанокристаллической с размерами зерен 90-230 нм (рис. 3 а, б), что значительно меньше, чем размер частиц исходного порошка (рис.1 в, г). При повышении мощности *W* до 0,8 и 0,9 кВт максимальный размер зерна возрастает соответственно до значений 2,5 и 33 мкм и далее до 52 мкм при *W*=1,0 кВт. Таким образом, для образцов оксида иттербия характерен менее активный рост зерна с увеличением температуры спекания, чем для оксида эрбия. Анализ микрофотографий изломов на рис. 2 и 3 свидетельствует об интеркристаллитном характере разрушения образцов оксидов эрбия и иттербия, спеченных при низкой мощности тока нагрева (0,6 кВт), и транскристаллитном при ее высоких значениях (1 кВт).

Рентгеновский анализ показал, что исходные порошки Er_2O_3 и Yb_2O_3 однофазные, содержат только кубическую модификацию. В процессе спекания часть ее переходит в моноклинную, которая сохраняется в полученных образцах. Спеченные образцы оксида иттербия содержат незначительное количество Yb_3O_4 и YbO. На рис. 4. представлены спектры пропускания керамических образцов в диапазоне длин волн 400–850 нм.

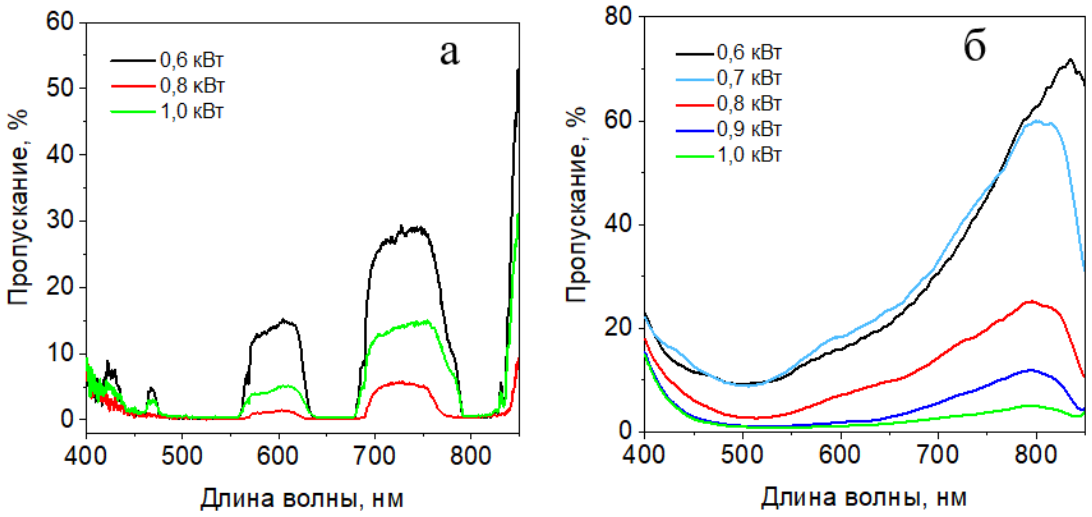


Рисунок 4. Спектры пропускания спеченных образцов Er_2O_3 (а) и Yb_2O_3 (б)

Заключение. Показана возможность получения высокоплотных оптически прозрачных керамических образцов спеканием микропорошков оксидов Er_2O_3 и Yb_2O_3 при высоком давлении 7 ГПа. Изучено влияние мощности тока нагрева (температуры спекания) в интервале 0,6-1,0 кВт на плотность полученных образцов, их микроструктуру, фазовый состав и прозрачность в диапазоне длин волн 400-850 нм. Установлено, что процесс спекания сопровождается частичным превращением кубической модификации оксида исходного порошка в моноклинную и ростом зерна, более интенсивным в образцах оксида эрбия. Установлено, что характер разрушения спеченных образцов оксидов с увеличением температуры спекания изменяется от интеркристаллитного до транскристаллитного. При спекании микропорошка Yb_2O_3 с размером частиц 7,5-15 мкм при низкой температуре (*W* = 0,6 кВт) формируется плотная микроструктура, близкая к нанокристаллической, с размером зерна 90-200 нм, что способствует более высокой прозрачности в ИК-диапазоне длин волн. Для образцов Er_2O_3 характерен прерывистый спектр пропускания, а для Yb_2O_3 непрерывный. Максимальные значения пропускания спеченных образцов составляют 29% при длине волны 750 нм, 52 % при 849 нм для Er_2O_3 и 72% при 830 нм для Yb_2O_3.

Благодарность (финансирование). Исследования проведены в рамках выполнения задания 2.8 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы технологии» на 2021-2025 гг.

Список использованных источников:

[1] D. Yin [и др.] Journal of the American Ceramic Society 102 (5) (2019) 2587–2592.
[2] Y. L. Kopylov [и др.] Optical Materials 35 (4) (2013) 812–816.
[3] S. Balabanov [и др.] Optical Materials 101 (2020) 109732.
[4] L.Wang [и др.] Journal of the European Ceramic Society 40 (4) (2020) 1767–1772.
[5] R. Fedyk. Optical Materials 29 (2007) 1252–1257.
[6] A. N. Kiryakov [и др.] Journal of the European Ceramic Society 43 (2023) 1671–1682.
[7] Q. Guo [и др.] Inorg. Chem. 46 (2007) 6164−6169.
[8] P. Ch. Sahu [и др.] Journal of Physics: Conference Series 377 (2012) 012015.
[9] F. J. Manjón [и др.] Crystals 9 (2019) 630.
[10] H. R. Hoekstra [и др.] Science 14 (1964) 1163–1164.
[11] H. R. Hoekstra. Inorg. Chem. 5 (5) (1966) 754–757.
[12] А. М. Мазуренко Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. Наука (1978) 144–147.
[13] V. S. Urbanovich [и др.] Powder Metallurgy and Metal Ceramics 1/2 (2003) 19–23.

Керамические наноструктурированные материалы на основе интерметаллических композитов

В. С. Урбанович[1]*, С. В. Леончик[1], B. Matovic[2], V. Maksimovic[2], I. Svijovic-Alagic[2], Д. В. Жигулин[3], Т. Д. Маликина[1], Е. Н. Шлома[1], Е. О. Лавыш[1]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072, Минск, Беларусь
[2]Center of Excellence "CEXTREME LAB", Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Mike Petrovica Alasa, 12-14, 11351 Belgrade, Serbia
[3]ГЦ «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ» - Управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» 220108, Минск, ул. И.П.Казинца, д. 121 А

* e-mail: *urban@physics.by*

Аннотация

На основе TiAl и TiB_2 разработан высокотвердый композит, обладающий твердостью 22,4 ГПа и модулем Юнга 308 ГПа.

Ключевые слова: интерметаллические композиты, наноиндентирование, модуль Юнга, нанотвердость, алюминид титана, диборид титана

Введение

Современное промышленное производство требует инновационных материалов с улучшенными характеристиками и высокой устойчивостью к долговременным повреждениям и отказам в суровых условиях эксплуатации. Интерметаллические композиты системы Ti–Al–B могут обеспечить решение проблем, поскольку эти материалы характеризуются улучшенными свойствами в суровых средах, обусловленными высокотемпературными свойствами алюминидов титана и улучшенными механическими и трибологическими характеристиками керамики.

Интерметаллический сплав TiAl, как новый легкий высокотемпературный конструкционный материал, нашел применение в аэрокосмической и авиационной промышленности из-за его низкой плотности, высокой механической прочности и модуля упругости при повышенных температурах [1–3]. Фаза TiB_2, благодаря своей превосходной высокотемпературной твердости, хорошей термодинамической совместимости и химической стабильности со сплавом TiAl, является перспективным армирующим материалом для сплава TiAl [2]. Спекание под высоким давлением является одним из эффективных методов получения плотной наноструктурированной керамики на основе тугоплавких и интерметаллических соединений, поскольку позволяет без использования активирующих добавок получать материалы с новыми улучшенными свойствами [4, 5].

Целью работы являлось исследование возможности получения наноструктурированной керамики на основе интерметаллида титана, изучение ее микроструктуры и свойств.

Экспериментальная часть

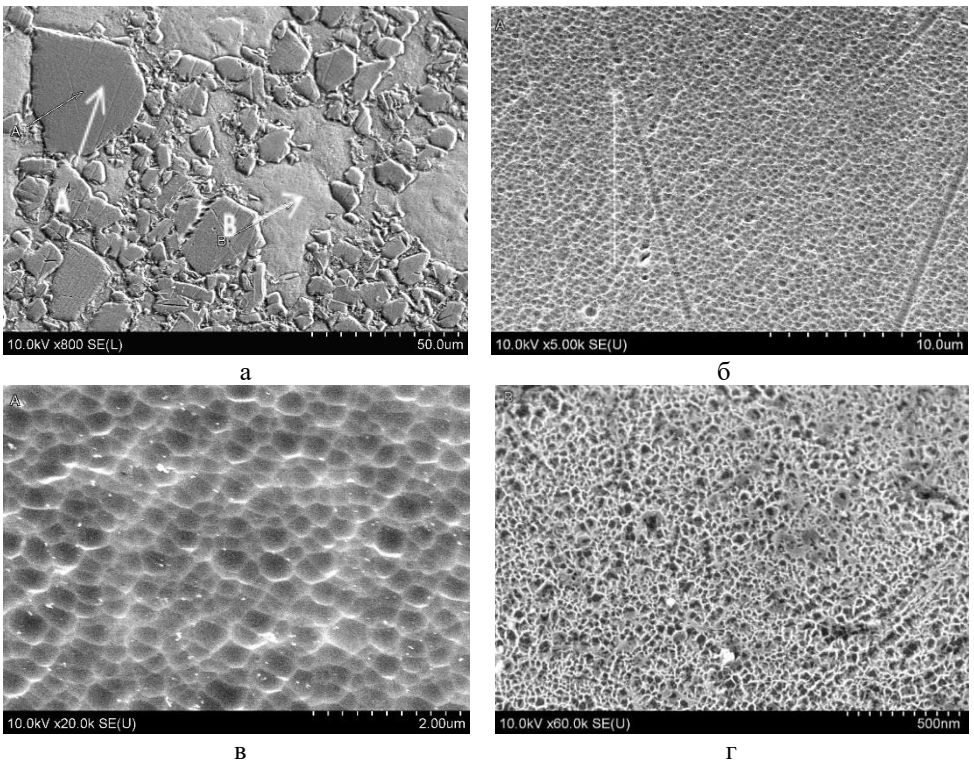
В качестве исходных служили порошок TiAl с частицами в виде чешуек толщиной 40–130 нм и порошковая смесь TiAl+TiB_2, с монокристаллическими частицами диборида титана размером до 30 мкм, имеющими нанослоистую структуру с толщиной слоев около 30 нм. В работе представлены результаты исследования спекаемости порошка TiAl и композита TiAl+TiB_2 при давлении 4 ГПа и температурах 1000–1400 °С. Фазовый состав и микроструктура композита исследованы с использованием рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской

спектроскопии (EDX) и метода дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Для оценки механических свойств композитов использовали наноиндентирование.

Результаты и обсуждение

Установлен монотонный характер зависимости плотности TiAl и композита TiAl+TiB_2 от температуры пекания с максимальными значениями соответственно 3,88 и 4,17 г/см^3 при температуре 1400 °С. Установлено, что процесс спекания композита сопровождается взаимодействием компонентов исходной шихты с образованием α-Ti, β-Ti фаз, $TiAl_3$.

Микроструктура композита после травления поверхности шлифов серной кислотой показана на рис. 1 и 2.



а б в г

Рисунок 1. Микроструктура образца композита TiAl+TiB_2, спеченного при давлении 4 ГПа и температуре 1400 °С (а), состоящая из монокристаллических включений TiB_2 – А (б, в) и наноструктурированной матричной фазы В на основе $TiAl_3$ (г)

Как следует из рис. 1 композит имеет гетерогенную структуру, состоящую из хаотически расположенных крупных монокристаллических темных включений А диборида титана размерами до 50 мкм в светлой матричной фазе В на основе алюминида титана. Данные по дифракции обратноотраженных электронов (рис. 2) свидетельствуют о монокристалличности включений TiB_2 и их различной кристаллографической ориентации относительно плоскости шлифа. Они имеют бугристый рельеф с размерами около 250 нм (рис. 1, б, в). Матричная фаза имеет нанодисперсную гетерогенную ячеистую структуру с размером ячеек около 50 нм (рис. 1, г), в составе которой, по данным рентгенофазового анализа, кроме TiAl, присутствуют α-Ti, β-Ti фазы, $TiAl_3$.

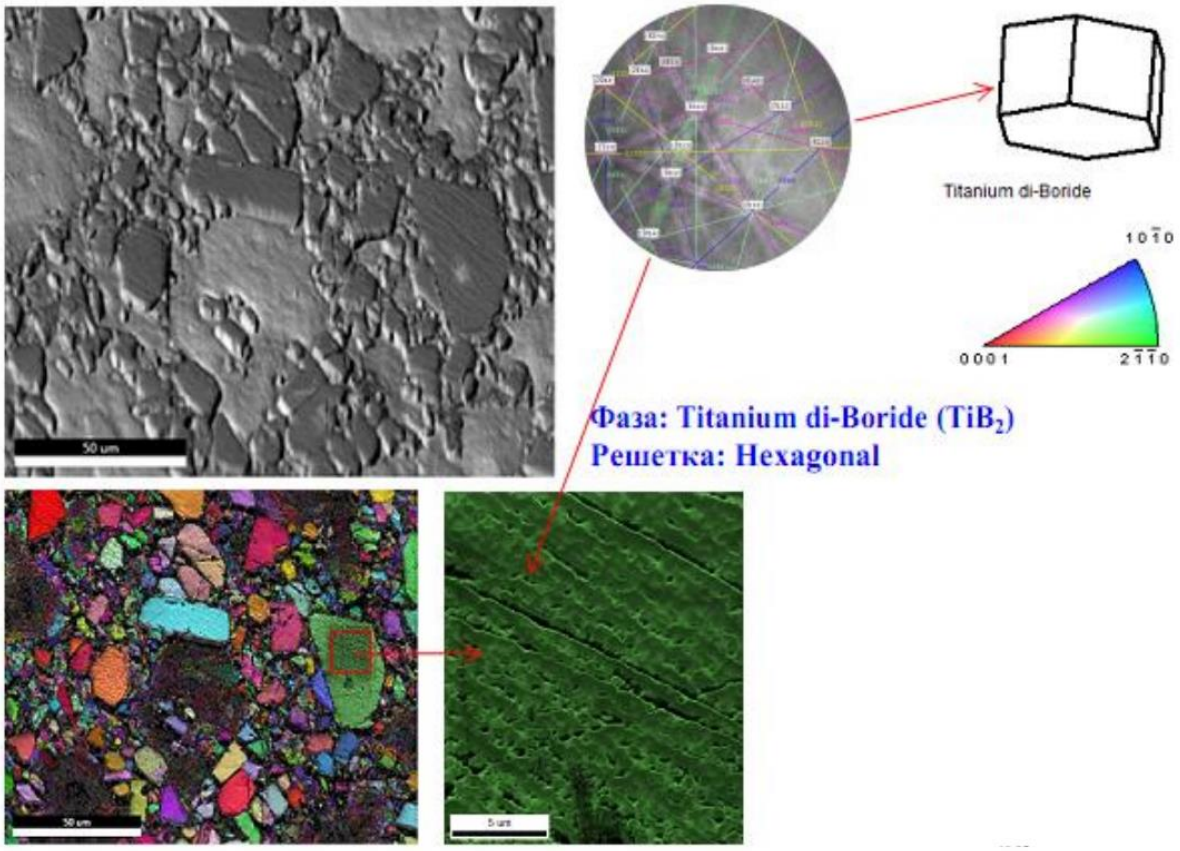


Рисунок 2. EBSD-анализ образца 22СРБ-1 ($TiAl+TiB_2$), спеченного при давлении 4 ГПа и температуре 1400 °С

Результаты измерения плотности ρ, а также твердости H и модуля Юнга E спеченных образцов, полученные с использованием наноиндентирования в автоматическом режиме, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики спеченных образцов (P=4 ГПа, T=1400 °С)

Образец	H, ГПа*	E, ГПа*	ρ, г/см^3
TiAl	10,1±1,7	184±36,4	3,88
$TiAl+TiB_2$	22,4±15,6	308±22,4	4,17
TiAl **	10,1±0,3	210±4,0	-
TiB_2**	34,8±0,6	414±4,1	-

*Измерения проведены в Государственном университете г. Нови-Сад, Сербия.
**Результаты пересчитаны с учетом отдельных фаз TiAl и TiB_2

Они свидетельствуют о значительно более высоких механических свойствах у композита $TiAl+TiB_2$, чем у однофазного образца TiAl. Однако статистическая погрешность измерений оказалась очень высокой, что обусловлено неоднородностью структуры композита. Крупные монокристаллы диборида титана дают высокие значения твердости композитов, а более низкие значения твердости – у матричного материала.

Поэтому для более точной оценки полученных значений для композита $TiAl+TiB_2$ и образца TiAl без добавки диборида титана нами был сделан пересчет базы данных из 100 измерений, полученных в автоматическом режиме суммарной твердости обоих фаз на отдельные составляющие. При этом было сделано допущение, что композит $TiAl+TiB_2$ условно является двухфазным, как это видно на рис. 1, а. В таблице 1 эти фазы отмечены звездочками (**).

Как следует из полученных данных твердость фазы на основе TiAl в композите TiAl+TiB_2 (10,1±0,3 ГПа) с высокой точностью совпадает с твердостью образца TiAl (табл.1). Это свидетельствует о корректности сделанного пересчета указанных значений в композите для этой фазы и достоверности полученных данных. Полученное значение нанотвердости матричной фазы композита коррелирует с величиной ее микротвердости по Виккерсу – 8,4±0,16 ГПа.

Более высокое пересчитанное значение модуля Юнга этой фазы (210±4,0 ГПа) в композите TiAl+TiB_2, чем в образце TiAl (184 ГПа), можно объяснить дополнительной деформацией за счет наличия более твердой фазы TiB_2 и появлением новых фаз в результате спекания. Характерным является небольшая величина погрешности пересчитанных значений твердости H и модуля Юнга E для обоих фаз в композите TiAl+TiB_2. Анализ полученных результатов свидетельствует о более высоких значениях механических свойств композита TiAl+TiB_2 по сравнению с TiAl.

Физико-механические характеристики полученных интерметаллических нанокомпозитов системы Ti-Al-B находятся на уровне лучших зарубежных образцов, а величина модуля упругости в 1,5-2 раза выше, чем у известного литого сплава ВКНА-1ЛК на основе NiAl [1]. Результаты исследования могут быть использованы при разработке новых жаростойких конструкционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях окружающей среды.

Заключение

Таким образом, спеканием под высоким давлением получен новый высокоплотный матричный нанокомпозит TiAl+TiB_2 плотностью 4,2 г/см^3, обладающий гетерогенной ячеистой микроструктурой матрицы на основе γ-TiAl, $TiAl_3$, α-Ti, β-Ti и размером зерна около 50 нм, нанотвердостью 10,1±0,3 ГПа, модулем Юнга 210 ГПа и включениями высокотвердой структурированной монокристалической фазы TiB_2 твердостью до 34,8 ±0,6 ГПа и модулем Юнга до 414±4,1 ГПа. Спеченные образцы композита обладают более низкой пористостью 0,7% и более высокими физико-механическими свойствами, чем образцы TiAl, спеченные без добавки TiB_2. При этом твердость увеличивается в два раза (до 22,4 ГПа), а модуль Юнга – в 1,7 раз (до 308 ГПа).

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкомитета по науке и технологиям Республики Беларусь (проект Т22СРБГ-004) и Министерства науки, технологического развития и инноваций Республики Сербия в рамках двухсторонней программы научно-технического сотрудничества Сербии и Беларуси.

Список использованных источников:

[1] Н. А. Ночовная [и др.] Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля. ВИАМ (2018) 308.
[2] L. Wang [и др.] Tribology Letters 65 (2017) 144.
[3] J. Han [и др.] Vacuum 174 (2020) 109210.
[4] V. Maksimović [и др.] Book of Abstracts of the 2nd IMEC2024: 2nd Int. Conf. Innovative Materials in Extreme Conditions, 20-22.03.2024, Belgrade, Serbia (2024) 51.
[5] B. Matovic [и др.] Materials Letters 314 (4) (2022)131877.

Особенности структурных превращений углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки и диспергирования графита

А. Г. Фазлитдинова[1]*, В. А. Тюменцев[1], И. П. Карих[1], Л. Ф. Шакирова[1]

[1]*Челябинский государственный университет,454001 Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных 129*

* e-mail: fazlitdinovaag@mail.ru

Аннотация

В работе методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены закономерности изменения тонкой структуры углеродных материалов, прошедших термообработку в интервале 1100-2600°С, а также обратный переход природного графита в рентгеноаморфное состояние в процессе длительного механического диспергирования в планетарной мельнице. Показано, что профили дифракционных максимумов (002) исследованных образцов углеродных материаловна всех стадиях структурных преобразований асимметричны и могут быть разложены на симметричные компоненты, описываемые функцией Пирсона, углеродный материал гетерогенен по фазовому и дисперсному составу. Процесс перехода углеродного материала в новое состояние по мере повышения температуры обработки или при механическом диспергировании развивается через ряд метастабильных состояний.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, углеродные материалы, тонкая структура.

Введение

Физико-механические свойства искусственных графитированных материалов, углеродных волокон, механически диспергированных графитов определяются конечной микроструктурой, в частности, размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстурой, пространственной однородностью по химическому и фазовому составу, формирование которых зависит от последовательности фазовых и химических превращений.

Особенности фазового перехода «рентгеноаморфного» углеродного материала в графит при высокотемпературной обработке, а также аморфизации структуры графита в процессе длительного механического диспергирования или нейтронного облучения были предметом многочисленных исследований. Считается, что по мере повышения температуры или увеличения продолжительности изотермической обработки как хорошо, так и трудно графитирующихся углеродсодержащих материалов происходит монотонный рост размеров областей когерентного рассеяния и уменьшение межплоскостного расстояния d_{002} (например, в [1, 2]). Вместе с темв [3-5] показано, что по мере повышения температуры или продолжительности высокотемпературной обработки изменение d_{002} может развиваться ступенчато, наблюдаются плато при значениях, равных d^1_{002} = 0,336, d^2_{002} = 0,337, d^3_{002} = 0,340, d^4_{002} = 0,3425, d^5_{002} = 0,3440 и d^6_{002} = 0,355/0,368 нм. Å. Такое изменение d_{002} может быть обусловлено последовательным формированием в исследуемых углеродных материалах метастабильных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния. Выявление закономерностей изменения тонкой структуры углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки и диспергирования представляет не только научный, но практический интерес. В данной работе методом рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния изучено изменение тонкой структуры углеродного материала, отличающегося природой кокса, в процессе высокотемпературной

обработки, а также природного графита в процессе длительного диспергирования в планетарной мельнице в атмосфере воздуха.

Экспериментальная часть

Исследования особенности структурных превращений графитирующихся углеродных материалов в процессе термообработки проведены на образцах, изготовленных на нефтяном (содержание серы 1,3 масс.%) и пековом коксах (скорость подъема температуры до заданной 300 град/час, продолжительность термообработки при конечной температуре 3 часа). Особенности изменения тонкой структуры углеродного материала в процессе механического диспергирования изучены в процессе диспергирования природного графита в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере воздуха. Скорость вращения барабана 400 об/мин, отношение массы мельничных шариков к массе графита составило ~ 120/1.

Рентгеновские дифракционные исследования выполнены на фильтрованном CuKα излучении (дифрактометр D8 Advance, Bruker) в геометрии Брегга-Брентано (сканирование θ/θ, шаг по углу 0,025°). Удаление линии фона и дуплета $CuK_{\alpha-2}$ проводили с помощью программы EVA, входящей в пакет DIFFRAC Plus. Разложение асимметричных максимумов (002) проводили с помощью программы Origin на минимальное число компонент, описываемых функцией Пирсона. Межплоскостные расстояния (d_{002}) и средние размеры ОКР (L_{002} и L_{100}) определяли по стандартным методикам.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали в спектральном диапазоне 350-4000 $см^{-1}$ с помощью лазерного спектрометра КР фирмы EnSpectr с длиной волны 532 нм, оснащенного микроскопом Olympus, моторизированным столиком, позволяющим перемещать образец с точностью 0,2 мкм, и цифровой камерой. Для получения усредненных параметров линий КР проведено микрокартографирование исследуемых образцов с шагом 500 мкм (~ 60 измерений на каждый образец). Средние размеры ОКР (La, нм) в базисной плоскости определяли по формуле, предложенной в [5].

Результаты и обсуждение

Профили дифракционных максимумов (002) исследуемых образцов углеродного материала, прошедших высокотемпературную термообработку, а также природного графита после длительного диспергирования, не симметричные, рис.1. Это может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния.

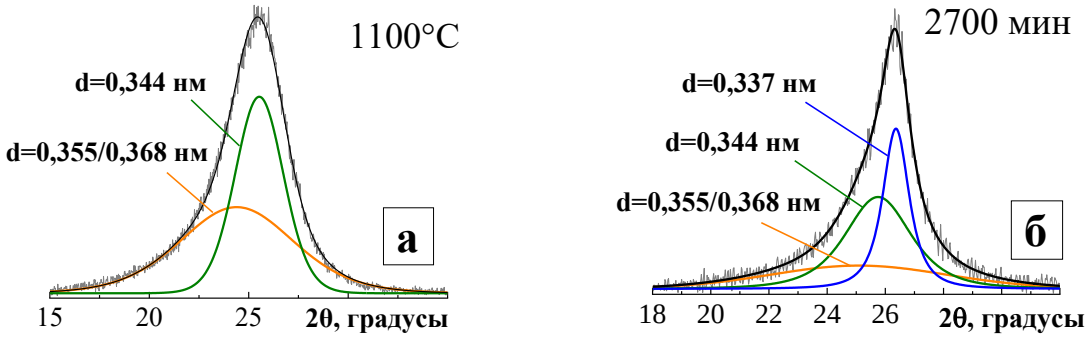


Рисунок 1. Пример разделения асимметричного дифракционного максимума (002) углеродного материала на симметричные компоненты: (а) - на основе пекового кокса, прошедшего термообработку при 1100°С, (б) - природного графита, диспергированного в течение 2700 минут. Коэффициент детерминации R^2= 0,988-0,996.

Показано, что в углеродных материалах, изготовленных на нефтяном или пековом коксе, в процессе высокотемпературной обработки в указанных на рис.2 температурах, одновременно формируются не более трех метастабильных состояний, отличающихся в том

числе и размерами ОКР. Так в материале на основе нефтяного кокса после обработки при 1600°С наряду с метастабильной фазой, которой соответствует d^5_{002} = 0,344 нм, появляетсяфаза графит (d^1_{002} = 0,336 нм). После термообработки при 1800°С материал, по результатам разделения асимметричного максимума на компоненты, становится трехфазным - наряду с указанными выше состояниями регистрируется метастабильная фаза d^4_{002} = 0,3425 нм. По мере повышения температуры обработки материала на основе пекового кокса от ~1100 до ~1800°С наблюдается только постепенное увеличение размеров ОКР двух метастабильных фаз. Аномально активная перекристаллизация материала происходит при ~1900°С, формируется новая метастабильная фаза с межплоскостным расстоянием d^4_{002} = 0,3425 нм и размерами ОКР L^5_{002} ~ 22 нм. Для того, чтобы стимулировать дальнейшее структурное преобразование материала, сопровождающееся ростом размеров ОКР, необходимо увеличить температуру обработки до ~2200°С, рис.2«б». На рентгенограммах образцов углеродных материалов, прошедших обработку при температурах ниже 1500°С, интенсивность максимумов в угловом диапазоне от 40 до 50 градусов мала, поэтому надежно выделить пик (100) графита не представляется возможным. Изменение средних размеров ОКР L_{100} углеродного материала в температурном интервале 1500 – 2200°С приведено на рис.3.

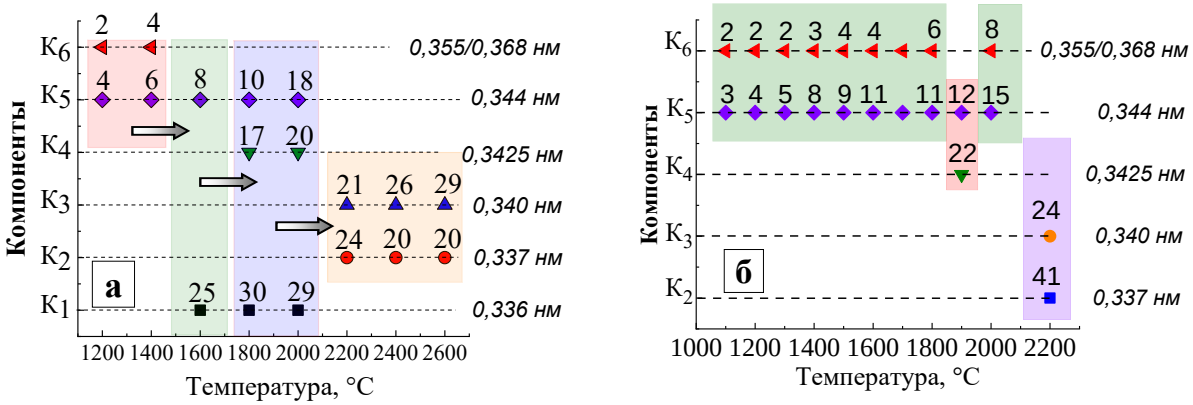


Рисунок 2. Температурные области сосуществования метастабильных состояний и последовательность изменения компонентного состава углеродного материала, изготовленного на основе нефтяного (а) и пекового (б) коксов по мере повышения температуры обработки. Над маркером обозначены размеры ОКР метастабильных компонент (L_{002}, нм).

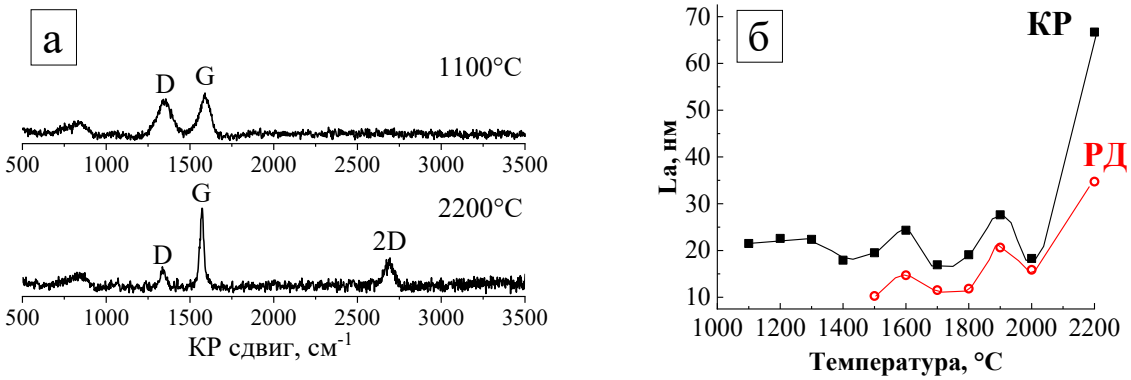


Рисунок 3. Спектры КР углеродных материалов на основе пекового кокса, прошедших термообработку при 1100 и 2200°С (а), и изменение средних размеров La (б), вычисленные по данным ренгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Немонотонное изменение средних размеров ОКР L_{100} углеродного материала на основе пекового кокса по мере повышения температуры обработки в более широком температурном интервале от 1100 до 2200°С прослеживается методом спектроскопии комбинационного рассеяния, рис.3. По соотношению интенсивностей I_D/I_G (линия D в области ~1350 $см^{-1}$,

«defects, disorder», и линия G (в области ~1580 $см^{-1}$, «graphite») определены степень разупорядоченности материала и размеры ОКР La в базисной плоскости [6]. Полученные методом КР данные достаточно хорошо согласуются с результатами вычислений, полученными методом рентгеновской дифракции (рис.3«б»). Повышение температуры обработки приводит к резкому росту средних размеров ОКР. После термообработки при 2200°C значение La составляет ~65 и 30 нм по данным спектроскопии КР и рентгеновской дифракции соответственно.

Проведены исследования изменения тонкой структуры природного графита в процессе диспергирования в атмосфере воздуха. В процессе диспергирования графита в течение ~1000 минут материал, по результатам разделения асимметричного максимума на компоненты, остается трехфазным, присутствуют метастабильные состояния, которым соответствуют значения d_{002} ~0,336, 0,337 и 0,340 нм. После дальнейшего диспергирования графита наблюдается появление новых метастабильных состояний с увеличенными значениями d_{002}, вместо фазы d^3_{002} = 0,340 нм диагностируется фаза d^5_{002} = 0,344 нм. Затем, при продолжительности диспергирования графита от 1500 до 2500 минут, формируются метастабильные состояния со значениями d_{002} ~0,337, 0,340 и 0,355 нм. Во временном интервале диспергирования от 2500 до 2700 мин, в диспергируемом графите диагностируются фазы со значениями межплоскостных расстояний ~ d^2_{002} = 0,337, d^4_{002}= 0,344 и d^5_{002}= 0,355 нм.

Заключение

Показано, что профили дифракционных максимумов (002) исследованных образцов углеродных материалов, прошедших термообработку в интервале 1100-2600°C, а также в процессе длительного механического диспергирования в планетарной мельнице (обратного перехода природного графита в рентгеноаморфное состояние) асимметричны и могут быть разложены на симметричные компоненты. Углеродный материал гетерогенен по фазовому и дисперсному составу. Полученные данные позволяют предположить, что переход углеродного материала в новое состояние по мере повышения температуры обработки или в процессе механического диспергирования развивается через ряд метастабильных состояний.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке Фонда перспективных научных исследований ФПНИ-2025/16 Челябинского государственного университета.

Список использованных источников:

[1] F. Liu [et al] J. Mater. Sci. 2008. 43 (10) 4316-4322
[2] V.A.Tyumentsev [et al] Carbon 1998 36(7/8) 845-853
[3] J. Lancher [et al] Phys. Rev. B. 1986 33(12) 8903
[4] M.B. Vazquez-Santos [et al] J. Phys. Chem. C. 2012 116(1) 257-268
[5] V.A. Tyumentsev [et al] ChemChemTech 2022 65(3) 6-13
[6] M.A. Pimenta [et al] Phys.Chem.Chem. Phys. 20079 1276-1291

Эволюция нановыделений $Co_3(Ti, Ta)$, полученных при распаде пересыщенного ГЦК-кобальтового твердого раствора, в присутствии рения

И. И. Федораев*, С. В. Максимов, Н. Е. Дмитриева

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1с3, 119991 г. Москва, Россия

* e-mail: *ioann.romei@yandex.ru*

Аннотация

Установлено, что при старении четырехкомпонентных кобальт-титан-тантал-рениевых сплавов на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора может происходить формирование наноразмерных выделений как стабильной фазы γ'-Co_3Ti со структурным типом Cu_3Au, так и метастабильной фазы ε'-Co_3Ta со структурой типа Mg_3Cd. Введение титана от ~5 ат. % повышает растворимость рения в фазе ε'-Co_3Ta, что приводит к ее стабилизации и росту ее кристаллитов на границах зерен за счет частиц фазы Лавеса λ', которые могут образовываться в ходе первичного гомогенизирующего отжига.

Ключевые слова: кобальтовые суперсплавы, распад пересыщенного твердого раствора, старение, отпуск, мартенситное превращение.

Введение

Разработка новых жаропрочных сплавов на основе кобальта является актуальной задачей ввиду необходимости выхода за пределы температурных возможностей суперсплавов на основе никеля [1, 2]. В то же время продолжается поиск интерметаллических соединений, которые можно было бы использовать в качестве упрочняющих фаз в кобальтовых сплавах [3]. Ранее, в работе [4] в качестве упрочняющих были предложены метастабильные фазы Co_3Nb и Co_3Ta (структурный тип Mg_3Cd), когерентные ГПУ-кобальтовому твердому раствору. Было показано, что наноразмерные частицы фаз Co_3Nb и Co_3Ta формируются через стадию образования зон Гинье-Престона и при участии атмосфер Сузуки. Однако при длительном воздействии высоких температур на границах зерен кобальтовой матрицы постепенно формируются кристаллиты стабильных фаз Лавеса, разрастание которых приводит к разрушению сетчатой микроструктуры выделений Co_3Nb и Co_3Ta [4]. Стабилизация рением псевдодвойных фаз Лавеса λ' (структурный тип $MgNi_2$) в системах Co-Nb-Re и Co-Ta-Re происходит благодаря тому, что рений способен занимать в этих фазах, как позиции кобальта (Ni1, Ni1, Ni3), так и позиции ниобия и тантала (Mg1 и Mg2) [5]. Возможно, данная проблема может быть решена путем дополнительного легирования с целью стабилизации фаз Co_3Ta и Co_3Nb. В качестве дополнительного легирующего компонента в данной работе был выбран титан. Данный выбор объясняется тем, что титан единственный из переходных металлов образует в двойной системе с кобальтом упрочняющую фазу γ′ со структурным типом Cu_3Au ($L1_2$), аналогичную упрочняющей фазе Ni_3Al в никелевых суперсплавах [6]. Хотя применение фазы Co_3Ti ограничено из-за низкой объемной доли выделяющихся преципитатов и сильного несоответствия параметров ячейки γ/γ' [7], вторая проблема уже решается введением рения в систему легирования [8].

Нами было предположено, что в четырехкомпонентных сплавах системы Co-Ti-Ta-Re дисперсионное твердение может осуществляться двояким способом: как за счет выделения частиц фазы γ'-Co_3Ti (структурный тип Cu_3Au), когерентной ГЦК-кобальтовому твердому раствору, так и за счет частиц фазы ε'- Co_3Ta со структурным типом Mg_3Cd, когерентной ГПУ-кобальтовому твердому раствору. Ключевым вопросом при обсуждении стабильности

сетчатой микроструктуры состаренных сплавов в системе Co-Ti-Ta-Re является механизм взаимного фазового перехода γ'-Co_3Ti ⇆ ε'-Co_3Ta, который возможно представить, как мартенситное превращение (Рис. 1).

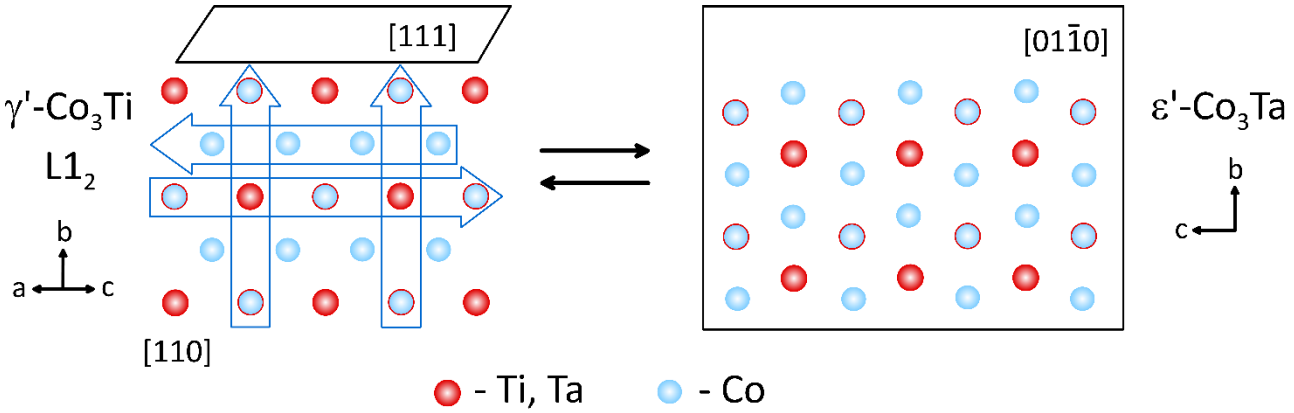


Рисунок 1. Схема фазового перехода γ'-Co_3Ti ⇆ ε'-Co_3Ta

Вопрос о температуре данного фазового перехода при различном содержании рения в четырехкомпонентной системе Co-Ti-Ta-Re остается открытым, так как титан стабилизирует ГЦК-модификацию кобальтового твердого раствора [6]. Таким образом, выбор оптимальных концентраций титана, тантала и рения в кобальтовых сплавах может способствовать получению устойчивой дисперсной структуры сплавов и разработке на ее основе новых жаропрочных кобальтовых материалов.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов использовали кобальт электролитический (99,99 масс. %), титан (99.8 масс. %), тантал (99.8 масс. %), рений (99.95 масс. %). Концентрации компонентов в сплавах определяли, исходя из строения изотермического сечения трехкомпонентной системы Co-Ti-Ta при 1100°C и 925°C [9]. Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона (99,9999%). Термическую обработку сплавов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах. Сама термическая обработка включала в себя три последовательные стадии: гомогенизирующий отжиг при1375 К в течение 100 часов с последующей закалкой образцов в воде (средняя скорость охлаждения до исчезновения красного каления порядка ~10000 К/мин), старение при 1200 К в течение 24 ч и отпуск при 1030 К в течение 24 часов. После старения и отпуска сплавы охлаждали на воздухе ((средняя скорость охлаждения до исчезновения красного каления порядка).

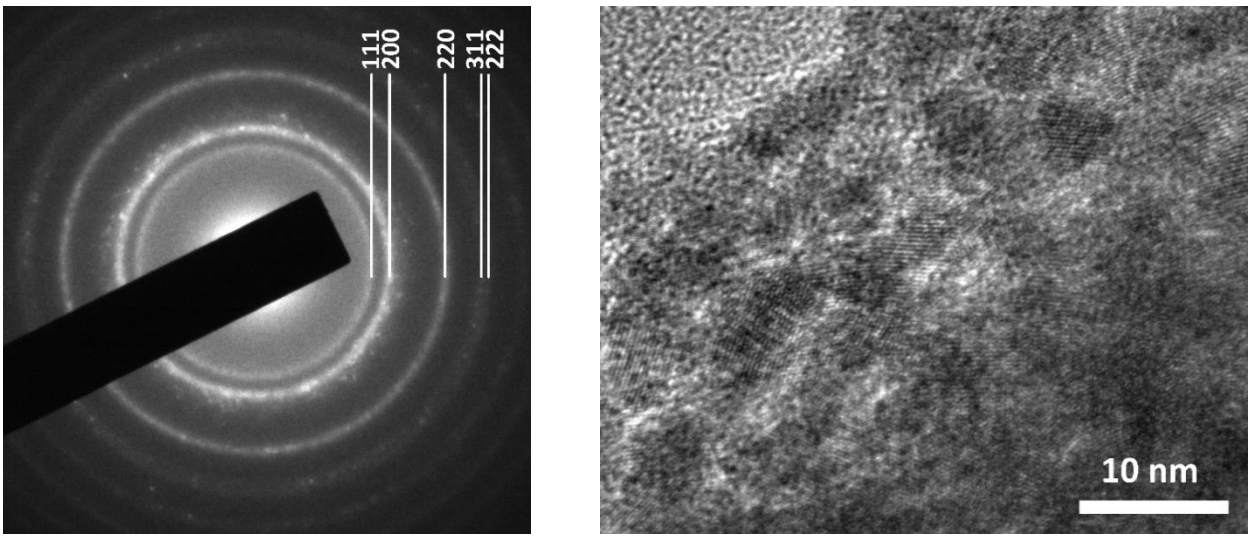
Количественный состав фаз определяли методом электронно-зондового микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss), оснащенного энергодисперсионным анализатором Inca Energy 350 (Oxford Instruments). Микроструктуру сплавов изучали с помощью детектора обратно рассеянных электронов (QBSD) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Порошковую рентгеновскую дифракцию (РФА) проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-4 (CuKα 1,5418 Å, графитовый монохроматор, геометрия на отражение, диапазон углов $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, шаг 0,05, время счета 10 с на точку).

Образцы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL JEM 2100 F-Cs (Япония), оснащенном анализатором спектра потерь энергии электронов и корректором сферической аберрации в режиме пропускания.

Результаты и обсуждение

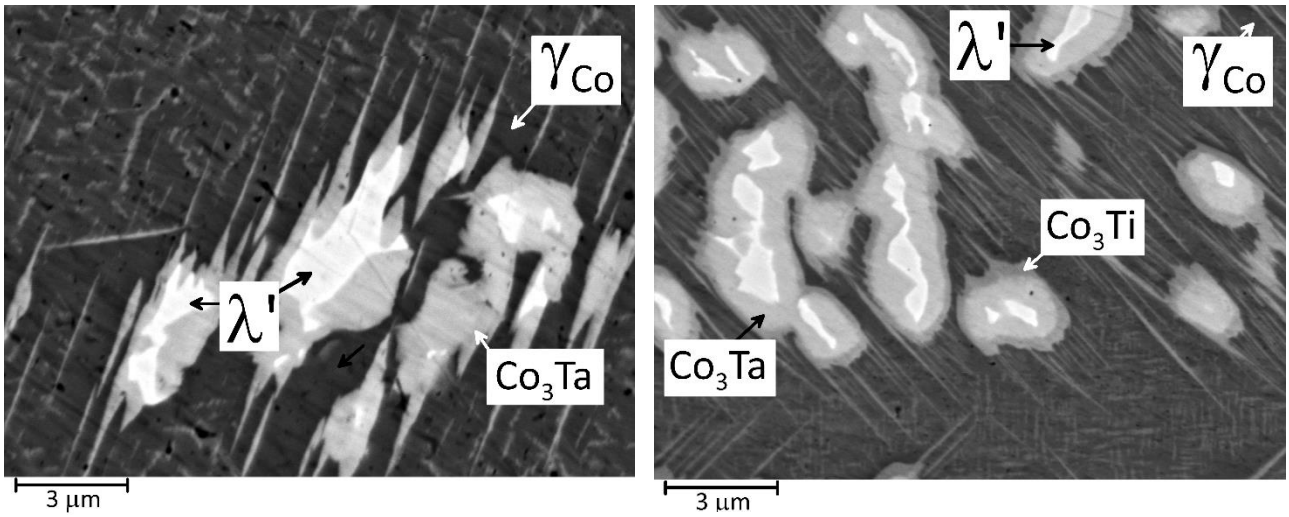
В матрице сплавов на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора, содержащих ~8 ат.% титана, после гомогенизации при 1375 К и быстрой закалки в воде (скорость охлаждения порядка ~10 000 К/мин) были обнаружены наноразмерные частицы, которые согласно данным ПЭМ и электронографии (Рис. 2), можно охарактеризовать как зоны Гинье-Престона (зоны ГП, в данном случае – частицы ГЦК-титана). В этом отношении поведение титана идентично поведению ниобия и тантала [4], что вероятно связано с устойчивостью тонких пленок титана, ниобия и тантала, имеющих ГЦК-структуру [10]. Основное азличие состоит в скорости образования зон ГП: атомы ниобия и тантала образовывали их, выделяясь из ГЦК-кобальтовой матрицы при скорости охлаждения 1000 К/мин [4]. При скорости 10000 К/мин в работе [4] образование зон ГП не наблюдалось, что справедливо также для сплавов с содержанием титана ~5 ат.%, исследованных в настоящей работе. Данный факт может быть объяснен тем, что для сплавов, имеющих в своем составе ~5 ат. % титана, твердый раствор при охлаждении оказывается пересыщен исключительно танталом, тогда как высокая растворимость титана позволяет ему оставаться в узлах ГЦК-кобальтовой матрицы. В сплавах с содержанием титана ~8 ат.% при охлаждении сплава (даже быстром, при закаливании сплава в воде) снижается совместная растворимость и титана, и тантала [9]. По всей видимости, в данном случае наблюдается образование ГЦК-пластинок смешанного состава, однако из-за их малого размера, а также близости металлических радиусов титана и тантала, различить их методом электронографии не представляется возможным.



а) б)

Рисунок 2. Кольцевая электронограмма (а) и микроструктура (б) сплава на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора с содержанием титана ~8 ат.% после гомогенизирующего отжига при 1375 К

В двухфазных (γ_{Co} + λ') при 1375 К сплавах в ходе старения и отпуска происходило взаимодействие зерен фаз Лавеса с кобальтовой матрицей, в результате чего наблюдалось образование сравнительно крупных частиц фазы Co_3Ta (Рис. 3), содержащих ~5 ат. % титана и ~4 ат. % рения. Таким образом, легирование кобальт-тантал-рениевых сплавов титаном стабилизирует фазу ε'-Co_3Ta (структурный тип Mg_3Cd), повышая растворимость в ней рения, при этом решается главная препятствие для использования полученных в работе [4] сплавов, а именно, образование хрупких фаз Лавеса в ходе термической обработки.



а) б)

Рисунок 3. Диффузионная зона, образующаяся при распаде частиц фазы Лавеса λ' при содержании титана в сплавах на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора: ~5 ат.% (а), ~8 ат.% (б).

Заключение

Было установлено, что повышение содержания титана в сплавах на основе ГЦК-кобальта облегчает образование зон Гинье-Престона при распаде пересыщенного твердого раствора. При этом частицы фазы Лавеса λ' (структурный тип $MgNi_2$), которые могут образовываться при гомогенизирующем отжиге при 1375 К в кобальт-титан-тантал-рениевых сплавах на основе ГЦК-кобальта, разрушаются в ходе старения с образованием диффузионной зоны, состоящей из фаз ε'-Co_3Ta и γ'-Co_3Ti

Благодарность (финансирование)

Работа была выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

Список использованных источников:

[1] S. Keshavarz [и др.] Materials 17 (2024) 2458
[2] B. Gorr, [и др.] J. Alloys Compd. 582 (2014) 50–58
[3] B.X. Cao [и др.] Acta Mater. 229 (2022) 117763
[4] I.I. Fedorayev [и др.] IJRMHM 121 (2024) 106630
[5] I.I. Fedorayev [и др.] Rus. Chem. Bul. 66 (2017) 2009-2014
[6] J.L. Murray. JPED, 3 (1982) 74-85
[7] A. Bhowmik [и др.] Intermetallics, 59 (2015) 95–101
[8] L. Li [и др.] Intermetallics 115 (2019) 106612
[9] L. Li [и др.] Rare Metals 42 (2023) 2736-2746
[10] Y. Qian [и др.] Scripta Mater. 140 (2017) 9-12

Гетероструктуры и пленочные покрытия на основе диоксида титана для экологического катализа: методы получения и улучшения свойств

Л. С. Хорошко[1,2*], А. В. Баглов[1,2], Х. Б. Мусаев[3], О. Н. Рузимурадов[4], А. Б. Парманов[5], С. Э. Нурманов[5], В. Е. Борисенко[1]

[1]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013, г. Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, пр-т Независимости 2, 220030, г. Минск, Беларусь*
[3]*Институт фундаментальных и прикладных исследований при Национальном исследовательском университете «ТИИИМСХ» 100000, ул. Кары-Ниязи, дом 39, г.Ташкент, Узбекистан*
[4]*Туринский политехнический университет в городе Ташкенте, 100095, ул. Кичик Халка Йули, 17, г. Ташкент, Узбекистан*
[5]*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, 100174, Алмазарский район, улица Университетская, 4, г. Ташкент, Узбекистан*

* e-mail: *l.s.khoroshko@gmail.com*

Аннотация

Фотокатализаторы на основе оксидов широкозонных полупроводников, в частности, диоксида титана (TiO_2), остаются одними из наиболее используемых материалов для экологического катализа. Расширение функционала использования фотокаталитически активных структур стимулируют развитие технологий модификации свойств TiO_2, а также методик компьютерного моделирования для предсказания его свойств и особенностей протекания реакций с участием (фото)катализатора с заданными свойствами. В данной работе рассмотрен эксперимент по усилению фотокаталитической активности пленочных фотокатализаторов на основе диоксида титана путем формирования гетероструктур на их основе, а также продемонстрирован анализ взаимодействия поверхности модельного катализатора – брукита – с сорбированной молекулой бензойной кислоты. Обсуждаются перспективы развития исследований катализаторов на основе TiO_2.

Ключевые слова: катализ, диоксид титана, гетероструктуры, тонкие пленки.

Введение

Интерес к экологичным способам очистки и доочистки водных ресурсов остается стабильным на протяжении последних десятилетий. Немотря на значительное развитие технологий получения новых (фото)каталитически активных материалов, включая органо-неорганические и полимерные, доля уже ставших традиционными широкозонных оксидных полупроводников остается значительной в производстве промышленных фотокатализаторов, а также антибактериальных и самоочищающихся покрытий [1–3]. УФ-активируемые фотокатализаторы, такие как диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO) и др. остаются эталонными системами благодаря их высокой фотоактивности, химической инертности и низкой стоимости – они широко используются для очистки воды и воздуха от органических загрязнителей, бактерицидной обработки поверхностей. Кроме того, УФ-фотокатализ играет важную роль в промышленных процессах, где требуется высокая окислительная мощность, например, при деградации стойких органических соединений. Также активация фотокатализатора УФ-излучением позволяет проводить ускоренную антибактериальную обработку одновременно с разрушением органических загрязнителей [4, 5]. Помимо очистки

воды и воздуха, широкозонные оксиды полупроводниковых материалов могут использоваться также в качестве катализаторов и хост-материалов в технологии химического синтеза. Универсальность применения, наряду с возможностью управляемой модификации фазового состава и форм-фактора, позволяет диоксиду титана прочно удерживать свои позиции наиболее широко используемого фотокаталитически активного материала, а также оставаться актуальным объектом исследований. Методики и исследования по улучшению (фото)каталитической активности диоксида титана комплексно включают в себя как работы по микро- и наноструктурированию TiO_2, созданию на его основе нанокомпозитов и гетеросистем, так и теоретические исследования, позволяющие на уровне исследования электронной структуры проводить поиск и обоснование создания наиболее эффективных материалов [2–7]. В данной работе рассмотрены примеры экспериментальных исследований по улучшению фотокаталитической активности диоксида титана, получаемого в виде тонкопленочных покрытий, а также обсуждаются перспективы и направления исследований для дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик материалов на его основе.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния формирования гетероструктур на фотокаталитическую активность диоксида титана, золь-гель методом формировали гетероструктуры, содержащие титанат стронция и оксид цинка. В качестве подложки использовали пористый анодный оксид алюминия, обладающий развитой поверхностью, что способствует улучшению адгезии золь-гель пленок и дополнительному структурированию ксерогелей [8, 9]. Для получения золя диоксида титана использовали тетраизопропоксид титана ($Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$) в качестве прекурсора, этанол (C_2H_5OH) и бутанол-1 (C_4H_9OH) в качестве растворителя, ацетилацетон ($C_5H_8O_2$) в качестве стабилизатора и дистиллированную воду для гидролиза прекурсора. Золь для синтеза оксида цинка включал в себя ацетат цинка ($ZnC_4H_6O_4$), моноэтаноламин (C_2H_7NO) иизопропанол (C_3H_8O) в качестве прекурсора, стабилизатора и растворителя соответственно. Золь для синтеза титаната стронция включал в себя тетраэтоксититан ($Ti(OC_2H_5)$, нитрат стронция ($Sr(NO_3)_2$), лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$), азотную кислоту (HNO_3), этиловый спирт (C_2H_5OH) и монометиловый эфир этиленгликоля ($C_3H_8O_2$). Фотокаталитическую активность образцов исследовали в отношении тестового красителя Родмина Б в водном растворе (10 мг/л) при активации УФ-излучением в течение 120 мин, как описано в [3, 5].

Для исследования взаимодействия наноразмерных катализаторов с адсорбированными молекулами проведено моделирование структурных и электронных свойств модельной системы, состоящей из поверхности диоксида титана с кристаллической решеткой брукита (010) и молекулы бензойной кислоты. Численное квантово-механическое моделирование проводили в рамках теории функционала плотности и теории псевдопотенциала, реализованных в пакете OpenMX, как подробно описано в [10].

Результаты и обсуждение

Результаты исследования фотокаталитической активности показывают, что формирование гетероструктур способствует повышению эффективности протекания фотокаталитической очистки (рисунок 1). Так добавление слоя титаната стронция или оксида цинка увеличивает количество подвергшегося деструкции красителя на 7–10 % по сравнению с только диоксидом титана. Кроме того, все образцы показывают удовлетворительные адсорбционные характеристики после выдержки в темновом режиме, что также является важным для обеспечения протекания процесса фотокатализа. Результаты, полученные для пленочных фотокатализаторов, соответствуют ранее наблюдаемым для порошковых материалов, однако, использование пленочных структур является более предпочтительным на современном этапе развития технологий фотокаталитической очистки воды [1–3]. Основное преимущество использования такого форм-фактора фотокаталитически активного материала

заключается в иммобилизации действующих наноструктур в пленкообразователе, которым также может выступать и сам фотокатализатор. Иммобилизованные фотокатализаторы позволяют сделать процесс очистки воды более простым и компактным, поскольку в отличие от маршрутов, предполагающих использование порошковых катализаторов, не требуют дополнительной процедуры фильтрации, а также позволяют организовать проточный режим проведения фотокатализа. Современные методики обработки поверхности и синтеза фотокаталитически активных материалов позволяют формировать пленочные структуры с достаточно большими удельными площадями поверхности, а также придавать им необходимые свойства гидрофобности для получения дополнительно самоочищающихся покрытий [3–5].

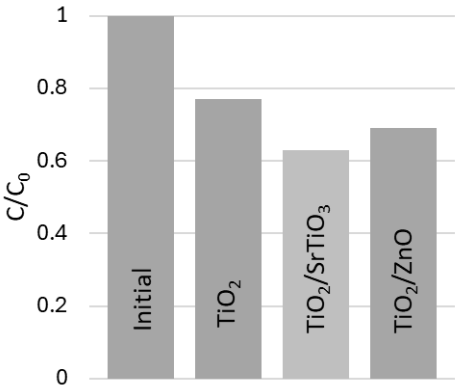


Рисунок 1. Результаты исследования фотокаталитической активности гетероструктур

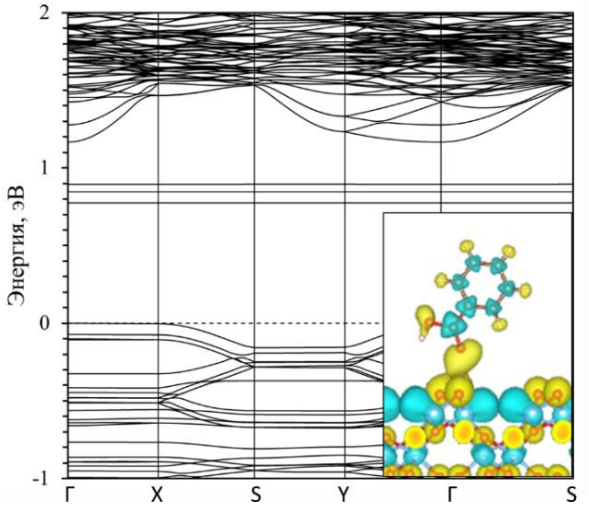


Рисунок 2. Зонная структура катализатора с адсорбированной молекулой бензойной кислоты. На вставке: одноэлектронный потенциал вблизи поверхности брукита (010) с сорбированной молекулой бензойной кислоты

Исследование электронной структуры модельной системы поверхности катализатора и органической молекулы свидетельствует о реализации процесса физической адсорбции при взаимодействии реагентов (рисунок 1), наблюдаемое большое количество зон с одинаковым законом дисперсии является следствием особенностей самой системы: в расчете используется восемь элементарных ячеек брукита для качественной симуляции поверхностных эффектов верхнего монослоя. Также в запрещенной зоне брукита наблюдается три линейных зоны, отсутствие дисперсии которых указывает на их принадлежность молекуле бензойной кислоты. Проведенные исследования особенностей составляющих выбранной модельной системы показывают, что предпочтительной ориентацией для реализации адсорбционного процесса является ориентация к поверхности брукита (010) карбоксильной группой [10], поскольку непосредственно у группы –COOH сосредоточены наибольшие неоднородности одноэлектронного потенциала (вставка рисунка 2). Благодаря унифицированности выбранной модельной системы, результаты расчетов, получаемые для нее в дальнейшем, могут быть распространены и обобщены на широкий класс подобных реагентов, широко используемых в химическом синтезе, также включающем фотоактивируемые реакции.

Заключение

Наноструктурированные катализаторы на основе диоксида титана играют ключевую роль в современных химических и фотокаталитических процессах благодаря своей высокой удельной поверхности, стабильности и возможности активации под действием УФ или видимого света. Наноматериалы на основе TiO_2 обладают уникальными фотохимическими

свойствами, позволяющими эффективно разлагать органические загрязнители и ускорять окислительно-восстановительные реакции. Модификация TiO_2 путем легирования металлами или неметаллами, а также создание гибридных композитов повышает энергоэффективность процессов (фото)каталитических реакций, что находит применение в экологии, энергетике и синтетической химии. Формирование эффективных фотокатализаторов является актуальной задачей, способствующей повышению экологичности технологий и промышленности, сохранению и повторному использованию водных ресурсов, что находится в согласии с современными трендами бережного природопользования и рециклинга. Создание наноструктурированных катализаторов актуально и для различных отраслей химической промышленности, предполагающих реализацию многоступенчатых технологических процессов. Компьютерное моделирование играет ключевую роль в поиске и разработке эффективных фотокатализаторов, позволяя значительно сократить время и затраты на экспериментальные исследования. Таким образом, компьютерное моделирование служит мощным инструментом для ускоренного дизайна новых высокоэффективных фотокатализаторов с заданными свойствами. Приведенные результаты, демонстрирующие что формирование внешних слоев оксида цинка и титаната стронция повышает фотокаталитическую активность многослойных структур, свидетельствуют о перспективности развития такого подхода для получения нового поколения иммобилизованных катализаторов. Для повышения фотокаталитической активности при облучении источниками дневного света и при естественном освещении предлагается вводить в состав многослойных структур дополнительные слои соединений, чувствительных к дневному свету. Использование молекулярной динамики и технологий машинного обучения в развитие исследований позволят детально проанализировать кинетику реакций и выявить наиболее перспективные материалы для конкретных применений.

Благодарность (финансирование): авторы благодарят БРФФИ за поддержку исследований в рамках проекта Т23УЗБ-111.

Список использованных источников:

[1] M. Nemiwal [и др.] Sci. Total Environ. 767 (2021) 144896
[2] H. AlMohamadi [и др.] Catalysts 14 (2024) 420
[3] L. Khoroshko [и др.] Titanium Dioxide-Based Multifunctional Hybrid Nanomaterials: Application on Health, Energy and Environment. Springer Nature Switzerland (2025) 113-134
[4] А.В. Баглов [и др.] Доклады НАНБ 63 (2019) 157-163
[5] O. Alisiyonak [и др.] Membranes 13 (2018) 733
[6] L. Khoroshko [и др.] J. Sol-gel Sci. Techn. 108 (2023) 320-324
[7] M. Mohadesi [и др.] Int. J. Environ. Anal. Chem. 104 (2024) 2571-2592
[8] M. Zhukovskiy [и др.] Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. World Scientific Publishing Co Pte Ltd (2013) 506-508.
[9] L. Khoroshko [и др al.] Coatings 12 (2022) 1678
[10] А.В. Баглов [и др.] Компьютерное проектирование в электронике (EDA 2024). БГУИР (2024) 104–107.

Nonlinear optical properties of soft matters

O. Khasanov[1]*, O. Fedotova[2], T. Smirnova[3], G. Rusetsky[1], K. Pistsova[1], A. Bugay[4]

[1] *Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, 19 Brovka St., 220072Minsk, Belarus*
[2] *Russian State Social University (Minsk Branch), 21 Narodnaya Str., 220107Minsk, Belarus*
[3] *International Sakharov Environmental Institute BSU, 23 Dauhabrodskaya str., Minsk, Belarus*
[4] *Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St., 141980 Dubna, Russia*

* e-mail: *olkhas65@gmail.com*

Abstract

The mechanisms providing deep penetration of a laser beam into media with nano- and microparticles, where multiple scattering leads to weakening and change in the direction of radiation propagation, are considered. The stable propagation is shown to be possible with a balance between the diffraction divergence of the beam and the optical nonlinearity of the medium caused by the redistribution of particles under the action of gradient forces of light pressure. A model based on the nonlinear Schrödinger equation and the convection-diffusion equation is proposed for analyzing radiation propagation scenarios, including the soliton regime and self-focusing. The influence of the input power of the laser beam, wavelength, temperature of the medium and other parameters on the propagation process is revealed.

Keywords: laser radiation, nanoparticle, microparticle, biosuspension, soliton, self-focusing, dissipation, light pressure forces, optical nonlinearity.

Introduction

As is known, there is a problem of deep penetration of laser radiation into dispersed media, such as, for example, blood and other biosuspensions, due to multiple scattering on nano- and microparticles. As a result, the radiation is weakened and can change the direction of propagation. Studying the mechanisms that ensure deep penetration of laser radiation into biosuspensions and tissues will allow developing laser technologies. Moreover, it becomes possible to control the localization of micro- and nanoparticles in the radiation field using light pressure forces, which may contribute to the development of medical diagnostics and therapy methods.

It should be noted that stable propagation of laser radiation in the medium is under conditions of a balance between the influence of the diffraction divergence of the beam and the optical nonlinearity of the medium.

At the same time, the polarizability of micro- and nanoparticles in the field of powerful radiation and their redistribution over the volume of the medium under consideration under the action of light pressure forces form a nonlinear response of the medium. In this case, the beam acts on dielectric micro- and nanoparticles with a gradient force directed along the field intensity gradient and moving the particles to a region of higher intensity if the dielectric constant of the particles is greater than the dielectric permittivity constant of the environment, or to a region of lower intensity if the ratio of dielectric permittivity constants is inverse. As a result, a waveguide with a nonequilibrium distribution of particle concentration is formed. In other words, the optical nonlinearity of such media has a concentration nature. The balance of the dynamically formed optical nonlinearity of the medium and the diffraction of the beam, as the analysis shows, can contribute to its stable propagation in the suspension.

Theory

In addition to the gradient force $\vec{F}_{grad}$, the particle is acted upon by forces along the direction of beam propagation, consisting of the scattering force $\vec{F}_{scat}$ and the absorption force $\vec{F}_{abs}$:

$$\vec{F}_{grad} = 0.5|\alpha|\nabla I \quad (1)$$

$$\vec{F}_{scat} = n_m \sigma_{scat} I / c \quad (2)$$

$$\vec{F}_{abs} = n_m \sigma_{abs} I / c \quad (3)$$

where I is the radiation intensity acting on the bioparticle, $\vec{\nabla}$ is the gradient operator, $\alpha = 3V\left(n_p^2 - n_m^2\right)/\left(n_p^2 + 2n_m^2\right)$ is the polarizability of the bioparticle, V is its volume, n_p is the refractive index of the particle material, n_m is the refractive index of the liquid, σ_{scat} and σ_{abs} are the absorption scattering cross sections, respectively.

The scattering cross-section of particles whose dimensions are significantly smaller than the wavelength (Rayleigh scattering) is directly proportional to the particle size to the sixth power and inversely proportional to the wavelength to the fourth power:

$$\sigma_{scat} = k_m^4 |\alpha|^2 / 4\pi \quad (4)$$

As the particle size increases, the calculation of the scattering cross-section becomes more complex. At the same time, in a number of special cases, the calculation of scattering cross-sections is significantly simplified. If the particle size significantly exceeds the wavelength $a > \lambda$ but the permittivity of the particles ε_p differs slightly from the permittivity of the liquid ε_m and $(\varepsilon_p - \varepsilon_m)ak_m < 1$, then the scattering process can be considered within the framework of the Born approximation. In this case, the Rayleigh approximation can be used for forward scattering. Thus, in the work [1], which analyzed the propagation of laser radiation in a suspension of cyanobacteria whose size exceeded the wavelength of the laser beam, this approach was used. If the size of the bioparticles significantly exceeds the wavelength $a > \lambda$ and the conditions of the Born approximation are violated: $(\varepsilon_p - \varepsilon_m)ak_m > 1$, but $(\varepsilon_p - \varepsilon_m) < 1$, it is fair to use the WKB approximation. Suspensions of erythrocytes satisfy these conditions. To calculate the scattering cross-section, an optical theorem is used, according to which the total cross-section of a bioparticle σ_t is equal to the sum of the scattering cross-section and the absorption cross-section. The total cross section associated with the imaginary part of the forward scattering amplitude, like the absorption cross section, is easily calculated assuming normal incidence of the wave on the particle. This assumption is justified under conditions $(\varepsilon_p - \varepsilon_m) < 1$.

Let us analyze the conditions for stable propagation of a laser beam in a biosuspension depending on the input parameters of the radiation and the medium. Under conditions of low particle concentration, it is correct to use the approximation of an effective medium [2] with a refractive index $n_{eff} = n_m\sqrt{1 + 2\rho V\left(n_p / n_m - 1\right)}$. It is obvious that a nonlinear contribution to the refractive index of the medium n_{nl} is made by the nonequilibrium redistribution of particles in the radiation field:

$n_{nl} = (n_p - n_m)\rho(r,z)\mathrm{V}$, where the particle concentration is the result of solving the convection-diffusion equation:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\left[\rho\vec{v}(\vec{r}) - D\vec{\nabla}\rho\right] = 0 \qquad (5)$$

where D is the diffusion coefficient, t is the time, v is the particle velocity due to the action of the gradient force $\vec{F}_{grad}$ and the forward scattering force $\vec{F}_{scat}$: $\vec{v} = \mu\vec{F}\left(|E|^2\right)$, μ is the particle mobility, $\vec{F} = \vec{F}_{grad} + \vec{F}_{scat}$. The study of radiation propagation is reduced to the joint solution of the modified nonlinear Schrödinger equation (6) and the convection-diffusion equation (5) [1]:

$$i\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{1}{2k_0 n_m}\Delta E + k_0 V\left(n_p - n_m\right)\rho(\vec{r})E + i\frac{\sigma}{2}\rho(\vec{r})E = 0 \qquad (6)$$

Results and discussion

As the analysis shows, the motion of particles under the action of gradient forces determines the local nature of the optical nonlinearity of the suspension, while the action of forward scattering forces leads to a nonlocal dependence of the refractive index on z- coordinate.

Under conditions of local optical nonlinearity of the suspension, when the influence of forward scattering forces and absorption can be neglected, as the analysis showed, the propagation of a laser beam in the soliton mode is possible. In this case, the shape of the soliton will be determined by the exponential type of nonlinearity. Figure 1 shows the 3D image of stable propagation of a soliton with a wavelength of 500 nm in a 4 cm long cuvette with a cross section of 0.6 cm × 0.6 cm with a suspension of erythrocytes.

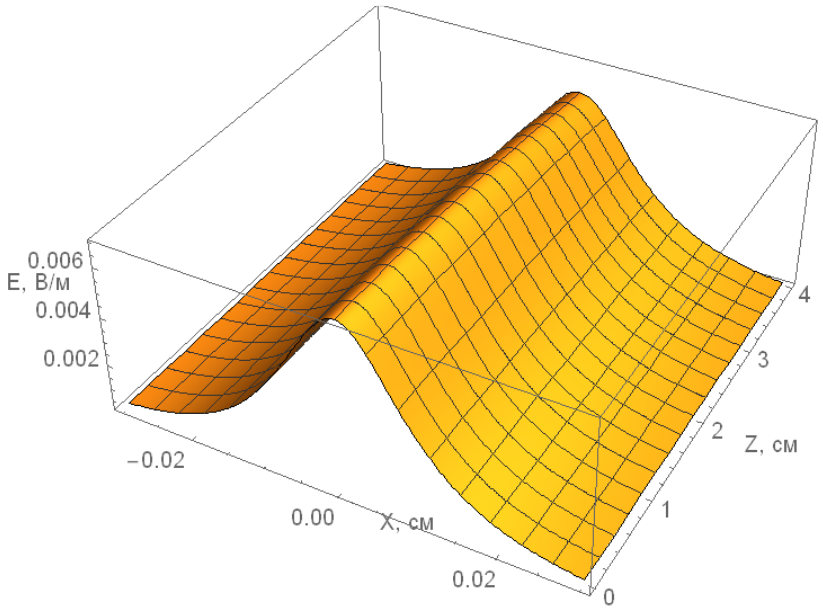


Figure 1. Distribution of the laser field strength E(x,z) during propagation in the soliton regime (wavelength 500 nm) in a 4 cm long cuvette with a cross section of 0.6 cm × 0.6 cm with a suspension of erythrocytes

With a simultaneous analysis of all light pressure forces, the system of equations (5-6) was solved numerically and within the framework of the variational approach. As the analysis shows, the nonlinear propagation scenario depends on the input power of the laser beam and may vary from the diffraction divergence of the beam to self-focusing. In the work, an estimate of the critical power of self-focusing P_{cr} was carried out. As is known, the threshold is determined by the condition of changing the mode of diffraction divergence of the beam by its self-channeling. According to our estimates, $P_{cr} = (1.22\lambda)^2 cK_B T / 32(n_p - n_m) \mathrm{V} \rho_0 \alpha$.

As follows from the calculations, the critical power of self-focusing in biosuspensions depends on the radiation wavelength, the temperature of the medium, the volume of the bioparticle, the initial concentration of particles, their polarizability and the difference between the refractive indices of the particles and the liquid. Beams with an input power P_{Bx} less than the critical one should experience diffraction divergence, and at $P_{in} > P_{cr}$ their self-focusing will occur. The calculations confirm the assumptions made. It should be noted that the effect of dissipation as the radiation propagates can lead to a change in the self-focusing mode to divergence. Figure 2 shows the results of numerical modeling of nonlinear scenarios of propagation of laser beams with a wavelength of 500 nm in a cuvette with a suspension of erythrocytes, taking into account the forward scattering force and dissipation depending on the input power of the beam relative to the critical value.

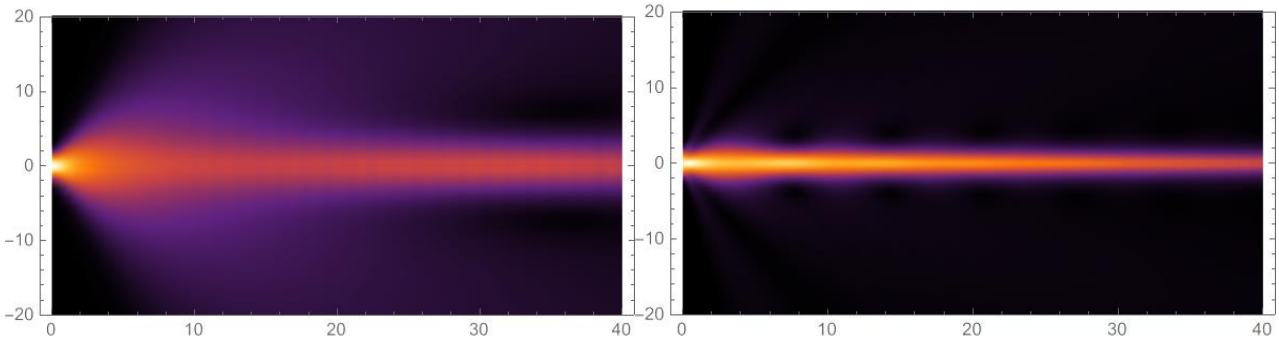


Figure 2. Dynamics of laser radiation propagation in erythrocyte suspension taking into account the forward scattering and dissipation forces as a function of on input power $P = P_{in}/P_{cr}$: (a) P =0.81, b) P =1.1

The calculations were obtained for dimensionless values of the forward scattering cross section b=0.05 and the dissipation parameter δ=0.01. The beam cross section and longitudinal coordinates are presented in dimensionless form. Fig. 2(a) demonstrates the diffraction divergence of the beam. At the same time, it should be noted that the effect of forward scattering promotes beam filamentation, somewhat smoothing the divergence process. As for the scenario shown in Fig. 2(b), the self-focusing process may be seen. However, the effect of concentration nonlinearity on self-focusing is weakened due to weak beam dissipation.

Conclusion

It is shown that redistribution of particles under the action of light pressure forces leads to the formation of a nonlinear waveguide in which a laser beam may propagate in the soliton regime.

References:

[1] A. Bezryadina [et al.] Phys. Rev. Lett. 119 (2017) 58101.
[2] R. El-Ganainy [et al.] Optics Express 15 (2007) 10207–10218.

Влияние высоты вертикального кремниевого солнечного элемента на эффективность

А. Э. Атамуратов*, Б. К. Жумабаев, М.М. Халиллоев, Ш. Рахманова,
Н. Д. Аминбоева, Х. Ш. Сапаров

*Ургенчский государственный университет, ул. Х Алимджана, 14,
220100 г. Ургенч, Узбекистан*

* e-mail: *atabek.atamuratov@urdu.uz*

Аннотация

В данной работе моделируется кремниевый двухпереходный вертикальный солнечный элемент с использованием TCAD. Рассматривается заивимость эффективности, тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и фактора заполнения от высоты солнечного элемента. Наблюдаются немонотонная скачкообразная зависимость эффективности от высоты солнечного элемента. Подробно объясняются причины наблюдаемой немонотонной зависимости на основе зависимости скорости оптической генерации от высоты солнечного элемента.

Ключевые слова: солнечный элемент, туннельный переход, концентраторная система, солнечная концентрация, эффективность солнечного элемента.

Введение

Одной из основных задач развития солнечных элементов (СЭ) является повышение их эффективности и уменьшение себестоимости. Для решения этой задачи предлагается использовать различные новые полупроводниковые материалы, в частности органические материалы и сравнительно новый тип полупроводников-перовскиты. Хотя предлагаемые новые материалы являются более дешевыми и сравнительно простой технологией получения, они обладают различными существенными недостатками в связи с чем до сих пор большое внимание уделяется увеличению эффективности СЭ на основе кремния, так как это один из наиболее исследованных полупроводниковых материалов и наиболее используемых при производстве солнечных элементов. Кроме этого с каждым годом стоимость этого материала уменьшается в связи с развитием технологии его получения.

Одной из структур СЭ на основе кремния, проявляющих высокую эффективность, являются многопереходные СЭ для концентраторных систем [1], в частности вертикальные многопереходные СЭ [2,3]. Использование вертикальных многопереходных СЭ (ВМПСЭ) в концентраторных системах позволяет как увеличить эффективность СЭ, так и сэкономить дорогой полупроводниковый материал. Свойства ВМПСЭ исследовались во многих работах [3,4]. В частности работах [3] рассматривалась зависимость эффективности от ширины n- и p-облас-тей, уровня легирования базы, солнечной концентрации в кремниевом вертикальном многопе-реходном СЭ, а в работах [4] рассматривались свойства ВМПСЭ на основе GaAS. Зависимость эффективности от высоты СЭ также рассматривалась в некоторых работах, но детального исследования этого эффекта не проводилось. Так в работе [5] теоретически рассматривалась зависимость тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и эффективности от высоты структуры СЭ, но исследование ограничилось рассмотрением высоты до 80 мкм и рассматривалось влияние монохроматического излучения, а не всего солнечного спектра. В данной работе рассматривается зависимость эффективности вертикального двухпереходного СЭ от высоты в широком диапазоне его значений и от концентрации солнечного излучения.

Структура и параметры солнечного элемента и условия моделирования

Рассматриваемая структура кремниевого двухпереходного вертикального СЭ показана на рис.1. Солнечные элементы в этой структуре последовательно соединены с помощью туннельного перехода. Туннельный переход сформирован из p^{++} - n^{++} - перехода. Геометрические и физические параметры рассматриваемого СЭ представлены в таблице 1. Высота структуры варьировалась от 5 до 600 мкм.

Двухмерное моделирование проводилось с использованием TCAD Sentaurus. Была использована дифффузионно-дрейфовая транспортная модель, в модели подвижности были учтены зависмость от уровня легирования и включена рекомбинация Шокли-Рида-Холла.

Так как контакт между солнечными элементами осуществляется туннельным переходом для расчета туннельного тока использовали Band2Band модель и в SRH рекомбинационной модели использовали модель Шенка для туннелирования через ловушки. Используемая физическая модель была калибрована сравнением J-V характеристик экспериментального [3] и моделируемого солнечного элемента с подобными параметрами (Рис. 2) хотя в экспериментальном образце контакт между p-n переходами металлический. Здесь предполагается, что в активном режиме на туннельный переход падает малое напряжение, соответствующее области туннельного тока и поэтому туннельный контакт ведет себя как омический как и в случае с СЭ с металлическими контактом между p-n переходами.

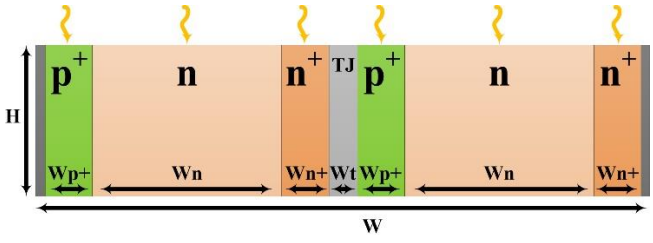


Рисунок 1. Структура кремниевого двухпереходного солнечного элемента с двумя p-n переходами соединенными туннельным переходом. Геометрические размеры структуры приведены в таблице 1.

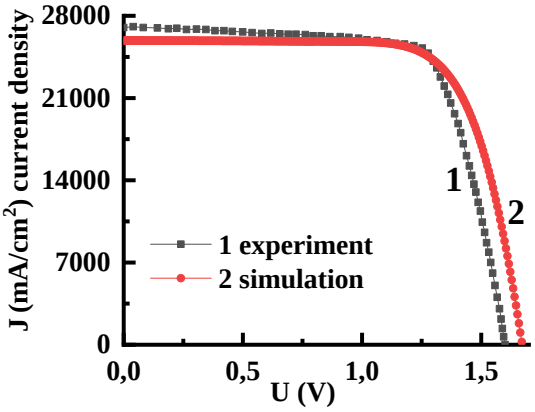


Рисунок 2. J-V характеристика экспериментального и моделируемого вертикального солнечного элемента с двумя p-n переходами с одинаковыми параметрами.

Таблица 1. Геометрические параметры и уровни легирования моделируемого ВМПСЭ

H (мкм)	W_{p+} (мкм)	W_n (мкм)	W_{n+} (мкм)	W_{p++} (мкм)	W_{n++} (мкм)	p^+ ($см^{-3}$)	n^+ ($см^{-3}$)	n ($см^{-3}$)	p^{++} ($см^{-3}$)	n^{++} ($см^{-3}$)
5-600	5	185	5	0.02	0.014	5e18	1e19	1e14	2e20	1.1e20

Результаты моделирования и их обсуждение

Результаты моделирования показывают, что эффективности ВМПСЭ в основном уменьшается с увеличением высоты структуры, но имеет при этом скачкообразный характер (рис. 2. а). Для анализа такого поведения рассматривались зависимости Isc, Uoc, FF от высоты структуры H СЭ. Согласно формуле эффективности (1) для вертикального СЭ приведенного в [6] она кроме указанных выше величин, зависит также от высоты и толщины структуры:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF \cdot H}{P_{in} \cdot W}, \quad (1)$$

где P_{in} - мощность падающего солнечного излучения на единицу площади, W - ширина структуры солнечного элемента.

Согласно (1) уменьшение эффективности в основном определяется уменьшением плотности тока короткого замыкания, который в рассматриваемом диапазоне высот уменьшается на несколько порядков, в то время как фактор заполнения FF увеличивается всего на несколько процентов. Напряжение холостого хода также уменьшается способствуя уменьшению эффективности. Уменьшение плотности тока вызывается увеличением площади сечения перпендикулярного направлению тока связанным с увеличением высоты. Скачкообразный же характер зависимости эффективности в основном определяется зависимостью тока короткого замыкания от высоты элемента (рис.2 б). Такое поведение I_{sc} определяется зависимостью скорости оптической генерации от высоты солнечного элемента (рис.3). Эта зависимость построена из зависимости скорости оптической генерации в структуре от длины волны солнечной радиации при различных высотах солнечного элемента. Очевидно, что такая зависимость скорости оптической генерации обусловлена как зависимостью глубины поглощения от длины волны так и формой спектра солнечной радиации [6].

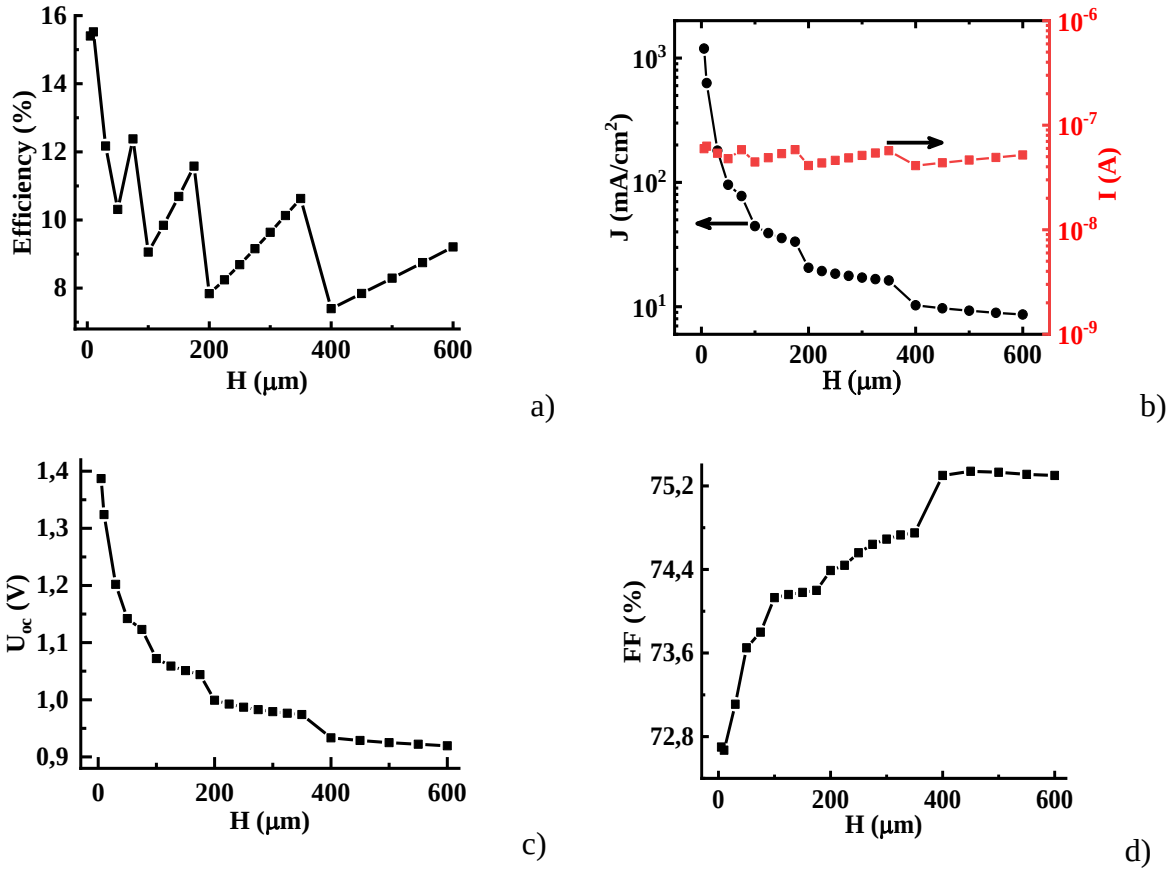


Рисунок 2. Зависимость эффективности (a), плотности тока и тока (b), напряжения холостого хода (c) и фактора заполнения (d) от высоты СЭ

На рис. 2 видно, что зависимость плотности тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и FF от высоты имеет ступенчатый характер в то время как зависимость эффективности от высоты имеет резко выраженный скачкообразный характер. Согласно формуле (1) это связано с “усиливающим” эффектом высоты H. Это можно увидеть при сравнении зависимостей приведенной эффективности $J_{sc}V_{oc}FF/P_{in}$ и эффективности от высоты H на рис.4.

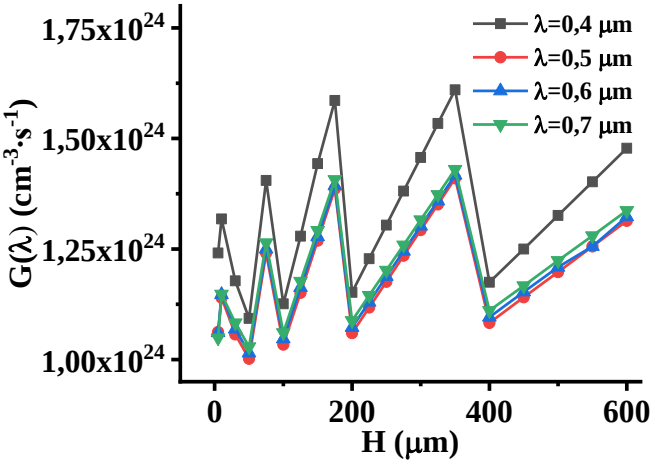


Рисунок 3. Зависимость скорости оптической генерации от высоты СЭ при различных длинах волн солнечного излучения при солнечной концентрации 1 Солнце

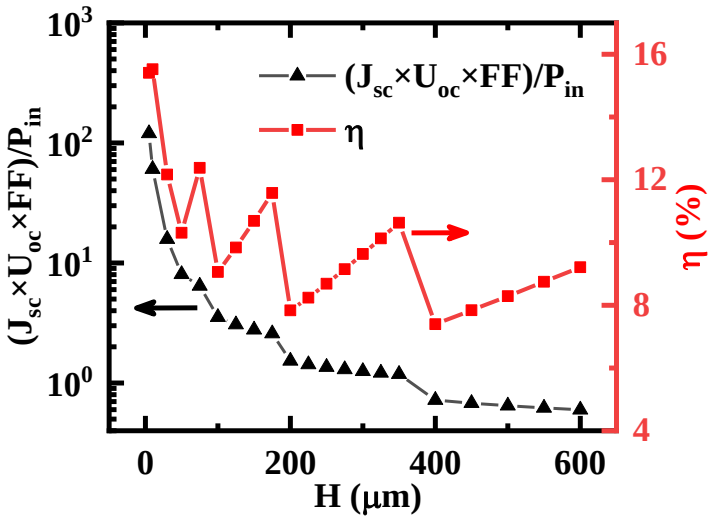


Рисунок 4. Зависимость эффективности и приведенной эффективности $\frac{J_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{P_{in}}$ от высоты СЭ

Заключение

Результаты моделирования показывают, что эффективность вертикального солнечного двухпереходного СЭ немонотонно зависит от его высоты. Особенностью эффекта высоты является то что при изменении высоты эффективность может сильно варьироваться. Так при изменении высоты между 200 и 400 мкм эффективность может увеличиться примерно до 6%, что является очень существенным увеличением. Поэтому расчет оптимальной высоты вертикального СЭ является очень важным фактором при разработке вертикальных СЭ.

Список использованных источников:

[1] M. Ochoa [и др.] Prog. Photovolt. Res. Appl. 24 (10) (2016) 1332–1345.
[2] A. Gover [и др.] IEEE Trans. Electron Devices ED-21 (6) (1974) 351–356.
[3] B. L. Sater [и др.] Proc. Conf. Rec. 29th IEEE Photovolt. Spec. Conf. (2002) 1019–1022.
[4] C. Outes [и др.] IET Renew. Power Gener. (2022) 1–12.
[5] G. Sahin, Results in Physics 8 (2018) 257-261.
[6] A.E. Atamuratov, Proc. 14th Spanish Conference on Electron Devices (CDE) (2023) 125.

Воздействие высокоэнергетических заряженных частиц на электронные компоненты

Ю. В. Богатырев*, Д. А. Огородников, Д. Н. Жданович, Н. Е. Жданович, Е. Д. Бурый

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь

**e-mail: bogat@physics.by*

Аннотация

Представлен аналитический обзор по проблемам воздействия высокоэнергетических заряженных частиц на электронные компоненты (ЭК), предназначенные для космического применения. Рассмотрены радиационные эффекты в полупроводниковых приборах (ПП) и интегральных схемах (ИС), а также методы оценки и обеспечения их радиационной стойкости.

Ключевые слова: высокоэнергетические протоны, тяжелые заряженные частицы, электронные компоненты, радиационная стойкость, моделирование.

Введение

Проблема стойкости микроэлектронных приборов к воздействию различных ионизирующих излучений (ИИ) стоит перед многими разработчиками техники, эксплуатируемой в условиях космического пространства (КП). Использование изделий электронной техники (ИЭТ) в полях проникающих излучений КП определяется рядом факторов: сложностью выполнения полного цикла работ по обеспечению требований радиационной стойкости, невозможностью производства полной номенклатуры радиационностойких изделий. Большое значение также имеет разработка методов оценки (прогнозирования, моделирования) радиационной стойкости ИЭТ в КП [1-3].

Основные результаты рассмотрения информационных источников

Наибольшее количество отказов бортовой аппаратуры (БА) вызвано воздействием ИИ КП. Главной причиной отказов БА космического аппарата (КА) является повреждение комплектующих ИЭТ, состоящих из ПП и ИС [1-3].

Основными компонентами ИИ КП являются [2-4]: солнечные космические лучи (СКЛ), галактические космические лучи (ГКЛ), естественные радиационные пояса Земли (ЕРПЗ), потоки электронов и ионов высоких энергий и искусственные радиационные пояса Земли. ГКЛ состоят в основном из протонов (85%), ядер гелия (13-14%), тяжёлых ядер с атомным номером до 26 (1-2%) с энергиями 10^2 - 10^{15} МэВ. СКЛ появляются в результате хромосферных вспышек. СКЛ состоят в основном из протонов, энергия которых лежит в диапазоне 10^6 - 10^{10} эВ, однако плотность их потока мала: 10^7 - 10^8 $м^{-2}·с^{-1}$. Радиационные пояса образуются в результате захвата и последующего удержания магнитным полем Земли заряженных частиц (электронов и протонов). Характерные значения энергии частиц ЕРПЗ находятся в диапазоне 10^5 - 10^8 эВ, плотность потоков составляет 10^8 - 10^{12} $м^{-2}$ $с^{-1}$.

ИИ КП при воздействии на ЭК вызывает дозовые эффекты как результат воздействия электронов и протонов (частицы низких энергий до 1 МэВ) и одиночные сбои (ОС) SEE (Single Event Effect) как результат воздействия ГКЛ и СКЛ — тяжелых заряженных частиц (ТЗЧ) и высокоэнергетических протонов (частицы относительно высоких энергий свыше 1 МэВ). В настоящее время эффекты ОС являются одной из главных причин, ограничивающих стойкость радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) на борту КА (рис. 1) [5].

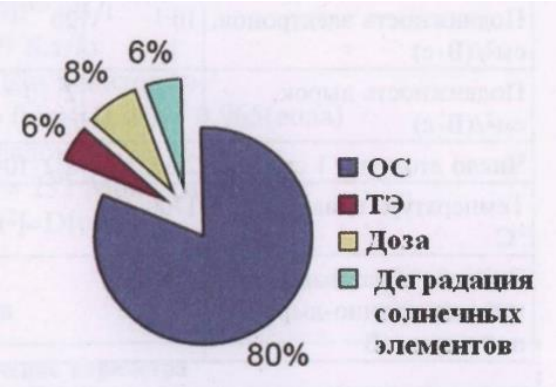


Рисунок 1. Причины отказов и сбоев РЭА КА от воздействия ИИ КП [5]

В первом приближении все эффекты ОС разделяют на 2 класса: 1) Обратимые (мягкие) сбои (Soft Errors): имеется возможность исправления этой ошибки программными методами без отключения питания аппаратуры; 2) Переходные сбои в работе аналоговых и аналогово-цифровых ИС, обусловленные импульсом тока от попадания ТЗЧ или протона в какой-либо активный p-n-переход ИС [2, 3].

Одним из самых опасных подвидов SEE является защелкивание транзисторов (Single Effect Latchup, SEL) в пропускающем состоянии (тиристорный эффект - ТЭ). При этом возможны разрушения транзисторов и «разрыв» вентиля – SEGR (Single Event Gate Rupture). При воздействии ТЗЧ могут происходить кратковременные изменения выхода логического элемента – SET (Single Event Transient), элементов памяти – SEU (Single Event Upset), изменяющие состояние логических элементов [2, 3].

Вероятность возникновения катастрофического отказа в бортовой аппаратуре (БРЭА) за счет действия ТЗЧ КП можно рассчитать по формуле:

$$P(t) = 1\text{-}\exp(-\nu^{T}_{БРЭА}\, xt),$$

где $\nu^{T}_{БРЭА}$ — частота возникновения возможных отказов БРЭА; t — время, в течение которого БРЭА находится во включенном состоянии при установленном сроке активного существования КА [6].

В работе [7] анализируются возможности экспериментального определения стойкости ИС к эффектам от ионов космического пространства путем многократного облучения их на ускорителе ионами высоких энергий (> 30-40 ГэВ) через поглотители различной толщины и с большим остаточным пробегом в подложке ИС. Обосновывается точка зрения, что подобная методика, с одной стороны, более полно имитирует условия КП, а с другой – позволяет проводить испытания в более экономичном режиме – из-за отсутствия необходимости удаления корпуса ИС и использования только одного типа иона.

В работе [8] подробно рассмотрено влияние одиночных эффектов на характеристики мощных МОП-транзисторов. Одиночные радиационные эффекты возникают из-за взаимодействия высокоэнергетических тяжёлых ионов и протонов с полупроводниковым материалом транзистора. Частицы ионизируют атомы кремния на своём пути следования в толще материала. При прохождении ТЗЧ в эпитаксиальном слое силового транзистора генерируются электронно-дырочные пары. В вертикальном электрическом поле происходит разделение заряда: дырки дрейфуют в сторону интерфейса Si/SiO_2, а электроны – в сторону стока. Кроме того, электроны и дырки радиально диффундируют из ионизационного следа. На границе окисел–полупроводник накапливается избыточная концентрация дырок. Это связано с тем, что дырки дрейфуют в горизонтальном электрическом поле медленнее, чем электроны – в вертикальном. Аккумуляция дырок на границе Si/SiO_2 приводит к появлению дополнительного заряда, а значит дополнительного электрического поля, которое запускает пробой подзатворного окисла. На рис. 2 представлены электрические характеристики транзистора (ток стока и ток затвора) до и после пробоя подзатворного диэлектрика.

Для создания радиационно-стойких микросхем применяют [9]: дорогостоящие технологии, например, «кремний на диэлектрике» (англ. Silicon-on-insulator, SOI), исключающие тиристорные эффекты. Хорошо зарекомендовала себя техно-логия КНС –

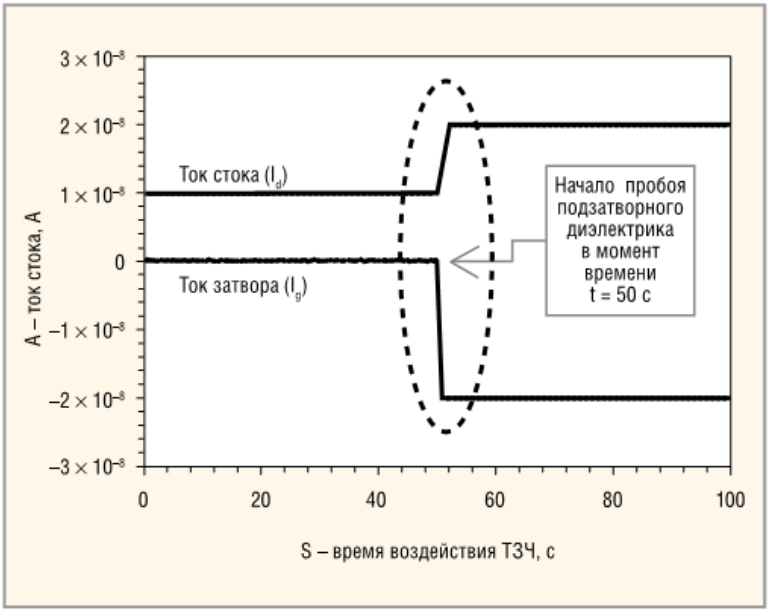


Рисунок 2. Токи стока и затвора, возникающие вследствие пробоя подзатворного диэлектрика транзистора под воздействием ТЗЧ [8]

кремний на сапфире. Применяют отключе-ние питания на период воздействия ТЗЧ, помехоустой-чивые коды, используют сохранение нескольких состо-яний шины данных с некоторым интервалом и последующее голосование «по большинству голосов», например, «два из трёх», «три из пяти». Методы обеспечения радиационной отказоустойчивости – RHBD (Radiation Hardened By Design) включают парирования SEU ячеек статической оперативной памяти SRAM путем особого дублирования – DICE (Dual Inter_locked Storage). Для парирования отказов используют тройное резервирование (Triple Modular Redundancy, TMR) или мажоритирование.

Для защиты космической электроники от воздействия ТЗЧ применяется ряд архитектурных и схемотехнических мер, в частности, это резервирование и использование сбоеустойчивых схем. В интегральных схемах, выполненных по технологии порядка 65 нм, одна частица может сбить несколько копий резервированного сигнала или затронуть несколько чувствительных узлов ячейки DICE. В работе [10] представлены рекомендации по разработке топологии ИС, которые позволят минимизировать кратность множественных сбоев при поддержании высокой плотности устройств, тем самым усилив эффективность архитектурных мер защиты.

В работе [11] обоснована методика оценки эквивалентных значений линейных потерь энергии (ЛПЭ) по результатам облучения кристалла БИС локальным лазерным излучением и гамма-импульсом. Методика основана на пересчете энергии лазерного излучения в эквивалентные значения ЛПЭ с использованием результатов измерений пороговой энергии для возникновения эффекта и характеристик ионизационной реакции в цепи питания БИС. В предлагаемой методике устранены погрешности, обусловленные заданием числовых параметров взаимодействия оптического излучения с полупроводниковыми структурами и неопределенностью характеристик полупроводниковых структур.

Для предотвращения неисправности при возбуждении импульса в результате ОС переключения применяется конструктивное решение схем комбинаторной логики с использованием защитного вентиля, позволяющего удалять SET-импульс до фиксации сбоя [12]. Защитный вентиль представляет собой буферную схему с двумя входами и одним выходом (рис. 3). Если входные сигналы не совпадают, полное выходное сопротивление вентиля велико и значение выходного напряжения не меняется до тех пор, пока ток утечки не вызовет его изменение. Если входные сигналы совпадают, вентиль действует как инвертор. Защитный вентиль размещается между блоком комбинаторной логики и схемой регистратора состояния, один входной сигнал которого может быть задержан (рис. 3).

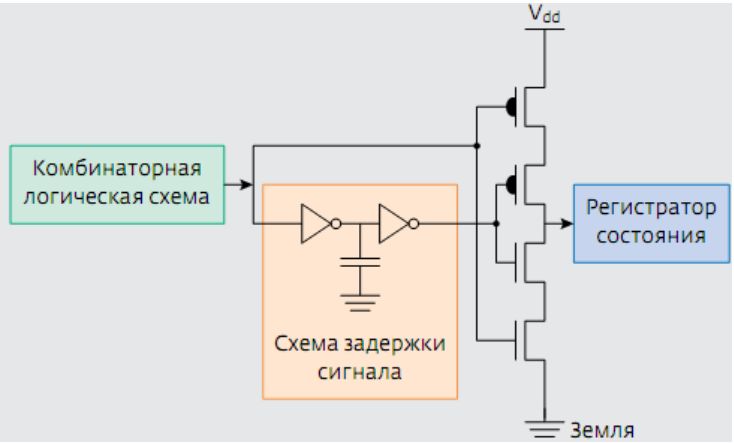


Рисунок 3. Защитный вентиль в схеме комбинаторной логики [12]

В работе [13] рассматриваются вопросы моделирования эффектов в КМОП-структурах при воздействии ТЗЧ. Предлагаемая методика позволяет рассчитать для заданного значения ЛПЭ падающих частиц форму импульса диффузионной составляющей ионизационного тока и зависимость собранного заряда от времени после попадания частицы. По полученной зависимости собранного заряда от значения ЛПЭ ТЗЧ может быть определено пороговое значение ЛПЭ ТЗЧ для обратимых ОС. В качестве порогового выбирается значение ЛПЭ, при котором собранный заряд равен заряду переключения логического состояния КМОП-триггера.

Заключение

Подготовлен аналитический обзор по вопросам воздействия высокоэнергетических заряженных частиц на ЭК (ПП и ИС) в космических условиях. Рассмотрены основные космические факторы: ЕРПЗ, СКЛ, ГКЛ. В настоящее время эффекты ОС являются одной из главных причин, ограничивающих стойкость РЭА на борту КА. Показано влияние одиночных эффектов на характеристики мощных МОП-транзисторов (возникновение пробоя подзатворного диэлектрика транзистора под воздействием ТЗЧ). Рассмотрены методы оценки (моделирования) и обеспечения радиационной стойкости ИЭТ в КП.

Список использованных источников:

[1] Ф.П. Коршунов [и др.] Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Минск: Наука и техника (1986) 254.
[2] А.И. Белоус [и др.] Космическая электроника. Кн. 2. М.: Техносфера (2015) 488.
[3] А.И. Чумаков. Радиац. эффекты в интегральных схемах. М.: Техносфера (2024) 384.
[4] Н.Д. Сёмкин [и др.] Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета 14 (2015) 58-72.
[5] R. Ecoffet. 2011 IEEE Nuclear and Space Radiation Effects Conference. Short Course Notebook. Las Vegas, Nevada (2011) IV-1 — IV-72.
[6] C. Ritter. 1996 IEEE Nuclear and Space Radiation Conference. Short Course: Indian Wells, California (1996) 1-1 — 1-52.
[7] Р.Г. Усеинов [и др.] МЭС-2018. Москва (2018) 197-201.
[8] А. Соколов. Современная электроника 6 (2015) 54-58.
[9] С.Ф. Тюрин [и др.] Вестник ВГУ, серия: системный анализ и информационные технологии 3 (2017) 42-54.
[10] А.О. Балбеков [и др.] МЭС-2020. Москва (2020) 132-139.
[11] А.И. Чумаков [и др.] Микроэлектроника 41(4) (2012) 243–247.
[12] Л. Мироненко [и др.] Электроника НТБ 8 (2012) 74-87.
[13] К.В. Зольников [и др.] Программные продукты и системы 3 (2011) 17-21.

Диффузионная природа α-релаксации в аморфных твердых телах

Ю. Е. Калинин*, В. Б. Багатнов, В. А. Макагонов, И. И. Попов, В. А. Фошин

Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, 394006 г. Воронеж, Российская Федерация

** e-mail: kalinin48@mail.ru*

Аннотация

Представлен анализ результатов последних исследований неупругих явлений вблизи температуры стеклования по установлению природы α-релаксации в аморфных твердых телах различного типа и состава. Эспериментально наблюдаемый экспоненциальный рост внутреннего трения в области α-релаксации связывается с миграцией вакансионодобных дефектов в аморфной структуре под действием механических напряжений. Предполагается, что до температуры стеклования концентрация мигрирующих дефектов остается постоянной, а после перехода в состояние термодинамического равновесия растет по экспоненциальному закону.

Ключевые слова: аморфные тела, α-релаксация, температура стеклования.

Введение

Точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки и другие несовершенства кристаллической решетки определяют неупругие свойства кристаллов, управляют процессами диффузии, значительно влияют на электрические, магнитные и тепловые свойства. Другими словами, физические свойства кристаллов структурно-чувствительны и в существенной степени зависят от наличия в материале тех или иных дефектов кристаллической структуры и их концентрации. Результаты исследований аморфных твердых тел показывают, что их свойства также структурно-чувствительны и зависят от условий получения, последующей термообработки и других внешних воздействий на их внутреннюю структуру [1]. По аналогии с кристаллами структурно-чувствительные свойства аморфных твердых тел принято связывать с присутствием в их структуре точечных дефектов [2]. В плотноупакованных структурах, какими являются металлические стекла, дефекты связывают с наличием локальных областей уменьшенной плотности, называемых свободными объемами. Для ковалентно-связанных стекол простейшим дефектом является оборванная связь [3].

Анализ результатов последних исследований по установлению природы α-релаксации в аморфных твердых телах различного типа и состава показал, что независимо от типа и состава аморфных твердых тел наблюдаются общие закономерности изменения неупругих свойств вблизи температуры стеклования [2]. В частности, установлено, что за максимум α-релаксации в различных стеклах: металлических [4], объемных металлических [5], халькогенидных [6], оксидных [7], в аморфных полимерах [8] ответственны дефекты аморфной структуры. В предлагаемом докладе представлен анализ результатов последних исследований по влиянию таких дефектов на неупругие свойства некоторых аморфных твердых тел [2].

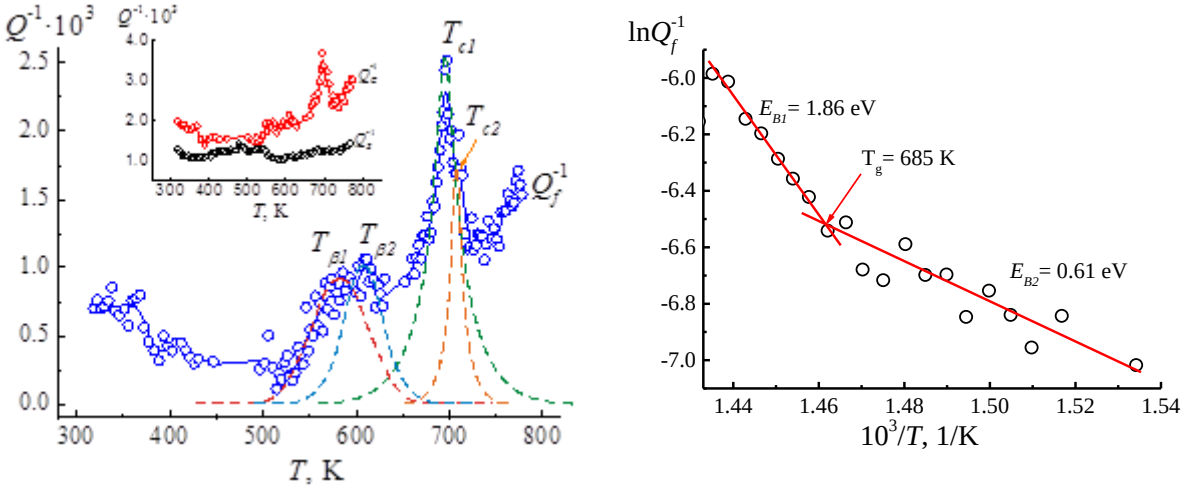
Экспериментальная часть

Для получения экспериментальных образцов использовался метод ионно-лучевого напыления керамических мишеней соответствующего состава. В качестве подложек использовались керамические пластины ситалла марки СТ-50, стекло и кремний. Толщина полученных пленок была измерена на интерферометре МИИ-4.

Внутреннее трение (ВТ) измеряли методом свободно затухающих изгибных колебаний образца в интервале температур от 300 до 800 К на инфранизких частотах по методике, описанной в работе [7].

Результаты и обсуждение

На рисунке 1а представлена температурная зависимость внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ образца, состоящего из пленки аморфного оксида олова на кремниевой подложке. На представленной зависимости наблюдаются два главных максимума. Положение первого широкого максимума ВТ при $T \sim 600$ К слабо изменяется с изменением частоты механических колебаний и, по аналогии с полимерами, может быть классифицирован как максимум β – релаксации, а второй более высокий максимум (при $T \sim 690$ К) – как максимум α – релаксации [8].



а) б)

Рисунок 1. Температурные зависимости внутреннего трения аморфного оксида олова в координатах $Q^{-1} \propto T$ (а) и $\ln Q^{-1} \propto 1/T$ (б) с подложкой (Q_C^{-1}), подложки из кремния (Q_S^{-1}) и пленки оксида олова (Q_f^{-1})

Анализ температурной зависимости ВТ показал, что рост внутреннего трения при температурах выше 650 К связан с миграцией кислородных вакансий и описывается уравнением [9]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right) \quad (1)$$

на низкотемпературном участке с энергией миграции $E_m = 1.22 \pm 0.08$ эВ и уравнением

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m/2 + E_v}{kT}\right). \quad (2)$$

на высокотемпературном участке с энергией образования $E_v = 1.25 \pm 0.08$ эВ (рис. 1б).

Наличием вакансионодобных дефектов объясняются и максимумы β-релаксации, наблюдаемые при $T_{\beta1} = 585$ К и $T_{\beta2} = 603$ К (рис. 2). Аналогичные закономерности изменения ВТ в области максимума α-релаксации наблюдаются и на температурной зависимости внутреннего трения полимерной аморфной структуры эпоксидного связующего Т20-60 вблизи температуры стеклования (рис. 3). В отвержденном при комнатной температуре связующем Т20-60 в области α-релаксации на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для низкотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдаются три прямолинейных участка с разными углами наклона (рис. 3б).

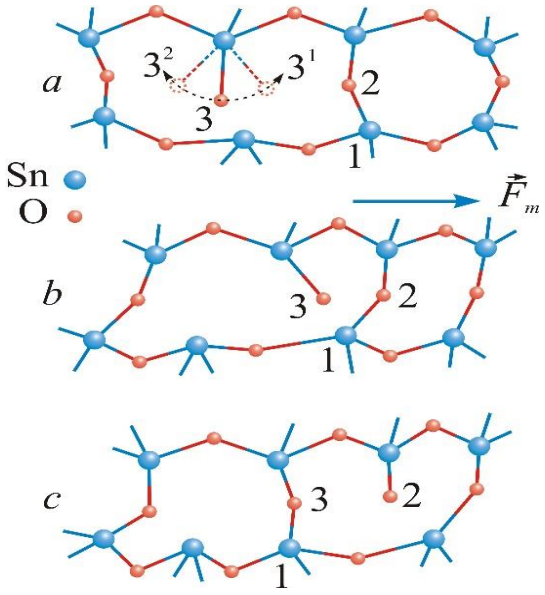


Рисунок 2. Модель структуры аморфного диоксида олова SnO_2 с оборванными связями, поясняющая механизмы α- и β- релаксации ВТ

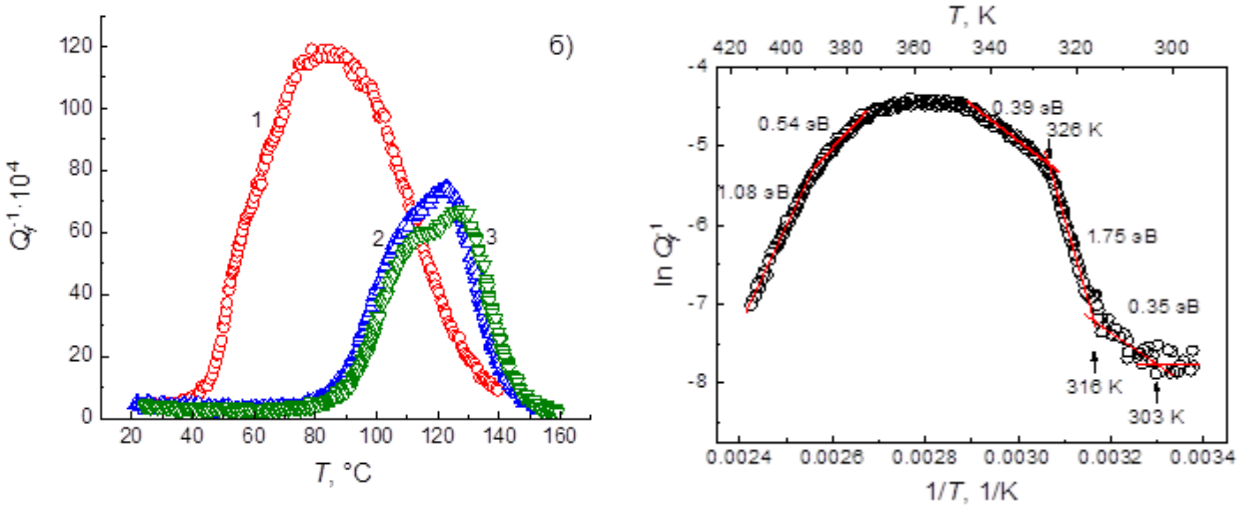
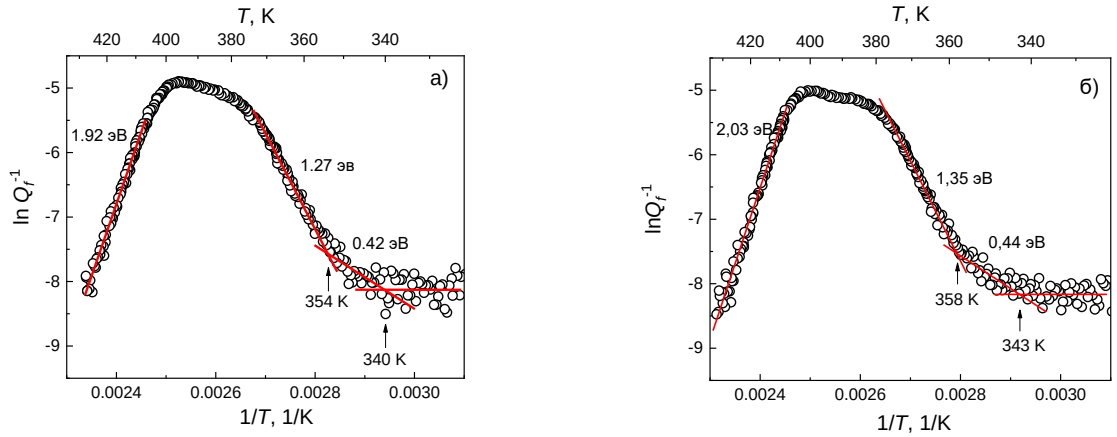


Рисунок 3. Температурные зависимости внутреннего трения полимерного образца Т20-60 после вычета вклада подложки (б), отвержденного при комнатной температуре (кривая 1), после нагрева до 140 °С (кривая 2) и после повторного нагрева до 140 °С (кривая 3) (а), а также зависимость $\ln Q^{-1}(1/T)$ отвержденного при комнатной температуре образца

В доотверждённом полимере Т20-60 в области α-релаксации на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для низкотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдаются два прямолинейных участка с разными углами наклона, связываемые с миграцией вакансиоподобных дефектов сформировавшейся полимерной сетки (рис. 4). Сделаны оценки энергии миграции и энергии образования вакансиоподобных дефектов основной полимерной сетки, которые оказались равны E_{m2} = 0.88 ± 0.08 эВ и E_{v2} = 0.91 ± 0.08 эВ.

В таблице 1 представлены результаты оценок энергии миграции и энергии образования вакансиоподобных дефектов для некоторых аморфных систем из температурных зависимостей ВТ до температуры стеклования и после T_g соответственно.



Рисуное 4. Температурные зависимости внутреннего трения связующего Т20-60 в координатах $\ln Q^{-1}(1/T)$ после вычета вклада подложки для полимера после (а) первого и (б) второго нагрева

Таблица 1. Энергии образования (E_v) и миграции (E_m) вакансиоподобных дефектов некоторых аморфных систем

№ п/п	Система	E_m, эВ	E_v, эВ
1	Сплав $Cu_{66}Ti_{34}$	0,94 ± 0,04	0,93 ± 0,04
2	Пленка SnO_2	1,22 ± 0.08	1.25 ± 0.08
3	Пленка $BiFeO_3$	0.80 ± 0.08	0.88 ± 0.08
4	Полимер Т-107	0,72 ± 0,08	1,41 ± 0,08
5	Полимер Т20-60 Частично полимеризованный	0,70 ± 0,08	1,40 ± 0,08
6	Полимер Т20-60 полностью полимеризованный	0.88 ± 0.08	0,91 ± 0,08

Заключение

Представлены результаты исследования по влиянию кислородных вакансий на неупругие свойства тонкопленочных металлических стекол, оксидов металлов и аморфных полимеров. По экспериментальным зависимостям $\ln Q^{-1}$ от 1/T в области процесса α-релаксации были сделаны оценки энергии миграции и энергии образования вакансиоподобных дефектов исследуемых образцов.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGM-2023-0006).

Список использованных источников:

[1] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. Л.: Наука (1972) 424.
[2] Ю.Е. Калинин [и др.] Аморфные твердые тела. ИНФРА-М (2023) 171.
[3] Ю.Р. Закис. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Зинатне (1984) 202.
[4] S.A. Gridnev [и др.] Technical Phys. 92(2) (2022) 224-230.
[5] Н.П. Кобелев [и др.] Физика твердого тела 45(12) (2003) 2124-2130.
[6] В.С. Биланич, [и др.] Физика твердого тела. 52(9) (2010) 1698-1706.
[7] S.A. Gridnev [и др.] J. Alloys Compd. 918 (2022). 165610.
[8] Ю. Е. Калинин [и др.] Высокомолекулярные соединения. Серия А 64(1) (2022) 3–12.
[9] K.S. Gabriels [и др.] Thin Solid Films 804 (2024) 140504.

Влияние радиационно-термических воздействий на темновой ток кремниевых фотоумножителей

Д. А. Огородников[1]*, Ю. В. Богатырев[1], Е. Д. Бурый[1], С. Б. Ластовский[1], А. М. Лемешевская[2], В. С. Цымбал[2], С. В. Шпаковский[2]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г.Минск, Республика Беларусь,
[2]ОАО «ИНТЕГРАЛ» – Управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул.Казинца, 121А, 220108 г. Минск, Республика Беларусь

*e-mail: *dimaogorodnikov@gmail.com*

Аннотация

Исследовано влияние радиационно-термических воздействий на вид обратной ВАХ кремниевых фотоумножителей (SiФЭУ) с ячейками n^+-p-p^+-типа, оптически изолированными металлизированными канавками. Выводы металла канавок были электрически соединены через гасящие резисторы с n^+-областями ячеек. При облучении SiФЭУ в режиме лавинного пробоя темновой ток увеличивается в 10^4 раз при поглощенной дозе гамма-квантов Co^{60} $D = 1{,}0 \cdot 10^5$ рад. Радиационные нарушения темнового тока SiФЭУ восстанавливаются в результате изохронного отжига образцов при 125–250 °С, а также дополнительном облучении без обратного смещения.

Ключевые слова: кремниевые фотоумножители, вольтамперная характеристика, лавинный пробой, гамма-излучение, темновой ток.

Введение

Кремниевые фотоэлектронные умножители (SiФЭУ) относятся к приборам с внутренним усилением и предназначены для регистрации предельно слабого оптического излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, ионизирующих излучений и единичных фотонов. SiФЭУ содержат на одном кремниевом кристалле матрицу ячеек, каждая из которых представляет собой диод и включенный последовательно с ним гасящий резистор [1]. Все ячейки матрицы соединены параллельно. Приборы данного типа могут быть использованы в различных областях промышленности, научных исследованиях, медицинской технике, квантовой криптографии, приемниках детектирования ионизирующих частиц, лидарах, биофотонике и др.

В работе [2] исследовалось влияние гамма-квантов Co^{60} на вид обратной вольтамперной характеристики (ВАХ) SiФЭУ с ячейками в виде n^+-p-p^+-диодных структур. Для устранения эффекта перекрестных помех в исследуемых образцах применялась оптическая изоляция ячеек друг от друга с помощью разделительных металлизированных канавок в виде сетки. Исследовалось два варианта конструктивного исполнения SiФЭУ. У первого (SiФЭУ В1) выводы металла канавок соединялись через гасящие резисторы с n^+-областями активных ячеек, у второго (В2) – с p^+-областью. Авторами установлено, что у образцов SiФЭУ В1, облучаемых в режиме электрического пробоя, значение темнового тока I увеличивалось на четыре порядка при поглощенной дозе $D = 10^5$ рад, что связано с накоплением положительного заряда в изолирующих слоях разделительных канавок.

Представляет интерес исследование как радиационного, так и термического воздействия на вид обратной ВАХ облученных SiФЭУ. На практике термический отжиг датчиков изображения используется для восстановления параметров при высоких дозовых нагрузках

ионизирующих излучений (например, телескоп Хаббла, интегральный спектрометр международной гамма-астрофизической лаборатории (INTEGRAL)) [3].

Цель данной работы – исследование влияния облучения гамма-квантами Co^{60} и последующего изохронного отжига на вид обратной ВАХ кремниевых фотоумножителей с оптической изоляцией ячеек металлизированными канавками.

Экспериментальная часть

Объектом исследований являлись опытные образцы SiФЭУ, изготовленные в ОАО «Интеграл». Размеры кристаллов SiФЭУ составляли $S_{кр}$=1,44×1,44 мм^2 со светочувствительной площадью 1×1 мм^2 и размером одного пикселя 35×35 мкм^2 (всего 1004 пикселя). Пиксели представляют собой диодные n^+-p-p^+-структуры, изготовленные в эпитаксиальной пленке с удельным сопротивлением 5 Ом·см толщиной 3 мкм p-типа (3КДБ5), выращенной на низкоомной подложке p-типа КДБ(0.007÷0.020). Последовательно в цепи с каждым диодом выполнены гасящие резисторы. Напряжение лавинного пробоя SiФЭУ имело значение U_{br} = 34±1,0 В.

Ячейки SiФЭУ оптически экранировались друг от друга металлизированными канавками для устранения перекрестных помех. Вывод металла канавки электрически соединялся через гасящий поликремниевый резистор с n^+-областью ячейки.

Приборы облучались гамма-квантами Co^{60} на установке «Исследователь» в режиме лавинного пробоя при обратном смещении U_b выше значения U_{br}. Величина превышающего напряжения $\Delta U_b = |U_b - U_{br}|$ составляла 3 В. Отжиг проводился в печи на воздухе без обратного смещения.

Обратная ВАХ образцов SiФЭУ измерялась до и после радиационно-термических воздействий с помощью автоматизированного измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1/6 при нормальных условиях в темноте.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены обратные ВАХ образца SiФЭУ до и после облучения гамма-квантами Co^{60} дозой $D = 10^5$ рад при обратном смещении U_b = 37,2 В ($|U_b - U_{br}|$ = 3 В) и последующего изохронного (30 мин.) отжига с шагом 25 ^{0}C. На характеристике необлученного образца можно выделить три участка. Первый наблюдается при увеличении обратного смещения до 6 ÷ 7 В и соответствует неполному обеднению p-области диодных структур, второй – при U_b = 6 ÷ 34,2 В и соответствует полному обеднению p-области, а третий – при значениях обратного смещения выше напряжения пробоя U_{br} = 34,2 В.

Основные изменения обратной ВАХ в результате облучения наблюдаются на втором участке. Значение темнового тока I при U_b = 30 В возросло после $D = 1\cdot10^5$ рад в ~10^4 раз, что согласуется с результатами работы [2] для образцов SiФЭУ (В1).

Восстановление вида характеристики в результате изохронного отжига облученного образца начинается при температурах $T_{отж} \geq 125$ ^{0}C. На рисунке 2 показаны для разных значений обратного смещения U_b (5, 30 и 49 В) зависимости обратного тока от температуры отжига. Значение I при U_b = 5 В снижается до исходного (I = 0,41 нА) после отжига при $T_{отж}$ = 250 ^{o}C. Наиболее существенное уменьшение темнового тока при U_b = 30 В происходит при $T_{отж}$ = 125 ÷ 225 ^{o}C. Однако полного восстановления до исходного (I = 0,25 нА) значения не достигается даже при $T_{отж}$ = 325 ^{o}C.

Уменьшение лавинного тока (U_b = 49 В) при $T_{отж} \geq 175$ ^{o}C может быть связано с изменением сопротивления гасящих резисторов.

В работе [4] аналогичный тип исследуемых образцов SiФЭУ облучался альфа-частицами. Авторами было обнаружено, что радиационная деградация темнового тока облучаемых в режиме лавинного пробоя образцов сменяется его восстановлением при

последующем облучении в пассивном электрическом режиме. В данной работе исследовался аналогичный эффект и при гамма-облучении.

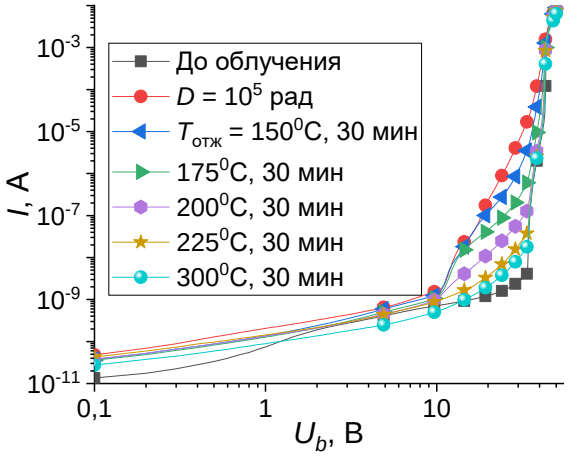


Рисунок 1. Обратные ВАХ образца SiФЭУ до и после облучения гамма-квантами Co^{60} дозой $D = 10^5$ рад при обратном смещении U_b = 37,2 В и последующего изохронного отжига

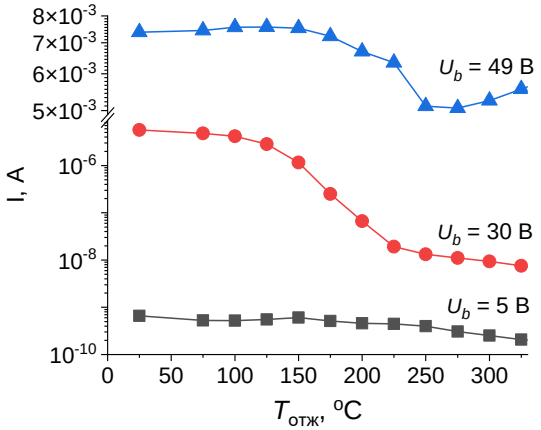


Рисунок 2. Изменение обратного тока облученного образца SiФЭУ в результате изохронного отжига

На рисунке 3 показаны обратные ВАХ до и после облучения гамма-квантами Co^{60} образца SiФЭУ с напряжением лавинного пробоя U_{br} = 30,5 В. Первоначально образец облучался до дозы $D = 4 \cdot 10^4$ рад при обратном смещении U_b = 33,5 В ($|U_b - U_{br}| = 3$ В) и после этого в пассивном режиме. На этапе облучения в активном режиме темновой ток увеличился на два порядка. Радиационные изменения характеристики схожи с представленными на рисунке 1. При последующем облучении без обратного смещения обратный ток уменьшается с ростом поглощенной дозы на участке полного обеднения p-области. Отметим, что темновой счет SiФЭУ определяется значением темнового тока при обратных смещениях близких к U_{br}. На рисунке 4 показана зависимость темнового тока при U_b = 30,5 В до и после облучения в различных электрических режимах образца SiФЭУ, что и на рисунке 3. Видно, что при суммарной дозе $D = 5{,}2 \cdot 10^4$ рад значение I уменьшилось практически до исходного. Для этого образец облучался в пассивном режиме дозой ($D = 1{,}2 \cdot 10^4$ рад) меньшей, чем в активном. Дальнейшее увеличение D сопровождается незначительным монотонным ростом I, что характерно при пассивном режиме облучения SiФЭУ данного типа [3].

При облучении в активном режиме образцов SiФЭУ на контакты металла канавки и слоя n^+-Si подается одно и то же значение положительного потенциала источника питания, а на контакт p^+-слоя – отрицательное значение. В изолирующих слоях разделительных канавок возникает электрическое поле, под действием сил которого возрастает выход электронно-дырочных пар. Накопленный в объеме диэлектрика положительный заряд усиливает напряженность электрического поля вблизи границы раздела p- и p^+-областей ячеек со слоем SiO_2. Усиление электрического поля вблизи окисла разделительных канавок стимулирует генерацию неравновесных электронно-дырочных пар, что ведет к увеличению темнового тока.

Восстановление значения темнового тока в результате изохронного отжига, а также дополнительного облучения SiФЭУ без обратного смещения связано с нейтрализацией положительного заряда, накопленного в слое SiO_2 канавок вблизи границы раздела с областью p-p^+-перехода ячеек. При изохронном отжиге это происходит в результате захвата на уровни дырочных ловушек электронов из валентной зоны диоксида в результате термоэмиссии, а при облучении в пассивном режиме – свободных электронов из числа генерируемых излучением электронно-дырочных пар.

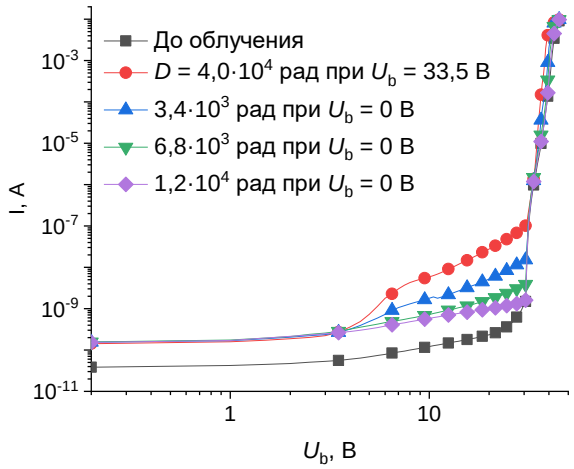


Рисунок 3. Обратные ВАХ образца SiФЭУ до и после облучения гамма-квантами Co^{60} в различных электрических режимах

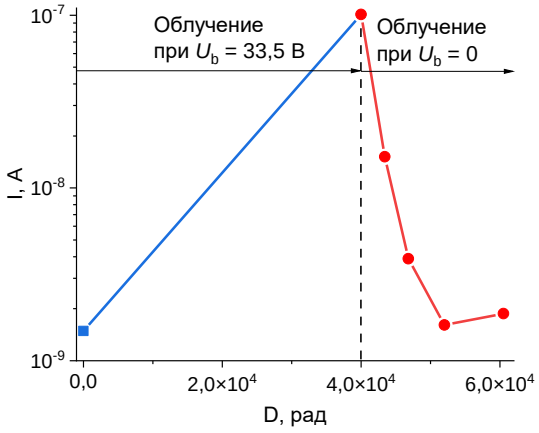


Рисунок 4. зависимость темнового тока при U_b = 30,5 В до и после облучения в различных режимах образца SiФЭУ. Штриховая линия на графике разделяет режимы облучения

Заключение

Исследовано влияние облучения гамма-квантами Co^{60} и последующего изохронного отжига на вид обратной ВАХ кремниевых фотоумножителей с ячейками n^+-p-p^+-типа, оптически изолированными металлизированными канавками. Выводы металла канавок были электрически соединены через гасящие резисторы с n^+-областями ячеек. Облучение SiФЭУ в режиме лавинного пробоя сопровождается увеличением темнового тока на несколько порядков при поглощенной дозе $D \leq 1{,}0 \cdot 10^5$ рад. Восстановление радиационных нарушений темнового тока облученных в активном режиме SiФЭУ происходит как в результате изохронного отжига образцов в диапазоне температур 125–250 °С, так и дополнительного облучения в пассивном электрическом режиме. В обоих случаях процесс восстановления темнового тока обусловлен нейтрализацией накопленного положительного дырочного заряда в слое SiO_2 канавок.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т23МЭ-024).

Список использованных источников:

[1] И. Р. Гулаков [и др.] Фотоприемники квантовых систем. УО ВГКС (2012) 276.
[2] Д. А. Огородников [и др.] Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 60 (3) (2024) 252–262.
[3] S. Dhombres [и др.] IEEE Transactions on Nuclear Science 61 (2014) 2923–2929.
[4] Д.А. Огородников [и др.] ВАНТ, Сер.: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру 3 (2021) 28–32.

Особенности применнеия кристаллов пирографита PG (002) в качестве монохроматора нейтронного потока

А. А. Павельева[1*], К. И. Бусуек[2]

[1]*Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт», Россия, г. Гатчина, Орлова роща, 1, 188300*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050*
* e-mail: *paveleva_aa@pnpi.nrcki.ru*

Аннотация

В данной работе описаны особенности, возникающие при работе с пиролитическим графитом в качестве устройства для монохроматизации нейтронного потока. Сообщается о решении проблем, возникающих в связи с его применением и о моделировании данного процесса для осуществления минимизации возникающих особенностей.

Ключевые слова: нейтроны, моделирование, монохроматоры, пирографит.

Введение

Поликристаллические материалы описываются не только своей микроструктурой, но и текстурой, которая представляет собой функцию распределения кристаллографических ориентаций зерен относительно внешней системы координат. Высокий вклад текстуры материала в его механические свойства и прочностные характеристики очевиден в достаточной степени. Что указывает на важность в исследовании текстуры новых материалов.

Метод нейтронной дифракции для анализа текстуры аналогичен хорошо известным рентгеновским методам дифракции. Однако основное преимущество нейтронной дифракции заключается в том, что взаимодействие нейтронов с материалом гораздо слабее и не зависит от количества электронов. Поэтому глубина проникновения нейтронов в исследуемый объем, примерно, на 3 порядка выше, чем рентгеновского излучения.

Экспериментальная часть

Установка текстурной нейтронной дифракции ТЕХ-2 (FRG-1, Германия), в рамках договора по научному сотрудничеству России и Германии, была передана в Петербургский институт ядерной физики имени П.Б. Константинова на реакторный комплекс ПИК (РК ПИК).

Существенное различие в мощностных характеристиках реактора FRG-1 и РК ПИК привело к необходимости модернизации установки ТЕХ-2 до установки под названием ТЕХ-3, которая бы соответствовала характеристикам РК ПИК и позволяла проводить исследования, соответствующие развитию науки в настоящем времени.

Одним из основных элементов станции ТЕХ-3 является монохроматор, применение которого позволяет из общего потока нейтронов выделять часть с требуемой длиной волны, что напрямую влияет на качество получаемых результатов. Принцип действия данного элемента основан на законе Вульфа-Брэгга, следствием которого является возможность выделения необходимой длины волны за счет оптимальной комбинации кристалла отражателя со свойственным ему межплоскостным расстоянием и углом поворота данного кристалла по отношению к направлению приходящего потока нейтронов.

В качестве кристалла отражателя для монохроматора установки ТЕХ-3 предлагается использовать Cu (111), Cu (200) и PG (002). Применение данных кристаллов позволит реализовать требуемый диапазон длин волн нейтронов, необходимый для проведения широкого спектра экспериментов.

Пиролитический графит PG является эффективным благодаря высокой отражательной способности, достигающей 90%. Его применение особенно актуально для образцов с межплоскостным расстоянием более 1,5 Å. Однако, в кристаллах PG отражение нейтронного потока происходит не только от плоскостей (002), но и от их высших порядков. Таким образом, был отмечен вклад высших гармоник в суммарную интенсивность потока нейтронов, приходящих на образец, что приводило к подавлению вклада нейтронов с полезной длиной волны в полученные результаты, существенно снижая разрешение полученных данных. Для решения данной проблемы возникает необходимость в применении следующего элемента - нейтронного фильтра. Одним из таких элементов является фильтр на основе графита, эффективно исключающий второй или третий порядки отражения.

Основной характеристикой графитового фильтра является его толщина. Подбор данного значения для обеспечения выполнения требуемых параметров нейтронного потока возможен за счет проведения моделирования всей установки и данного элемента в среде McStas.

Результаты и обсуждение

Для понижения интенсивности высших порядков отражения и повышения разрешающей способности установки при использовании монохроматора PG (002) была разработана и реализована математическая модель установки с фильтром перед монохроматором. В математической модели были использованы параметры установки, полученные с помощью аналитического расчета, которые считались близкими к предполагаемым оптимальным параметрам установки и были уточнены также в ходе математического моделирования.

Для определения оптимальных параметров фильтра проведено параметрическое исследование, в котором варьировалась толщина графитовой пластины в диапазоне от 0,00 до 0,15 м с шагом 0,01 м для режима моделирования: угол поворота монохроматора PG (002) с постоянной решетки 3,35Å $2\theta = 37{,}2°$, $\lambda_{min} = 0{,}8$ Å, $\lambda_{max} = 3$ Å. Исходный поток нейтронов имел интенсивность $4{,}7 \cdot 10^{13}$ усл. ед. (соответствующую реакторному комплексу ПИК для нейтроновода, выделенного под установку ТЕХ-3). Для достижения максимальной эффективности установки необходимо минимизировать потерю интенсивности на каждом из элементов установки, особенно на монохроматоре. Оптимальной толщиной графитового фильтра является та, при которой будет выполнено предположение, что влияние нейтронов второго и третьего порядка на спектр рассеянных образцом нейтронов будет незначительным и может быть учтено как шум в процессе обработки экспериментальных данных.

Заключение

При значении толщины фильтра в 12 см было отмечено достижение оптимальной эффективности фильтра. При последующем увеличении толщины наблюдалось только уменьшение интенсивности «полезных» нейтронов в общем потоке.

Список литературы

[1] P. K. Pranzas [и др.], GeNF-Exp.report Mueller (2009-2008).
[2] M. Adib, Characteristics of pyrolytic graphite as a neutron monochromator (2011).
[3] V. T. Em, A double-crystal monochromator for neutron stress diffractometry. Instruments and Experimental Techniques (2017).

Определение плотности потока электронов на мишени ускорителя

В. С. Гончаров, Д. А. Огородников, Д. Н. Жданович*, Е. Д. Бурый,
Е. А. Фадеева, А. С. Якушевич

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072
г. Минск, Республика Беларусь

*e-mail: *zhdanovich_d@physics.by*

Аннотация

Разработана методика оценки распределения плотности потока электронов по площади мишени ускорителя электронов. В качестве дозиметров использовались кремниевые диодные n^+-p-p^+-структуры. Распределение электронного излучения на мишени определялось по величине уменьшения концентрации основных носителей заряда Δp в базовой p-области диодных структур. Значение Δp находилось из профилей распределения концентрации основных носителей заряда до и после облучения образцов. Установлено, что изменение плотности потока электронов на мишени достигает 70 % в направлении, перпендикулярном плоскости развертки пучка, и 20 % — параллельном.

Ключевые слова: ускоритель электронов, кремниевый диод, вольт-фарадная характеристика, радиационные дефекты.

Введение

Ускорители электронов находят широкое применение в промышленности, науке, медицине, сельском хозяйстве, таможенном контроле, экологическом мониторинге и т.д. [1–2]. В большинстве случаев с помощью развертки выпускного устройства достигается линейная однородность пучка ускоренных электронов поперек направления движения облучаемого объекта. Для подачи объектов в зону облучения создают специальные конвейеры. Значение поглощенной дозы зависит от скорости перемещения ленты конвейера, энергии и тока выведенного ускорителем пучка электронов.

При отсутствии конвейеров радиационная обработка возможна для объектов сравнительно небольших размеров, которые определяются в основном рассеянием ускоренных электронов фольгой выпускного устройства и воздухом. В этом случае необходимо знать распределение радиационного поля по площади мишени, что осуществляется с помощью дозиметров. Действие дозиметров основано на ионизационных эффектах, возникающих при взаимодействии излучения с веществом [3]. В данной работе предлагается дозиметрия электронного пучка на основе структурных нарушений, вызванных электронным облучением в полупроводниковых кристаллах. Одним из следствий структурных нарушений в кремнии и кремниевых приборах является удаление основных носителей заряда [4–5]. На начальном этапе облучения уменьшение концентрации свободных носителей заряда прямо пропорционально флюенсу электронов [5].

Цель данной работы — найти распределение плотности потока электронов на мишени ускорителя по степени уменьшения концентрации основных носителей заряда в p-базе кремниевых диодных n^+-p-p^+-структур.

Экспериментальная часть

Исследовались кристаллы диодных n^+-p-p^+-структур, изготовленные на пластинах кремния с эпитаксиальным слоем, легированным бором ($\rho \sim 12$ Ом·см) толщиной 33 мкм (подложка КДБ-0,005). P-n-переход формировался имплантацией фосфора в p-базу с

последующим отжигом при 1420 К в атмосфере азота и кислорода. Глубина залегания p-n-перехода составляла 10–12 мкм, площадь — $6{,}25 \cdot 10^{-2}$ см^2. В качестве омических контактов напылялся алюминий толщиной 4,5 мкм.

Готовые диодные n^+-p-p^+-структуры имели в области комнатных температур обратные токи не более 10^{-9} А при $U_{обр}$ = 100 В, прямое падение напряжения $U_{пр0}$ = 0,80 В при прямом токе $I_{пр}$ = 150 мА и время жизни неосновных носителей заряда в базовой p-области τ_0 = 2,6÷2,8 мкс.

Облучение образцов проводилось электронами с энергией 2,5 МэВ в течение 8 мин. Величина тока выведенного ускорителем пучка электронов в процессе облучения составляла 6 мА. Охлаждаемая водой мишень с диодными структурами располагалась на расстоянии 36 см от фольги выпускного устройства ускорителя электронов. На рис. 1 приведена схема размещения кристаллов диодных n^+-p-p^+-структур по площади мишени. Длина мишени – 120 см, а ширина – 20 см. Развертка пучка электронов осуществлялась вдоль оси X.

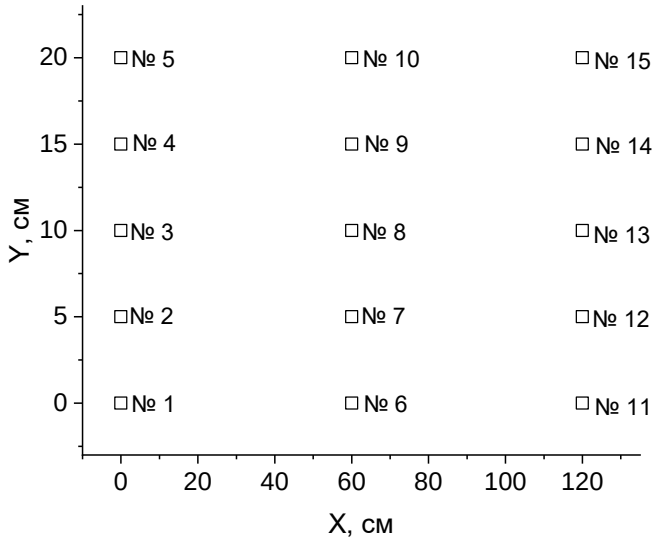


Рис. 1. Размещение кристаллов диодных n^+-p-p^+-структур по площади мишени

В работе определялось распределение концентрации носителей заряда $p(x)$ в базовых областях диодных n^+-p-p^+-структур до и после электронного облучения из анализа вольт-фарадных характеристик. Метод основан на определении зависимости емкости барьера Шоттки или асимметричного p-n-перехода от обратного напряжения смещения [6]. Барьерная емкость измерялась при T = 290 К на частоте 1 МГц с помощью измерителя LCR E7-12. Обратное смещение изменялось в диапазоне $U_{см}$ = 0–40 В.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 показаны профили концентрации подвижных носителей заряда $p(d)$ в p-области одной из исследуемых диодных n^+-p-p^+-структур (№ 8 на рис. 1) до и после облучения электронами в течение 8 минут. Уменьшение концентрации дырок вблизи границы p-n-перехода вызвано компенсирующим действием донорной примеси. На стадии изготовления образцов атомы фосфора продиффундировали в p-область во время отжига пластин при 1420 К после ионной имплантации. С увеличением расстояния d от p-n-перехода концентрация дырок необлученного образца стремится к значению $p = 10^{15}$ см$^{-3}$, что соответствует значению удельного сопротивления исходного кремния ρ = 12 Ом·см.

Во всей исследуемой части p-области концентрация дырок уменьшается в результате электронного облучения образцов. Уменьшение значения p ведет к смещению зависимости $p(d)$ вглубь p-области [6].

На рисунке 3 приведены профили радиационного изменения концентрации подвижных носителей заряда $\Delta p(d)$ в базовой p-области диодных n^+-p-p^+-структур под номерами 6–10, расположенных на мишени при X = 60 см. Для этого зависимости $p(d)$ всех образцов были предварительно сглажены полиномами третьей степени и интерполированы в одном и том же интервале значений d = 2,0–7,8 мкм с одинаковым количеством точек. Наибольшие изменения концентрации дырок соответствуют образцу № 8, расположенному в центе мишени. Значение Δp несколько снижается с уменьшением d, что может быть вызвано соответствующей зависимостью скорости удаления дырок от их исходной концентрации [5].

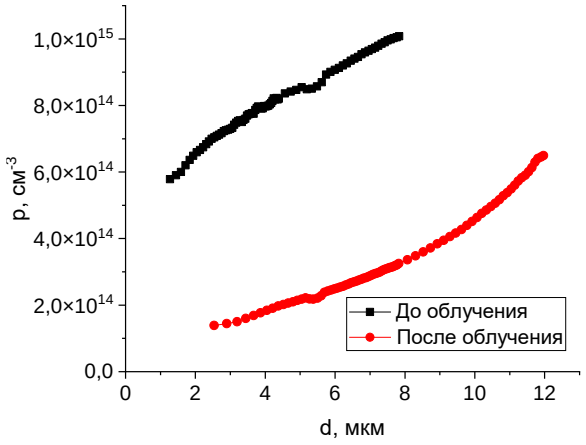


Рис. 2. Профили концентрации подвижных носителей заряда $p(d)$ в базовой p-области диодной n^+-p-p^+-структуры № 8 до и после облучения электронами в течение 8 минут

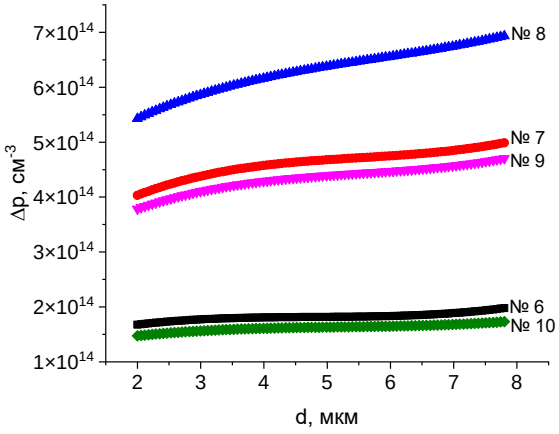


Рис. 3. Профили изменения концентрации подвижных носителей заряда $\Delta p(d)$ в базовой p-области диодных n^+-p-p^+-структур с номерами 6–10 в результате облучения электронами

При удалении от центрального образца № 8 вдоль оси Y значение Δp уменьшается (рис. 3). Для анализа этого экспериментального факта рассмотрим уменьшение концентрации дырок в результате облучения всех образцов при определенном значении d = 5,0 мкм. На рисунке 4 показаны значения Δp n^+-p-p^+-структур с номерами 6–10 в зависимости от координаты по оси Y мишени. Номер каждого образца приведен на рисунке. Для крайних образцов № 6 и 10 значение Δp уменьшается примерно в три раза по сравнению с центральным № 8. Отметим, что приведенные на рис. 4 результаты соответствуют n^+-p-p^+-структурам, расположенным на мишени ускорителя при X = 60 см. Представляют интерес аналогичные данные для образцов, расположенных при X = 0 и 120 см.

На рисунке 5 показано процентное соотношение изменения концентрации дырок всех исследуемых диодных n^+-p-p^+-структур к максимальному значению Δp_{max}. Здесь, как и на рис. 4, изменение концентрации дырок взято при d = 5,0 мкм, а значение Δp_{max} соответствует образцу № 8. Исследуемые образцы имели до облучения практически одинаковую зависимость $p(d)$, т. е. исходное значение p при d = 5,0 мкм было одинаковым. Следовательно, можно считать, что величина Δp определяется в основном плотностью потока электронов, попадающих в область мишени, где находится облучаемый образец. Тогда поверхность на приведенном трехмерном графике отображает распределение плотности потока электронов по площади мишени. Для наглядности в верхней плоскости графика показана проекция данной поверхности. Из полученных результатов видно, что максимальная плотность потока электронов совпадает с центром мишени (X = 60, Y = 10 см). Как отмечалось выше, развертка пучка электронов осуществлялась вдоль оси X. Этим объясняется сравнительно небольшой (20 %) разброс значений Δp образцов, расположенных при одинаковых значениях Y. Совсем иначе выглядит картина для разных значений Y. Здесь для образцов, расположенных при Y =

0 и 20 см, значения Δp на 70 % меньше по сравнению с образцами, расположенными при Y = 10 см. Последний факт объясняется рассеянием пучка электронов фольгой мишени и воздухом.

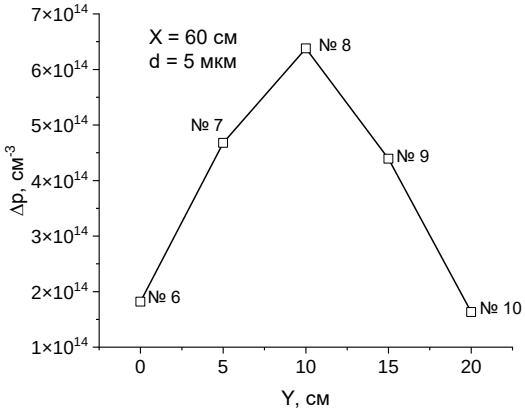


Рис. 4. Значения Δp в зависимости от координаты Y n^+-p-p^+-структур №№ 6–10, расположенных на мишени при X = 60 см

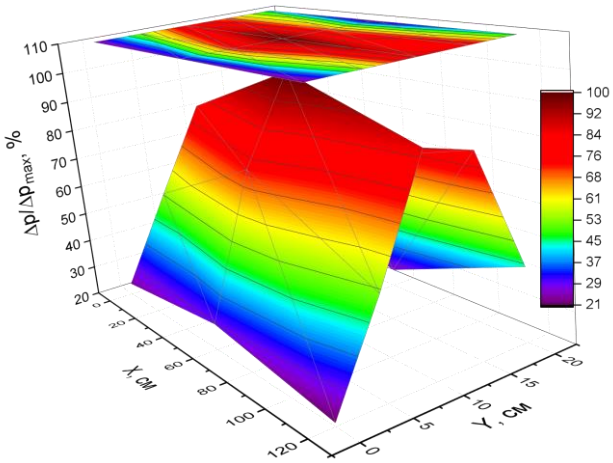


Рис. 5. Значения Δp в зависимости от координат X и Y всех n^+-p-p^+-структур, расположенных на мишени

Заключение

Разработана методика оценки распределения плотности потока электронов по площади мишени ускорителя. В качестве дозиметров использовались кремниевые диодные n^+-p-p^+-структуры. Распределение электронного излучения на мишени определялось по величине уменьшения концентрации основных носителей заряда Δp в базовой p-области диодных структур. Значение Δp находилось из профилей распределения концентрации основных носителей заряда до и после облучения образцов. Установлено, что изменение плотности потока электронов на мишени достигает 70 % в направлении, перпендикулярном плоскости развертки пучка и 20 % — параллельном. Полученные результаты необходимы для дозиметрии при радиационной обработке изделий сравнительно небольших геометрических размеров.

Список использованных источников:

[1] В.Н. Забаев. Применение ускорителей в науке и промышленности. Изд-во ТПУ (2008) 195.
[2] И. Г. Тарутин [и др.] Применение линейных ускорителей электронов в высокотехнологичной лучевой терапии. Беларуская навука (2014) 175.
[3] В. А. Москалев [и др.] Измерения параметров пучков заряженных частиц. Энергоатомиздат (1991) 240.
[4] Ф. П. Коршунов [и др.] Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. Наука и техника (1978) 232.
[5] Н. В. Кузнецов [и др.] Радиационная стойкость кремния. Энергоатомиздат (1989) 96.
[6] P. Blood [и др.] The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States. Academic Press (1992) 768.

Расчет коэффициентов ослабления потоков электронов и протонов естественных радиационных поясов Земли экспериментальными образцами радиационных экранов на основе порошков вольфрама

А. С. Якушевич*, С. С. Грабчиков, А. Л. Желудкевич, С. Б. Ластовский

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь

* e-mail: *yakushevich@physics.by*

Аннотация

Рассчитаны коэффициенты ослабления поглощенной дозы экспериментальными образцами экранов радиационной защиты (ЭРЗ), полученных методом горячего изостатического прессования из порошков вольфрама, при воздействии электронов и протонов естественных радиационных поясов Земли (ЕРПЗ) на электронные компоненты. Расчетные модели представляли собой кристалл кремния, расположенный в металлических корпусах из сплава НК29 с массовыми толщинами стенок 0,08 и 0,21 г/см^2, а также с дополнительными ЭРЗ с толщинами 2,61–2,94 г/см^2. При использовании ЭРЗ в составе металлических корпусов с толщиной стенок 0,08 г/см^2 наиболее высокие значения коэффициентов ослабления поглощенной дозы от электронов (K_e) и протонов (K_p) составили $(1{,}3–1{,}5)\cdot10^4$ и 100–200 единиц сответственно. Увеличение толщины стенок корпусов до 0,21 г/см^2 приводит к снижению значений K_e в 4,7–6,0 раз, а K_p — в 3,3–4,4.

Ключевые слова: электронные компоненты, радиационная стойкость, моделирование, высокоэнергетические протоны, электроны.

Введение

Воздействие потоков электронов и протонов ЕРПЗ на электронную компонентную базу (ЭКБ) космических аппаратов (КА) приводит к отказам в работе бортового оборудования и снижению сроков активного существования. Обеспечение радиационной стойкости аппаратуры КА к воздействию ионизирующих излучений космического пространства (КП) представляет собой достаточно сложную и актуальную задачу в связи с необходимостью увеличения сроков активного существования КА до 15 лет. Использование стандартных металлических и металлокерамических корпусов для ЭКБ не обеспечивает требуемых уровней радиационной стойкости, поэтому для наиболее уязвимых элементов используются дополнительные локальные ЭРЗ [1, 2]. Ввиду этого возникает необходимость определения защитных характеристик ЭРЗ. Наиболее оптимальное решение данной задачи для условий космического применения возможно численными методами.

Целью работы является определение вероятностными методами коэффициентов ослабления потоков электронов и протонов ЕРПЗ образцами радиационных экранов на основе порошков вольфрама, полученных методом горячего изостатического прессования.

Экспериментальная часть

Для проведения моделирования было разработано 12 расчетных моделей. В каждой модели в качестве дозиметра использовался кристалл кремния с размерами 10 мм × 10 мм × 0,1 мм. Кристалл кремния помещался в центре металлических корпусов размером 20 мм × 20 мм × 2 мм (рисунок 1), изготовленных из сплава НК29 (плотность 8,4 г/см^3) с массовой долей железа ω_{Fe} = 53 %, никеля ω_{Ni} = 29 % и кобальта ω_{Co} = 18 %. В расчетных моделях использовались два типа базовых, не содержащих ЭРЗ, корпусов. Корпуса первого типа

характеризовались значениями массовой толщина ($d_{НК29}$) равными 0,08 г/см^2, а второго — $d_{НК29}$ = 0,21 г/см^2.

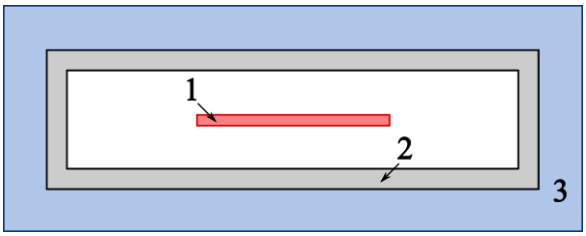


Рисунок 1. Схематическое изображение сечения расчетной модели: кристалл кремния (1), помещенный в металлический корпус (2) с дополнительными ЭРЗ (3)

В расчетных моделях ЭРЗ представляли собой дополнительные внешние оболочки базовых корпусов (рисунок 1). Экспериментальные образцы ЭРЗ синтезировались из порошков вольфрама методом изостатического прессования на установке высокого давления с камерой типа «наковальня с лункой» [3]. Спекание порошков проводилось при одновременом воздействии на образец высоких давлений (от 1,0 до 5,0 ГПа) и температур (от 300 до 2000 К). Длительность процесса синтеза составляла порядка 180 секунд. Партия полученных образцов ЭРЗ в количестве 5 штук имела достаточно близкие значения массовой толщины: d_W = 2,61; 2,63; 2,79; 2,94 и 2,97 г/см^2.

В работе определялись коэффициенты ослабления потока электронов ЕРПЗ K_e и протонов K_p как отношение поглощенной дозы кристаллом кремния в базовом корпусе ($D_{НК29}$) к поглощенной дозе в корпусе с ЭРЗ (D_W). Значения $D_{НК29}$ и D_W рассчитывались методом Монте-Карло в программном комплексе Geant4 v.11.1. Изотропные потоки электронов и протонов, характерные для КП, задавались косинусоидальным распределением на сфере с ограниченным углом вылета первичных частиц при постоянных флюенсах: $3\cdot10^7$ электрон/см^2 и 10^7 протон/см^2. Полученные результаты нормировались согласно [4].

В случае воздействия элетронов расчеты проводились для геостационарной орбиты (ГСО) на высоте H = 36000 км с углом наклонения i = 0^0 и для высокоэллиптической орбиты (ВЭО) с углом наклонения i = 63^0 и углом перигея ω = 90^0 на высоте в апогее H_A = 40000 км и высоте в перигее $H_П$ = 600 км. В случае воздействия протонов — для средней круговой орбиты (СКО) на высоте H = 4000 км с углом наклонения i = 60^0 и для вышеприведенной ВЭО. Дифференциальные энергетические спектры потоков электронов и протонов для данных орбит при максимуме солнечной активности были получены с помощью программы OMERE v.5.6 в соответствии со стандартом ECSS-E-ST-10-04 и представлены на рисунке 2.

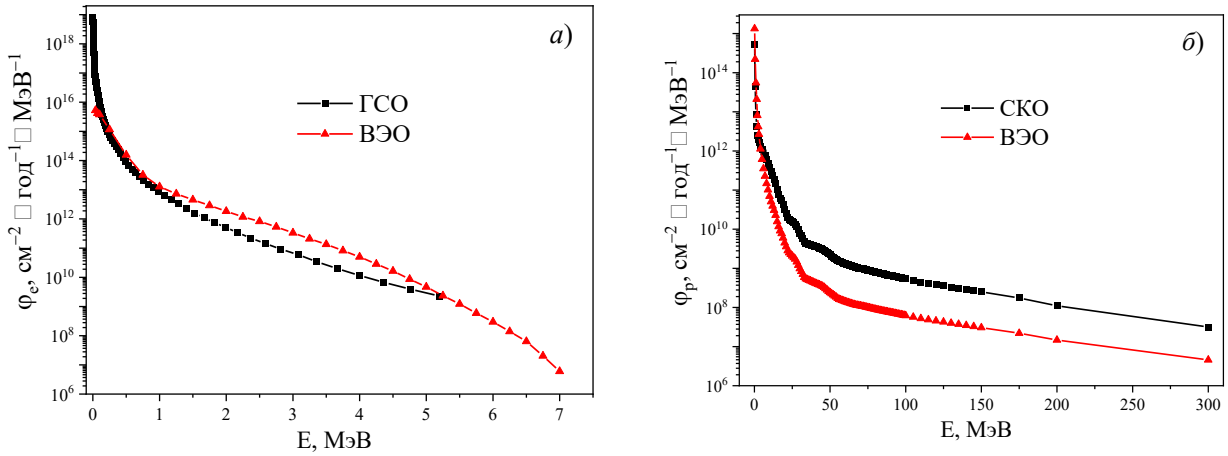


Рисунок 2. Дифференциальные энергетические спектры потоков электронов (*а*) и протонов (*б*) ЕРПЗ

Результаты и обсуждение

Выполненные расчеты показали (таблица 1), что для металлического корпуса первого типа значения $D_{НК29}$ для электронов составили 542,5 крад/год для ГСО и 925,6 крад/год для ВЭО. Для корпуса второго типа аналогичные значения равны 84,6 крад/год и 180,0 крад/год соответственно. Следовательно, стенки базового корпуса сами по себе выполняют роль экранов радиационной защиты. С увеличением их массовой толщины в 2,5 раза значения $D_{НК29}$ уменьшается в 6,4 раза для ГСО и в 5,1 раза для ВЭО. Однако, как видно из таблицы 1, применение ЭРЗ снижает приведенные значения поглощенных доз более чем в тысячу раз. Согласно [5], ЭРЗ на основе вольфрама с массовыми толщинами 2,61–2,94 г/см^2 полностью задерживают электроны с энергиями до 3,6–4,0 МэВ, которые составляют большую часть спектров ГСО и ВЭО.

Таблица 1. Поглощенные дозы кристаллом кремния в металлическом корпусе первого и второго типов без ЭРЗ и с ЭРЗ при воздействии электронов и протонов ЕРПЗ

d_W, г/см^2	НК29 (0,08 г/см^2)				НК29 (0,21 г/см^2)			
	D_e, крад/год		D_p, крад/год		D_e, крад/год		D_p, крад/год	
	ГСО	ВЭО	СКО	ВЭО	ГСО	ВЭО	СКО	ВЭО
0	542,5	925,6	1805,3	368,7	84,6	180,0	502,00	76,13
2,61	0,041	0,105	17,53	1,99	0,038	0,098	15,99	1,81
2,63	0,041	0,104	17,37	1,97	0,038	0,096	15,85	1,80
2,79	0,039	0,100	16,48	1,87	0,036	0,092	15,06	1,71
2,94	0,038	0,097	15,59	1,77	0,034	0,088	14,27	1,62
2,97	0,037	0,097	15,36	1,74	0,035	0,090	14,09	1,60

При воздействии протонов увеличение массовой толщины базового корпуса в 2,5 раза приводит к уменьшению значения $D_{НК29}$ в 3,6 раза для СКО и в 4,8 раза для ВЭО (таблица 1). Применение же ЭРЗ позволяет снизить величину поглощенной дозы более чем в 30 раз. Согласно [6], ЭРЗ на основе вольфрама с массовыми толщинами 2,61–2,94 г/см^2 полностью задерживают протоны с энергиями до 35–45 МэВ, которые составляют наиболее интенсивную часть спектров СКО и ВЭО.

Зависимости коэффициентов ослабления электронов K_e от массовой толщины ЭРЗ представлены на рисунке 3. Значение K_e исследуемых ЭРЗ выше для орбиты ГСО по сравнению с ВЭО независимо от типа базового корпуса. Данный результат связан с различием энергетических спектров электронов рассматриваемых орбит. Спектр ВЭО содержит больше электронов с энергиями от 0,5 до 5,0 МэВ, при этом в спектре ГСО максимальная энергия электронов не превышает 5,2 МэВ (рисунок 2*а*).

На рисунке 4 показаны зависимости коэффициентов ослабления протонов K_p от массовой толщины ЭРЗ. Значения K_p в десятки раз меньше по сравнению с K_e. Применение ЭРЗ более эффективно для орбиты ВЭО независимо от типа базового корпуса. Как и в предыдущем случае, данный результат обусловлен большим количеством протонов в спектре СКО (рисунок 2*б*).

Значения коэффициентов ослабления ЭРЗ снижаются с увеличением толщины стенок базового металлического корпуса, изготовленного из сплава НК29 (рисунки 3 и 4). В частности увеличение их толщины в 2,5 раза ведет как к уменьшению значения K_e (6,0 раз для ГСО и 4,7 для ВЭО), так и к уменьшению значения K_p (3,3 раза для СКО и 4,4 для ВЭО). Следовательно, использование ЭРЗ для защиты изделий электронной техники от воздейсвия потоков электронов и протонов ЕРПЗ наиболее эффективно на открытых платформах с минимальной толщиной конструкционной защиты.

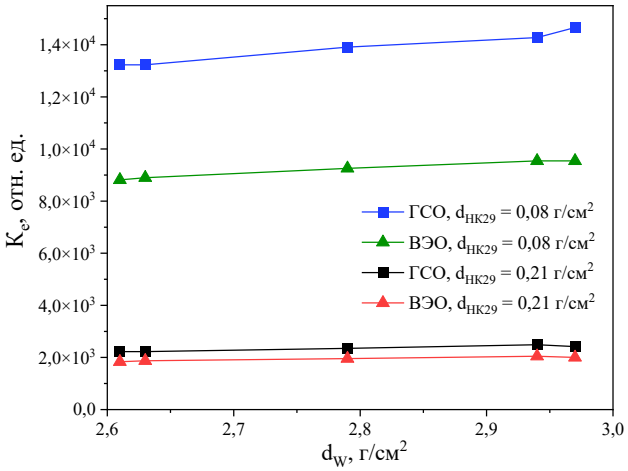


Рисунок 3. Зависимости коэффициентов ослабления от массовой толщины ЭРЗ при воздействии электронов ЕРПЗ

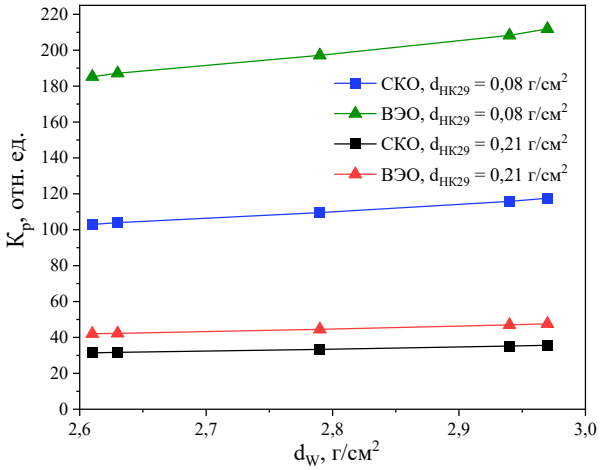


Рисунок 4. Зависимости коэффициентов ослабления от массовой толщины ЭРЗ при воздействии протонов ЕРПЗ

Заключение

В программном комплекс Geant4 v.11.1. в условиях воздействия электронов и протонов ЕРПЗ рассчитаны значения коэффициентов ослабления поглощенной дозы образцами экранов радиационной защиты на основе порошков вольфрама, полученных методом горячего изостатического прессования. При массовой толщине ЭРЗ 2,61–2,94 г/см^2 и толщине стенок металлического корпуса 0,08 г/см^2 значения коэффициентов ослабления потоков электронов на ГСО и ВЭО составили (1,3–1,5)·10^4 и (8,8–9,6)·10^3 единиц соответственно; для потоков протонов на СКО и ВЭО значения K_p составили 103,0–117,5 и 185,0–211,8 единиц соответственно. При толщине стенок металлического корпуса 0,21 г/см^2 для ГСО и ВЭО значения K_e составили (2,2–2,5)·10^3 и (1,8–2,0)·10^3 единиц соответственно, а для СКО и ВЭО значения K_p составили 31,4–35,6 и 42,0–47,7 единиц соответственно.

Благодарность (финансирование). Работа выполнена при поддержке научно-технической программы Союзного государства «Комплекс-СГ» (договор № 42-2023 от 27.03.2023 г.)

Список использованных источников:

[1] Г. А. Ефремов [и др.] ФХОМ 1 (2003) 33–37.
[2] В. Т. Заболотный [и др.]. ФХОМ 5 (2008) 15–18.
[3] В. Б. Шипило [и др.] Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора. Бел. Навука (2003) 335.
[4] T. Ersmark [и др.] IEEE Trans. Nucl. Sci. 54(4) (2007) 1444–1453.
[5] В. Ф. Баранов. Дозиметрия электронного излучения. Атомиздат (1974) 232.
[6] J. F. Janni. At. Data Nucl. Data Tables 27 (1982) 341–529.

Исследование особенностей электрофоретического осаждения катодных материалов на основе $LiFePO_4$ и SuperC45 для планарных литий-ионных аккумуляторов

М. А. Евстафьев[1]*, А. И. Новосельцев[1], И. С. Маринкин[1], Р. М. Рязанов[2], И. М. Гаврилин[1], Е. А. Лебедев[1]

[1]124498, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, дом 1, «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
[2]124498, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, дом. 1 стр.7, комн. 7237, НПК "Технологический центр"

* e-mail: *mihail.ewst@gmail.com*

Аннотация

В статье исследуются перспективы создания планарных аккумуляторов с улучшенными массогабаритными характеристиками и совместимостью с микроэлектронными устройствами. Предложен метод электрофоретического осаждения композитных катодных материалов на основе $LiFePO_4$, который отличается простотой и масштабируемостью. Экспериментально исследовано влияние состава суспензии (соотношение $LiFePO_4$ к SuperC45) и режимов осаждения. В результате проведенных исследований были установлены зависимости скорости осаждения от плотности тока и влияние состава исходной суспензии на состав и микроструктуру формируемых слоев, что позволяет оптимизировать процесс для улучшения характеристик катодных материалов.

Ключевые слова: Электрофоретическое осаждение, композитные катодные материалы, планарный аккумулятор.

Введение

Современные тенденции в развитии литий-ионных аккумуляторов требуют повышения их энергоёмкости и мощности при одновременном уменьшении габаритов и массы устройства. Одним из перспективных решений этой задачи является использование планарных аккумуляторов. Традиционная намазная технология не позволяет локализовано формировать электродные материалы [1]. С другой стороны, 3D-печать обеспечивает точное нанесение электродных слоёв, однако эта технология требует высокой точности позиционирования печатающих головок, а также сталкивается с трудностями при масштабировании производства [2]. В данной работе предлагается решение этой проблемы за счёт применения электрофоретического осаждения (ЭФО), позволяющего формировать электроды с необходимой топологией, контролируемой морфологией поверхности и элементным составом [3]. Исследование направлено на оптимизацию параметров ЭФО (состава суспензии, режимов осаждения) для создания композитных катодных материалов, что открывает новые возможности для разработки перспективных планарных литий-ионных аккумуляторов с улучшенными массогабаритными характеристиками.

Экспериментальная часть

Для формирования композитного катодного материала на подложку был применен метод электрофоретического осаждения. Электрофоретическая ячейка представляла собой ванну с суспензией, в которую погружены 2 электрода (электрод осаждения и противоэлектрод), которые подключались к источнику питания.

В качестве подложки использовалась фольга из нержавеющей стали. Подложки предварительно отмывались в деионизованной воде, изопропиловом спирте и ацетоне в

ультразвуковой ванне. Далее подложки подвергались химическому травлению в кислотном растворе 13%HF+1%HNO_3+H_2O, после чего высушивались в парах изопропилового спирта.

Для осаждения композитного катодного материала на подложку была подготовлена суспензия, которая состояла из порошковых материалов $LiFePO_4$ (основной компонент), SuperC45 (проводящая добавка), $Ni(NO_3)_2$ (зарядчик) и гидроксипропилцеллюлоза (связующая добавка). В качестве растворителя для суспензии использовалась смесь из изопропилового спирта и ацетона в объемном соотношении 1:1. Для перемешивания компонентов суспензии использовался погружной диспергатор УЗТА-0,1/28-0 «Алена». Перемешивание производилось с постепенным увеличением мощности в течение 75 минут.

Для эксперимента по осаждению были подготовлены 3 суспензии для которых варьировалось соотношение компонентов: $LiFePO_4$ (1,7-1,9 мг/мл) и SuperC45 (0,1-0,3 мг/мл). Концентрации компонентов $Ni(NO_3)_2$ и гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) не изменялись и составляли 0,1 мг/мл и 0,04 мг/мл соответственно.

Таблица 1. Исследуемые составы суспензии

Номер состава	Состав суспензии
1	1,9 мг/мл $LiFePO_4$ + 0,1мг/мл SuperC45
2	1,8 мг/мл $LiFePO_4$ + 0,2 мг/мл SuperC45
3	1,7 мг/мл $LiFePO_4$ + 0,3 мг/мл SuperC45

Электрофоретическое осаждение проводилось в гальваностатическом режиме. Плотность тока изменялась от 1 мА/см^2 до 1,6 мА/см^2 с шагом 0,2 мА/см^2. Время осаждения для каждого образца составляло 3 минуты.

Определение морфологии, состава и распределения компонентов формируемых катодных материалов производилось с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской микроскопии (ЭДРС) на оборудовании «Jeol JSM–6010 Plus/LA».

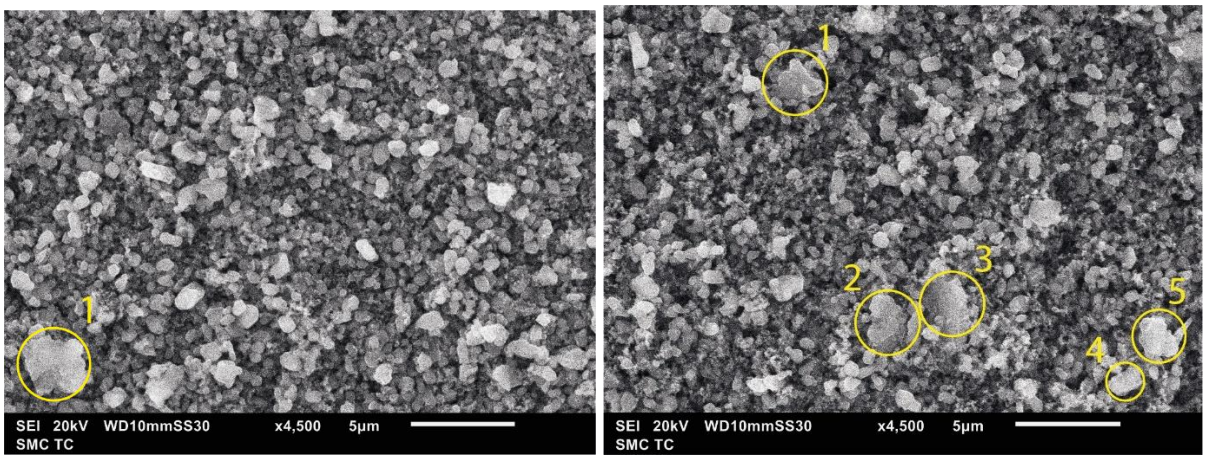
Результаты и обсуждение

После проведения осаждения составов суспензии (Таблица 1) была получена зависимость скорости осаждения от плотности тока. Скорость осаждения была вычислена из разницы масс до и после осаждения, разделенную на площадь осажденного участка и время процесса.

Из полученных зависимостей во всех процессах наблюдался линейный рост скорости осаждения с увеличением плотности тока. Относительное изменение скоростей для разных составов не превышало 26,6%. Скорость осаждения с увеличением массовой доли SuperC45 снижалась. Связано это с увеличением доли более легких частиц SuperC45~0,03-0,1 г/см^3 и уменьшением доли более тяжелых частиц $LiFePO_4$~0,7-1,2 г/см^3 на подложке.

Варьируя массовые доли исходных компонентов $LiFePO_4$ и Super C45, можно регулировать ёмкость и мощность аккумулятора. Например, увеличение доли SuperC45 позволяет улучшать мощность, но снижает ёмкость аккумулятора и наоборот. Соотношение этих характеристик может варьироваться от конкретных задач и потребностей.

Из описанных составов суспензий (Таблица 1) были сформированы образцы. Для изучения морфологии полученных образцов на РЭМ были сделаны фотографии поверхности, представленные на рисунке 1.

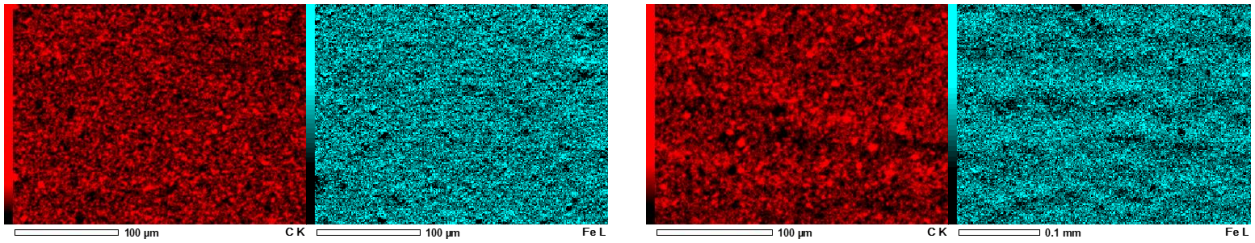


а б

Рисунок 1. РЭМ изображения морфологии полученных композитных катодных слоев:
а - состав 1 (1,9 мг/мл $LiFePO_4$ + 0,1мг/мл SuperC45); б - состав 3 (1,7 мг/мл $LiFePO_4$ + 0,3 мг/мл SuperC45)

Анализ РЭМ-изображений показал, что с увеличением массовой доли SuperC45 и соответствующим уменьшением содержания $LiFePO_4$ наблюдается изменение морфологии формируемого слоя: если при преобладании $LiFePO_4$ доминируют более мелкие частицы, то с ростом содержания SuperC45 увеличивается количество более крупных частиц в виде пластин (от 1 частицы на рис. 1а до 5 частиц на рис. 1б).

Для исследования составов полученных слоев был проведен анализ химических элементов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), представленный на рисунке 2. В качестве индикаторных элементов для определения состава формируемого слоя были выбраны: углерод (SuperC45) и железо ($LiFePO_4$).

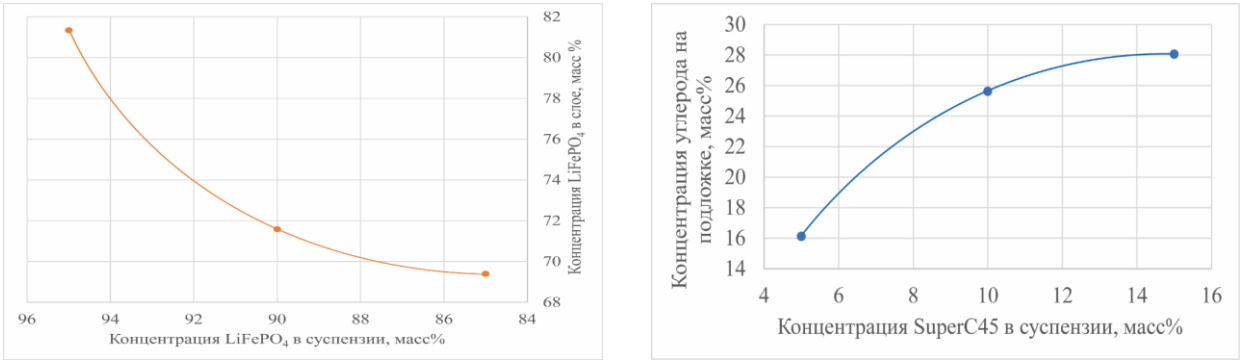


а б

Рисунок 2. ЭДРС карты распределения полученных композитных катодных слоев:
а - состав 1 (1,9 мг/мл $LiFePO_4$ + 0,1мг/мл SuperC45); б - состав 3 (1,7 мг/мл $LiFePO_4$ + 0,3 мг/мл SuperC45)

Сравнивая карты распределения элементов железа и углерода (рисунок 2), можно заметить, что с увеличением количества SuperC45 растет число светлых областей. Сравнение этих светлых областей с РЭМ изображениями подтверждает наличие SuperC45 на поверхности слоя, а равномерное распределение углерода подтверждает наличие SuperC45 в объеме сформированного слоя.

Для определения влияния состава полученных слоев на подложке от состава исходной суспензии были построены графики зависимостей (рисунок 3). Для построения графиков зависимостей использовались результаты элементного анализа ЭДРС. Для графика на рисунке 3а суммировались массовые доли лития, железа, фосфора и кислорода. Для графика на рисунке 3б учитывалась концентрация углерода.



а б

Рисунок 3. Зависимость концентрации компонентов в слое от концентрации компонентов в суспензии: а – для компонентов $LiFePO_4$; б – для компонентов SuperC45

Изменение содержания $LiFePO_4$ в диапазоне 85-95% в исходной суспензии выразилось в изменение его концентрации на сформированном слое в диапазоне 69,4-81,3%. Одновременно с этим изменение концентрации SuperC45 в диапазоне 5-15% привело к его изменению концентрации в диапазоне 16,1-28,1% на подложке. Экспериментально продемонстрирована возможность управления состава формируемых слоев за счет изменения состава исходной суспензии.

Заключение

Экспериментальные результаты подтвердили, что варьирование состава суспензии оказывает значительное влияние на состав и морфологию осаждённого слоя. С увеличением содержания SuperC45 в суспензии наблюдается рост доли углерода в сформированном слое, а также изменение морфологии: увеличивается число крупных частиц SuperC45 в виде пластин на поверхности. Карты распределения элементов и РЭМ-изображения продемонстрировали равномерное распределение SuperC45 как по поверхности, так и в объёме слоя. Меняя состав компонентов в исходной суспензии, можно в широком диапазоне изменять состав формируемых слоев.

Основываясь на проведенных экспериментах и проанализированных результатах, можно утверждать, что электрофоретическое осаждение является перспективным методом формирования композитных катодных материалов на основе $LiFePO_4$ и SuperC45. В дальнейшем необходимо провести исследования особенностей локального электрофоретического осаждения композитных катодных материалов на топологические рисунки планарных литий-ионных аккумуляторов.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена в НИУ МИЭТ в рамках программы государственной поддержки университетов «Приоритет-2030».

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023-2025 гг. соглашение FSMR-2023-0003.

Список использованных источников:

[1] A.Schoo [и др.] MDPI Batt. 9(2) (2023) 111-126.
[2] A.A. Pavlovskii [и др.] MDPI Mat. 17(23) (2024) 5904-5927.
[3] C.C. Lalau [и др.] Batteries & Supercaps 2 (2019) 551 – 559.

Исследование формирования композиционного материала на основе системы Al-Ti-B-N в условиях влияния высокого давления и температуры

А. И. Альхименок*, О. В. Игнатенко, А. Л. Желудкевич

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь

*e-mail: *alkhimenak@gmail.com*

Аннотация

Изучено формирование композиционного материала на основе кубического нитрида бора при 5 ГПа и температуре 1200 – 1500 °С в системе Al-Ti-B-N. Наличие AlN и TiN говорит, что алюминий и титан вступает в химическую связь с азотом из соединения нитрида бора. Кроме указанных выше фаз в образцах отмечено образование фазы гексагонального нитрида бора, говорит о запуске обратной реакции перехода cBN – гBN при повышении температуры синтеза. Показано изображение образца полученного композиционного материала с предполагаемым распределением фаз на основе алюминия и титана.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, кубический нитрид бора, алюминий, титан, композиционный материал.

Введение

В наши дни технический прогресс диктует необходимость применения инновационных материалов. При производстве деталей, механизмов и устройств, эксплуатирующихся в условиях экстремальных нагрузок и высокоскоростных режимов, требуются материалы с усовершенствованными свойствами, такими как повышенная прочность, износоустойчивость и твердость.

В этом контексте особую значимость приобретает применение кубического нитрида бора, обладающего уникальными эксплуатационными качествами.

В одном из первых исследований, посвящённых спеканию композиционных материалов на основе кубического нитрида бора (BN_k) с добавлением нитрида титана (TiN) и алюминия (Al), авторам удалось достичь выдающихся результатов [1]. Наивысшая твёрдость, составляющая 30,7 ГПа, была зафиксирована при использовании состава, включающего 75 об.% BN_k, 13 об.% TiN и 12 об.% Al, при условиях давления 5,8 ГПа и температуре 1200 °С. При этом в структуре материала наблюдалось образование фаз TiB_2 и AlN. Примечательно, что нитрид алюминия формировал оболочку вокруг зёрен BN_k и TiN, способствуя упрочнению структуры. Дополнительные исследования по модификации состава включением тугоплавких соединений, таких как диборид титана (TiB_2) и нитрид циркония (ZrN), показали интересные закономерности [2]. Было установлено, что TiB_2 инициирует образование диборида алюминия (AlB_2), в то время как ZrN способствует формированию ZrB_2 и одновременно подавляет образование AlN. Эти эффекты оказывают значительное влияние на фазовый состав и микроструктуру полученного композита. В работе [3] рассматривалось использование систем AlN–TiN в качестве связующего компонента при синтезе композиционных материалов на основе кубического нитрида бора. В исследовании варьировались температура спекания от 1100 до 1850 °С и содержание BN_k в диапазоне 60–95 масс.%, при содержании связки от 5 до 40 масс.%. Результаты показали, что повышение температуры спекания и снижение доли связующего положительно влияют на механические характеристики полученных материалов. Кроме того, отмечалось улучшение структурной упорядоченности кубического нитрида бора и отсутствие нежелательных межфазных взаимодействий, что свидетельствует о высокой термодинамической стабильности системы.

Учитывая изложенное, целью настоящего исследования стало получение и изучение наноструктурированного композиционного материала на основе соединений системы Al–Ti–B–N, характеризующегося высокой однородностью микроструктуры, с применением технологии сверхвысокого давления и температуры.

Экспериментальная часть

Кубический нитрид бора и структурированный композиционный материал на его основе получали с использованием устройства высокого давления типа «наковальня с лункой». Это устройство состоит из двух противоположно движущихся твердых матриц из сплава ВК-6, удерживаемых по бокам стальными кольцами (сталь 35ХГСА). Торцевые поверхности матриц прилегают к опорным плитам из твердого сплава ВК-15, которые дополнительно укреплены бандажными кольцами. Внутри матриц размещается контейнер, выполненный из литографского камня или пирофиллита. В контейнер также помещены графитовый нагревательный элемент и таблетка реакционной смеси. Давление создается при деформации контейнера под действием сжатия, благодаря ограничению растекания специальными запирающими элементами. Температура необходимая для синтеза создается путем подачи электрического тока на нагревательную систему из графитсодержащего материала с высоким сопротивлением, что позволяет достичь высокой температуры в малом объеме за короткое время. [4]. Исследовалась смесь: 20 масс % Al, 20 масс % Ti и 60 масс % cNB. Для наилучшего распределения составляющих компонентов в смеси, она перемешивалась в этиловом спирте в течение двух часов в планетарной шаровой мельнице РМ 100. Следующим шагом была сушка смеси, далее формировались образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 5 мм и спекались при высоком давлении 5 ГПа и температуре 1200 – 1500 °С в течение 1 минуты. Исследование микроструктуры поводилось на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) фирмы TESCAN MIRA 3 LMU. Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuKα – излучении в диапазоне углов $10° \leq 2\theta \leq 90°$ при комнатной температуре. Шаг сканирования составлял не более 0,03 градуса, время экспозиции – не менее 5 секунд.

Результаты и обсуждение

Наличие связей между зернами кубического нитрида бора (cBN) в спечённом композите способствует улучшению его физико-механических характеристик. Однако при обычных условиях синтеза невозможно достичь стопроцентного формирования таких связей. Когда связи cBN−cBN присутствуют лишь в отдельных участках материала, это приводит к анизотропии его свойств. Из этого следует, что формирование подобных связей лишь в ограниченных объёмах материала скорее оказывает отрицательное влияние, чем положительное. Поэтому главной задачей является обеспечение равномерных, прочных и изотропных связей cBN−cBN с минимальным содержанием пор, а не создание локальных соединений между зернами. Предлагается использовать алюминий и титан в чистом виде в качестве связки зерен кубического нитрида бора в разработке композиционного инструментального материала. Как известно алюминий обладает хорошей ковкостью и текучестью при высоком давлении, что позволяет добиться максимального заполнения пор в межзеренном пространстве композитов на основе cBN, а титан образует твердые фазы способные положительно влиять на свойства композита, а также блокировать вытекание плавкой части связующих компонентов из наиболее нагреваемой контактной рабочей зоны инструмента произведенного на на основе сверхтвердого композиционного материала.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов, представлены на рисунке 1. Данные дифракции рентгеновского излучения показывают, что в образах присутствует большое количество диборида титана, нитридов алюминия, нитридов титана. Оксид алюминия и небольшое количество непрореагировавшего алюминия. Дифрактограммы

уточнены в однофазной модели с использованием пространственной группы: $P6_3mc$ (186). Наличие AlN говорит, что алюминий вступает в химическую связь с азотом из соединения hBN и он может выступать в качестве связки в системе cBN – AlN – cBN. При спекании образование нитрида алюминия происходит по жидкофазному механизму. Кроме указанных выше фаз в образцах отмечено образование фазы гексагонального нитрида бора, говорит о запуске обратной реакции перехода cBN – гBN при повышении температуры синтеза.

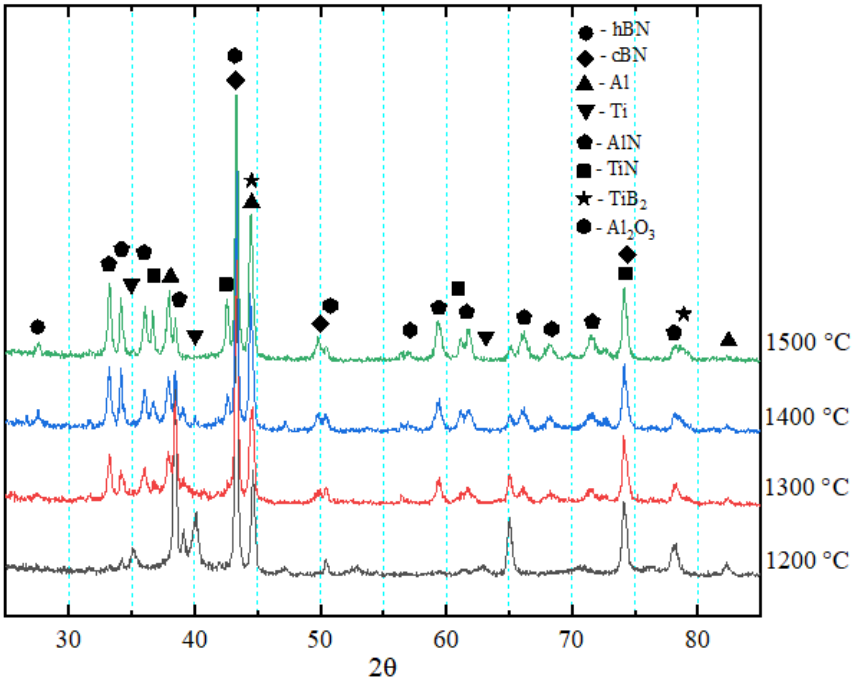


Рисунок 1. Спектры рентгеновской дифракции полученных образцов системы Ti – Al – cBN под высоким давлением 5 ГПа и при температуре 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C с продолжительностью синтеза 60 с

На изображении поверхности образца (рисунок 2), сделанном при высоком увеличении можно обнаружить большое количество кубического нитрида бора (темные участки) и связующих компонентов (светлые участки).

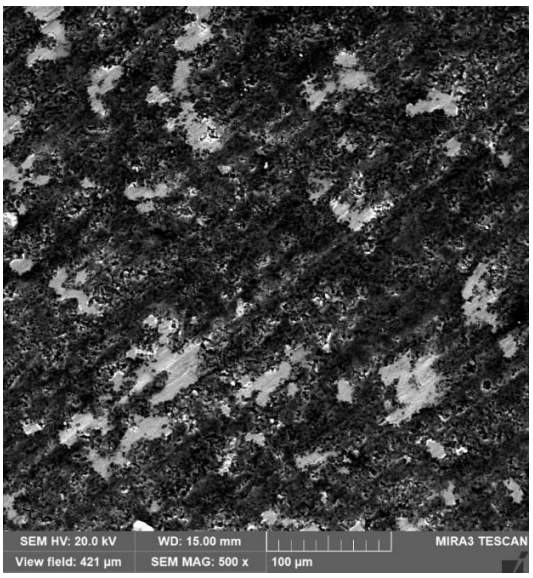


Рисунок 2. СЭМ-изображение образца, полученного при температуре 1500 °C, давлении в 5 ГПа и времени синтеза 60 секунд

Заключение

Показана возможность получения композиционного материала на основе нитрида бора в системе Al – Ti - cBN. Алюминий обладает хорошей ковкостью и текучестью при высоком давлении, что позволяет добиться максимального заполнения пор в межзеренном пространстве композитов на основе cBN. При спекании в данных условиях формируются прочные границы раздела между частицами cBN и металлической матрицей (Al–Ti), что важно для повышения прочности на изгиб и трещиностойкости. Повышение температуры улучшает диффузию между компонентами и способствует более полному спеканию, однако чрезмерные значения могут вызвать разложение cBN или нежелательные фазовые превращения. Введение cBN в композицию повышает твёрдость и износостойкость материала, особенно при равномерном распределении частиц и наличии прочных связей cBN−cBN.

Список использованных источников:

[1] X.-Zh. Ronga [и др.] Diamond and Related Materials 11 (2002) 280–286.
[2] Н.П. Беженар [и др.] Физика и техника высоких давлений 17(2) (2007) 86 – 95.
[3] В.Б. Шипило [и др.] Сверхтвердые материалы 5 (1996) 8-12.
[4] А.М. Мазуренко. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах. Наука (1978) 144-147.

Каталитическое получение кубического нитрида бора в магнийсодержащих системах

О. В. Игнатенко[1]*, А. В. Коновалова[1], А. Л. Желудкевич [1], А. И. Альхименок [1],
Н. А. Шемпель [1], Н. В. Шипило [1], В. В. Ткаченко [1], С. А. Карпушенков[1],
Л. С. Карпушенкова [1], С. Ф. Паршутич [1], Е. В. Рыжиков [1], Е. А. Фадеева[1], В. С. Гончаров [1],
В. А. Комар [1], Ю. В. Алексиенок[2], М. В. Фронтасьева[2], Ш. С. Фазибаев [3], Т. Т. Уразбаев[3]

[1] *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь*
[2]*Объединенный институт ядерных исследований,*
ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 г. Дубна, Россия
[3] *Ташкентский государственный транспортный университет, ул. Темирйолчилар, 1,*
100170 г.Ташкент, Узбекистан

*e-mal: *ignatenko@physics.by*

Аннотация

В данной работе сделана попытка систематизации информации по каталитическому аолучению кубичесокого нитрида бора в магнийсодержащих системах

Ключевые слова: Кубический нитрид бора, HPHT синтез.

Введение

Научно-технический прогресс постоянно требует создания новых перспективных, а также улучшения свойств и эксплуатационных характеристик уже широко используемых веществ. К числу таких материалов относится и нитрид бора с алмазоподобной структурой – кубический нитрид бора ($BN_к$). Он хорошо зарекомендовал себя при использовании в инструментальной промышленности. Кубический нитрид бора является гетероатомным аналогом алмаза и обладает рядом аналогичных свойств: твёрдость (второй по твёрдости после алмаза материал), износостойкость. По ряду свойств он превосходит алмаз: термостойкость в два раза выше, более высокая химическая инертность. Кроме того, $BN_к$ относится к классу широкозонных полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ и поэтому, обладая высокой теплопроводностью, радиационной стойкостью и химической инертностью, может использоваться в микроэлектронике. Дополнительным стимулом для использования его в этой области промышленности является возможность получения $BN_к$ с различным типом проводимости: как дырочным, так и электронным, в зависимости от типа и уровня применяемых легирующих добавок.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первое упоминание об использовании катализаторов датируется 1961 годом. Исследование образования $BN_к$ [1] показало, что щелочные и щелочноземельные металлы и их нитриды являются эффективными катализаторами превращения гексагонального нитрида бора в кубический. Требуемое давление и температура варьируются в зависимости от катализатора, и было установлено, что минимум 4,5 ГПа и 1500 ° С являются оптимальными.

После объявления в 1957 году об открытии кубической формы нитрида бора BN (боразон) в 1961 году была сделана первая попытка суммирования многих дополнительных фактов о каталитическом фазовом превращении.

В работе [2] установлены давление и температура области роста $BN_к$ в системе BN−Mg до 8 ГПа и 2300 °С .

Кристаллы BNк выросли везде, где имел место контанкт с Mg. Кристаллы были черного, прозрачного или коричневого цвета от 0,1 до 0,3 мм в размере. Когда размер кристалла был

большим, $BN_к$ кристаллы обычно были нерегулярной и блочной формы. Форма очень чувствительна к температуре. При температурах выше ~ 1650 °C и 6 ГПа преобладали кристаллы усеченного тетраэдра.

Как правило, только в системе с низким содержанием кислорода выросли BNк кристаллы хорошего качества.

P–T область кристаллизации $BN_к$ была расширена при более низких температурах в случае, когда был использован $BN_г$ с низким содержанием кислорода.

Примеси кислорода (особенно B_2O_3), содержащиеся в системе, могут реагировать с $Mg_3B_2N_4$ следующим образом: $Mg_3B_2N_4+3/2O_2=3MgO+2BN+N_2$ или $Mg_3B_2N_4+3O_2=Mg_3(BO_3)_2+2N_2$. Потому что $Mg_3B_2N_4$ потребляется по данной реакции, формирование $BN_к$ уменьшается или останавливается. При высокой температуре, выше эвтектической точки $BN–Mg_3B_2N_4$, количество жидкости увеличивается и остаточная жидкость, которая не страдает от воздействия кислорода, может выступать в качестве катализатора–растворителя. Нижний предел температуры формирования $BN_к$ сдвинут к более высокой температуре в системах с высоким содержанием кислорода.

Авторы [3] установили, что связанная вода изменяет механизм кристаллизации $BN_к$. Он отличается от механизма кристаллизации в системах $BN_г–Mg$ и $BN_г–H_2O$, понижая температуру синтеза и изменяя цвет получаемых кристаллов от чёрного до жёлтого.

В этой работе вода, связанная в соединениях типа $Mg(OH)_2$, $CuSO_4*5H_2O$, $NiSO_4*6H_2O$ и т.д., добавлялась в систему $BN_г–Mg$, и это демонстрировало результат с другим механизмом кристаллизации $BN_к$, отличающийся от того, когда связанная вода отсутствует в системе $BN_г–Mg$. В системе $BN_г–Mg$ промежуточные соединения Mg_3BN_3 или $Mg_3B_2N_4$ – катализатор– растворитель, в то время как они отсутствуют в образцах, когда связанная вода присутствует в исходных веществах. Так что механизм кристаллизации $BN_к$ в этом эксперименте может отличаться от механизма в системе $BN_г–Mg$. Он может также отличаться от механизма кристаллизации для $BN_г$–водной системы, поскольку при использовании смеси $BN_г$ и связанной воды $BN_к$ не может синтезироваться при тех же условиях. Авторы обсуждают механизм формирования $BN_к$ в системе $BN_г–Mg$ в присутствии связанной воды. Хотя полный процесс был все ещё не очень ясен, представлены важные для понимания данные синтеза $BN_к$ в системе $BN_г–Mg$ в присутствии связанной воды.

Цвет изменяется от черного до жёлтого при увеличении содержания связанной воды.

При добавлении $Mg(OH)_2$ в систему $BN_г–Mg$, обработанные образцы содержат некоторые соединения системы Mg–B–O, но не содержат Mg_3BN_3, который рассматривают как катализатор–растворитель для синтеза $BN_к$. Температура синтеза $BN_к$ уменьшается постепенно с увеличением содержания $Mg(OH)_2$. Когда содержание $Mg(OH)_2$ достигает 30 % веса, температура синтеза уменьшается на 300 °C по сравнению с системой $BN_г–Mg$. Но когда содержание $Mg(OH)_2$ достигает 50 % веса, или магний отсутствует, $BN_к$ не может синтезироваться в пределах температуры 1100–1500 °C . Средний размер $BN_к$ ~ 100 и 130 мкм соответственно.

Предполагается, что два процесса могли происходить при формировании $BN_к$, хотя механизм формирования $BN_к$ неизвестен. Сначала вода, полученная при разложении $Mg(OH)_2$, взаимодействует с образованием Mg_3BN_3 и формированием $BN_к$ при температуре 1200–1500 °C

Второй возможный процесс: полученная при разложении вода взаимодействует с магнием и $BN_г$, создавая гидрид типа борного гидрида и азотного гидрида. Используя летучий гидразин NH_2NH_2 как катализатор давление и температуру формирования $BN_к$ можно существенно понизить. Так что возможный промежуточный гидрид может способствовать формированию $BN_к$ кристалла и заставить $BN_к$ кристалл стать большим при более низкой температуре.

В [4] установлены закономерности изменения со временем при различных температурах в смеси состава 78%$BN_г$ + 5%NH_4F + 2%B + 15%Mg степени и скорости фазового превращения графитоподобного нитрида бора в кубическую модификацию. Определены энергия активации процесса образования BNк и константы скорости реакции, прочность и концентрация парамагнитных дефектов.

С ростом температуры α увеличивается, а инкубационный период уменьшается и составляет 30, 16, 11 и 6 с при T = 1670, 1750, 1830 и 1910 К соответственно. Наибольшая степень превращения (34 %) фиксируется при T = 1910 К и τ = 120 с. С уменьшением температуры время, при котором α растет, смещается в сторону более высоких значений.

Определяли максимумы скоростей оразования для четырех температур (Vmax = 0.23, 0.3, 0.72 и 0.82 %/с при t= 56, 39, 26 и 18 с соответственно). Таким образом процесс кристаллизации $BN_к$ в рассматриваемой системе можно условно разделить на два этапа (до и после 60 с), отличающихся друг от друга характером кинетических зависимостей степени и скорости превращения.

На первом этапе образуется основная критическая масса кристаллов $BN_к$, которая снижает пересыщение раствора нитрида бора в расплаве растворителя, вследствие чего скорость превращения уменьшается. При T = 1910, 1830 и 1750 К и τ ≥ 143,192 и 255 с скорость превращения изменяет знак на противоположный и система входит в область термодинамической устойчивости графитоподобного нитрида бора, в которой происходит частичное растворение $BN_к$.

Степень фазового превращения $BN_г \rightarrow BN_к$ при каталитическом синтезе описывается выражением:

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-K\,\tau m),$$

где K − константа скорости реакции, а m − кинетический параметр.

Расчет, проведенный при различных m, показал, что при m=2.3 зависимость $|\ln(1-\alpha)|$ -$\tau^{2.3}$ на начальной стадии кристаллизации имеет прямолинейный характер. Это позволило по тангенсу угла наклона кривых определить константы скорости реакции: K = (5.4, 4.3, 3.2, 2.4) x 10^{-4} c^{-1} при T = 1910, 1830, 1750 и 1670 К соответственно.

При различных температурах зависимость lnK от 10^3/T носит практически линейный характер. На этом основании из уравнения Аррениуса K = $K_0 \exp(-E_a/KT)$ была определена энергия активации процесса образования $BN_к$ в исследуемой системе при каталитическом синтезе: E_a=92 кДж/моль. Для сравнения энергия активации в магниевой системе равна 110 кДж/моль, а в литиевой системе − 60−49 кДж/моль.

Изменение со временем синтеза скорости превращения (пересыщения) вызывает изменение фракционного состава $BN_к$. Для выявления общей тенденции усредняли процент выхода кубического нитрида бора при T = 1750, 1830 и 1910 К размером меньшим (микропорошки) и большим (шлифпорошки) 40 мкм.

На первом этапе кристаллизации по окончании инкубационного периода фиксируется наибольшее количество (~ 80 %) мелких фракций и небольшое крупных (~ 13 %). Затем в течение 60 с уменьшение количества мелких фракций примерно соответствует количеству крупных (~ 30 %). Из этого следует, что рост крупных фракций BNк в основном происходит за счет материала мелких фракций. На втором этапе из-за небольших скоростей превращения рост и растворение BNк в расплаве происходит менее интенсивно.

На первом этапе кристаллизации с увеличением температуры синтеза от 1670 до 1910 К прочность кристаллов фракции 80/63 уменьшается от 10.5 до 7.0 Н, а на втором − от 5.5 до 4.7 Н, с увеличением времени выдержки (T = 1670 К) прочность кристаллов указанной фракции на первом этапе кристаллизации слабо изменяется, а на втором (τ >120 с) снижается.

Снижение прочности кристаллов может быть связано с отжигом дефектов при повышенных временах выдержки и температурах синтеза.

Кристаллы, полученные на первом этапе в условиях пересыщенного раствора графитоподобного нитрида бора в расплаве катализатора, имеют наибольшую прочность (11 Н). Поскольку природа парамагнитных дефектов в $BN_к$ обусловлена вакансиями по азоту, на которых неспаренные электроны застабилизированы ионами собственных либо примесных атомов, то считается, что увеличение прочности кристаллов $BN_к$ связано с закреплением дислокаций на указанных дефектах. Снижение прочности на втором этапе кристаллизации в условиях уменьшения скоростей фазового превращения $BN_г \rightarrow BN_к$ можно связать с аннигиляцией собственных либо примесных ионов с вакансиями азота, что приводит к уменьшению концентрации парамагнитных дефектов.

Из данных по исследованию кинетических зависимостей степени и скорости превращения в нитриде бора при давлении 5 ГПа и температурах 1670-1910 К в смеси 78%BN + 5%NH_4F + 2%B + 15%Mg определены энергия активации процесса образования $BN_к$ (92 кДж/моль) и константы скорости реакции при различных температурах ((2.4-5.4) x 10^{-4} $с^{-1}$).

Показано, что временные зависимости прочности и концентрации парамагнитных дефектов идентичны друг другу и имеют максимум при времени синтеза 60 с, что связывается с изменением концентрации вакансий по азоту и закрепленных на них дислокаций.

Заключение

Описан механизм формирования кубического нитрида бора в магнийсодержащих системах.

Список использованных источников:

[1] R. H. Wentorf. The Journal of Chemical Physics. 34 (1961) 809–812.
[2] T. Endo [и др.] Journal of Materials Science. 14 (1979) 1375–1380.
[3] X. C. Wang [и др.] Diamond and Related Materials. 12 (2003) 57–60.
[4] V. B. Shipilo [и др.] Inorganic Materials. 41 (2005) 713–715.

Низкотемпературное обесцвечивание желтых синтетических HPHT алмазов

Н. М. Казючиц[1]*, В. Н. Казючиц[1], М. С. Русецкий[1], А. М. Зайцев[2]

[1]*Белорусский государственный университет, 220030, пр. Независимости, 4, Минск, Республика Беларусь*
[2]*College of Staten Island/CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA*

* e-mail: *kazuchits@bsu.by*

Аннотация

Изучена эволюция цвета синтетических HPHT алмазов Ib типа после радиационного повреждения и отжига. Высокодозовое облучение таких алмазов МэВ-ными электронами в сочетании с последующим низкотемпературным отжигом вызывало их обесцвечивание.

Ключевые слова: алмаз, облучение электронами, отжиг, поглощение.

Введение

Для изменения цвета алмазов, как правило, использовали отжиг при высоких температурах. Высокотемпературный отжиг под давлением (HPHT отжиг) успешно применяли для улучшения цвета коричневых природных алмазов типа IIa [1]. Подобный отжиг желтых синтетических HPHT алмазов типа Ib с высокой концентрацией дисперсного азота также приводил к изменению цвета [2]. После высокотемпературного HPHT отжига алмазы приобретали светло-желтую либо светло-зеленоватую окраску вследствие агрегации азота. Предварительное радиационное облучение алмазов ускоряло агрегацию азота [3, 4]. Однако, получить бесцветные алмазы с использованием агрегации дисперсного азота не удавалось даже при длительном высокотемпературном отжиге предварительно облученных образцов. Высокотемпературный отжиг без стабилизирующего алмаз давления (LPHT отжиг) часто использовался для улучшения цвета CVD алмазов [5]. Хотя, как показано в работе [6], степень агрегации азота в HPHT алмазах типа Ib сопоставима для обоих отжигов.

Радиационное облучение без отжига или с низкотемпературным (менее 600 °C) отжигом использовали для окрашивания бесцветных природных алмазов типа Ia в зеленовато-голубые цвета [7]. Облученные электронами желтые синтетические HPHT алмазы типа Ib с концентрацией дисперсного азота около 200 ppm приобретали пурпурно-красную окраску [8] после отжига в режиме формирования азот-вакансионных центров (800-1000 °C).

В этой работе мы сообщаем о низкотемпературном обесцвечивании желтых синтетических HPHT алмазов Ib типа, облученных большим флюенсом электронов.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали ориентированную вдоль плоскости (001) полированную пластину синтетического HPHT алмаза Ib типа толщиной около 200 мкм. Рассчитанная из спектров поглощения концентрация дисперсного азота составляла около 30 ppm в кубическом секторе роста и около 50 ppm в октаэдрическом. После предварительной характеризации пластина алмаза была облучена электронами с энергией 1 МэВ флюенсом 3×10^{19} см$^{-2}$ и отожжена в вакууме в диапазоне температур 350 – 1450 °C в течение 30 мин при каждой температуре. После каждого отжига пластину очищали с использованием химического травления в кипящем растворе дихромата калия в серной кислоте для фотографироания и измерения спектров поглощения. Пластину фотографировали при 12-кратном увеличении на белом фоне при освещении «белым» излучением светодиода.

Поглощение пластиной в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра измеряли на лабораторной установке при комнатной температуре (RT) и при температуре жидкого азота (LNT) в спектральном диапазоне 200 – 1000 нм с разрешением 0.4 нм. Прошедший через пластину свет регистрировали кремниевым фотоприемником. Диаметр диафрагмы, ограничивающей область измерения, составлял 0.8 мм.

Результаты и обсуждение

Эволюция спектров пропускания облученного электронами алмаза с увеличением температуры отжига показана на рисунке 1а. Структура спектров пропускания была одинаковой в кубическом и октаэдрическом секторах роста. После облучения доминировало поглощение вакансиями в нейтральном (центры GR1 при 741 нм, GR2 при 429 нм) и отрицательно заряженном состоянии (центр ND1 при 393 нм) [9, 10]. Относительный вклад в поглощение других хорошо изученных [11] центров 3H (503 нм), 594 нм, 697 нм был незначительным. Оцененная из спектров пропускания [12] концентрация GR1-центров в кубическом и октаэдрическом секторах пластины составила около 29.7 ppm и 22.7 ppm, соответственно. Концентрация ND1-центров (19.7 ppm) была определена только в кубическом секторе роста пластины. Из-за большого поглощения октаэдрическим сектором оценить количество ND1-центров в нем не удалось, но, очевидно, их было больше, чем в кубическом. Общее количество вакансий в составе GR1 и ND1-центров было сопоставимо с количеством дисперсного азота в образце.

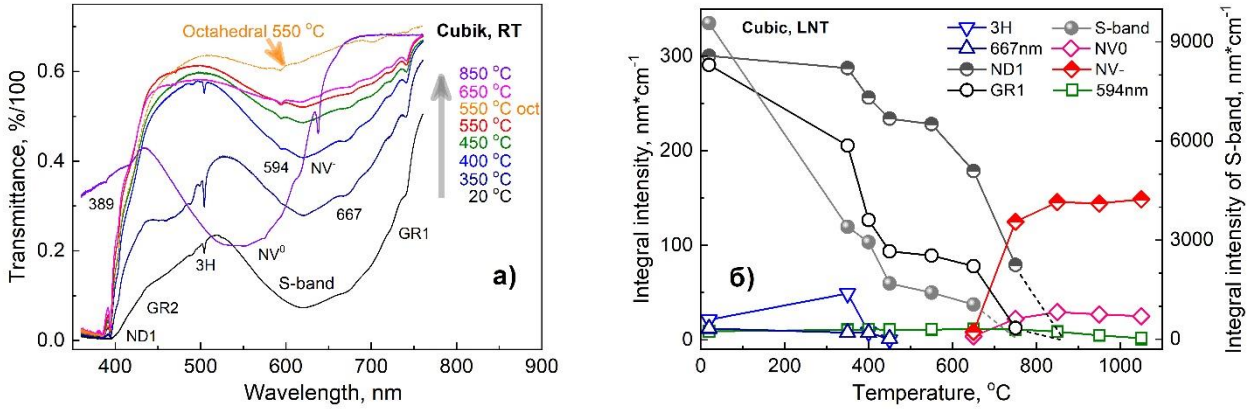
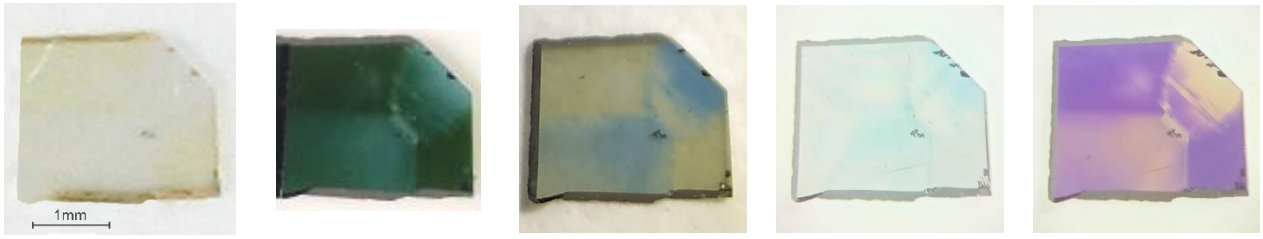


Рисунок 1. Эволюция спектров пропускания (а) и интегральной интенсивности поглощения (б) с температурой отжига

В структуре спектра пропускания обычно выделяли широкую бесструктурную S- полосу с максимумом в окрестности 630 нм [13]. Температурный диапазон существования S-полосы и ход кривой отжига близко совпадали с таковыми для GR1 центра. Считалось, что ответственные за S-полосу дефекты связаны с вакансиями, поэтому поглощение S-полосой при комнатной температуре использовали для экспресс-оценки концентрации вакансий [14]. Мы также выделяли S-полосу в отдельную компоненту при аппроксимации спектров поглощения линиями электрон-фононных переходов от отдельных дефектных центров. Извлеченные из аппроксимации значения интегральной интенсивности бесфононных линий (БФЛ) поглощения (показаны на рисунке 1б) использовались для оценки концентрации и построения кривых отжига для отдельных дефектных центров.

Приведенные на рисунке 2 фотографии демонстрируют изменение цвета пластины алмаза Ib типа после облучения электронами и отжига при разных температурах. До облучения октаэдрические сектора роста пластины выглядели слегка желтыми, в то время как кубические сектора в центре и в углу пластины визуально воспринимались как бесцветные. После облучения электронами пропускание света уменьшилось в 3-7 раз, а пластина окрасилась в

сине-зеленый цвет. Сине-зеленый цвет пластины был сформирован широкой полосой пропускания на участке спектра 400 – 620 нм с максимумом в окрестности 520 нм. Октаэдрические сектора роста с повышенным содержанием азота (относительно кубических) выделялись более темной сине-зеленой окраской. Как видно из рисунка 1а, цвет облученного образца формировало поглощение S-полосой, нейтральными вакансиями (центры GR1 и GR2) и поглощение 3H центром. Из-за сильного поглощения ND1 центрами фиолетовая компонента цвета почти не влияла на окраску пластины.



до облучения | после облучения | T = 400 °C | T = 650 °C | T = 750 °C

Рисунок 2. Фотографии алмазной пластины Ib типа до и после облучения электронами (1 МэВ, 3×10^{19} $см^{-2}$) и отжига при разных температурах

После отжига при температуре 350 °C общее пропускание света увеличилось приблизительно на 20 %. Из-за относительного увеличения поглощения 3H центром в спектральном диапазоне 430 – 510 нм, кубический сектор пластины окрасился в темно-зеленый цвет, а октаэдрический с большим количеством азота – в темно-желтый.

Отжиг при температурах 400 °C и 450 °C привел к приращению пропускания в середине спектра приблизительно на 10 % после каждой температуры. Общие очертания спектра пропускания при этом почти не изменились, но образец стал более «светлым». Из-за частичного отжига 3H центра пропускание в диапазоне 430 – 510 нм увеличилось на 25 %, добавив больше голубого цвета в окраску пластины. Малоинтенсивные междоузельные центры 3H и 667 нм почти полностью отожглись при температуре 450 °C, частично отожглись S-полоса и вакансии вследствии их аннигиляции с междоузлиями (первая стадия отжига вакансий) [14]. Цвет пластины в кубическом секторе роста формировала широкая полоса пропускания на участке 430 – 570 нм с максимумом в окрестности 500 нм. Пропускание на коротковолновом «крыле» этой полосы в диапазоне 395 – 430 нм ограничивалось поглощением GR2 центрами, а на длинноволновом – поглощением S-полосы. Кубический сектор роста пластины выглядел светло-голубым. Цвет октаэдрического сектора задавался суперпозицией желтого и светло-голубого цветов.

В кубическом секторе роста после отжига при температуре 550 °C пропускание света увеличилось приблизительно на 1-2 % за счет некоторого отжига S-полосы и вакансий. Поэтому цвет кубического сектора почти не изменился, но стал чуть более светло-голубым. В октаэдрическом секторе (см. штриховую кривую на рисунке 1а) пропускание в коротковолновом крыле спектра немного уменьшилось относительно кубического, а на участке спектра 500 – 740 нм – увеличилось почти до 10 %. Приращение пропускания красного цвета, наряду с пропусканием сине-зеленого цвета в широкой полосе 430 – 570 нм привело к обесцвечиванию октаэдрического сектора пластины.

После отжига при температуре 650 °C образец остался практически бесцветным из-за «выравнивания» величины пропускания в сине-зеленом и красном спектральных диапазонах. Небольшие участки голубого цвета остались в исходно безазотных областях пластины. Из этого следует, что с использованием радиационного облучения и низкотемпературного отжига можно обесцветить алмазы Ib типа с желтый компонентой цвета.

При температуре 650 °C началась вторая стадия отжига вакансий, связанная с их мобильностью и захватом атомами азота. В спектрах пропускания обозначились линии

поглощения при 575 и 638 нм, от азот-вакансионных центров в нейтральном (NV^0) и отрицательно заряженном (NV^-) состоянии, соответственно. После отжига при температуре 750 °C S-полосы и большинства вакансий поглощение NV^- центрами стало доминирующим. Суперпозиция пропускания синего цвета в широкой полосе с максимумом при 440 нм и красного цвета при длинах волн более 640 нм окрасило большую часть пластины в фиолетовый цвет. Исходно бесцветные области пластины с малым содержанием азота стали желтыми. Мы связываем желтую окраску «безазотных» областей пластины с увеличенным (относительно фиолетовых областей) поглощением NV^0 центрами и уменьшенным поглощением NV^- центрами, что привело к большему пропусканию оранжевой компоненты света в диапазоне 590 – 620 нм. Из-за высокой стабильности NV центров сформированная после отжига вакансий окраска пластины почти не менялась при более высоких температурах.

Заключение

Изменения величины поглощения S-полосой и вакансионными центрами определяли при отжиге эволюцию цвета облученных электронами алмазов Ib типа. Управлять цветом алмазов Ib типа можно варьируя количество дисперсного азота, флюенс облучения электронами, температуру отжига. В температурном диапазоне, соответствующем отжигу междоузельных дефектов и началу второй стадии отжига вакансий возможна трансформация желтых алмазов Ib типа в бесцветные. Цвет облученных электронами алмазов Ib типа после отжига вакансий зависел от количества NV центров и дисперсного азота.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» Республики Беларусь.

Список использованных источников:

[1] A. Collins. Materials Today 3 (3) (2000) 3-6.
[2] C. Fang. Cryst. Eng. Comm. 20 (4) (2018) 505-511.
[3] A. Collins. Journal of Physics C: Solid State Physics 13 (14) (1980) 2641.
[4] R. Jones [и др.] Diamond and Related Materials 53 (2015) 35-39.
[5] A. Zaitsev [и др.] DRM 68 (2016) 51-61.
[6] N. Kazuchits [и др.] DRM 91 (2019) 156-164.
[7] В. Винс [и др.] Драгоценные металлы. Драгоценные камни 12 (2009) 180.
[8] A. Yelisseyev [и др.] Journal of Crystal Growth 318 (1) (2011) 539-544.
[9] C. Clark [и др.] Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences 334 (1597) (1973) 241-257.
[10] H. Dyer [и др.] The Journal of Chemical Physics 42.6 (1965) 1898-1906.
[11] A. Zaitsev. Optical Properties of Diamond. Springer Berlin Heidelberg (2001).
[12] S. Lawson [и др.] Journal of Physics: Condensed Matter 10 (27) (1998) 6171.
[13] K. O'Donnell [и др.] Journal of Luminescence 26 (1-2) (1981) 177-188.
[14] I. Kiflawi [и др.] Journal of Physics: Condensed Matter 19 (4) (2007) 046216.

Исследование монокристаллов алмаза, синтезированных методом HPHT в присутствии редкоземельных элементов

А. В. Коновалова[1]*, О. В. Игнатенко[1], И. Э. Ныров[1], И. Н. Богданов[1], И. И. Азарко[2], К. М. Наговицын[3]

[1] ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь
[2] Физический факультет, БГУ, пр. Независимости 4, 220050 г. Минск, Беларусь
[3] ООО «Синтез Технолоджи», ОЭЗ ППТ «Моглино», д. 20, пом. 2, д. Моглино, Псковский р-н, Псковская обл., Россия

* e-mail: *konovalovaalex@gmail.com*

Аннотация

Уникальные свойства алмаза и его перспективы в высокотехнологичных областях стимулируют поиск новых систем роста для синтеза кристаллов с исключительными и необычными свойствами. В рамках данной работы были синтезированы монокристаллы алмаза в системах роста Fe-Ni-Ho, Fe-Ni-Yb, Fe-Ni-Gd и Fe-Ni в интервале температур 1800-1900 К и давлении 5,4-5,5 ГПа. Полученные алмазы содержат пониженное количество азота, что свидетельствует о том, что редкоземельные элементы действуют как геттеры азота.

Ключевые слова: HPHT-синтез, монокристалл алмаза, редкоземельные элементы.

Введение

Синтез алмазов методом высоких давлений и температур (HPHT) остается одним из ключевых направлений в материаловедении. Наряду с получением ювелирных и технических алмазов, растет интерес к модифицированным структурам, обладающим новыми функциональными свойствами. В этом контексте особое внимание привлекает возможность легирования алмазной решетки различными примесями, в том числе редкоземельными элементами, известными своими уникальными оптическими и магнитными характеристиками [1].

Синтез HPHT-алмазов в присутствии редкоземельных элементов может открыть перспективы получения материалов с новыми функциональными свойствами, в том числе для задач фотоники, квантовых технологий и сенсорики.

Настоящая работа направлена на изучение кристаллизации алмаза в ростовых системах с добавлением редкоземельных элементов, особенностей включения этих элементов в кристаллическую решетку т влияния на структуру и характеристики полученных кристаллов.

Экспериментальная часть

В ходе эсперимента было исследовано 4 монокристалла алмаза, синтезированных в ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» методом HPHT на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» (БАРС). Синтез всех образцов осуществлялся при идентичных условиях в области термодинамической стабильности алмаза (в интервале температур 1800-1900 К и давлении 5,4-5,5 ГПа) путем постепенной перекристаллизации углерода, растворенного в расплавленном металле.

Оптические характеристики кристаллов исследовались с использованием двулучевого спектро-фотометра Cary 300 (Varian, США) и ИК-спектрометра Nicolet-740 (Nicolet, США), все спектры регистрировались при комнатной температуре.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали по схеме обратного рассеяния рамановским конфокальным микроскопом Confotec MR350.

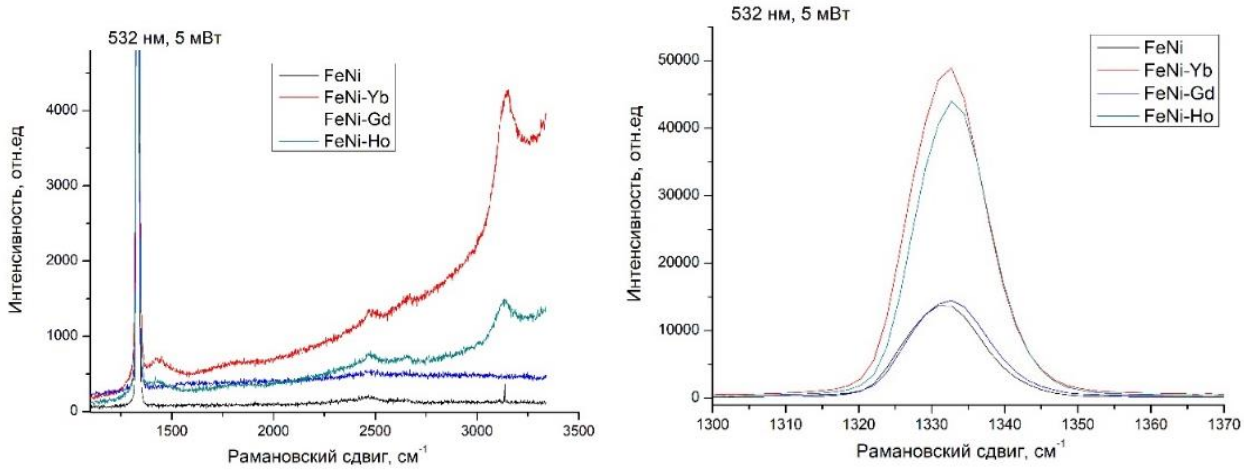
Исследование методом электронного парамагнитного резонанса проводилось на спектрометре «RadioPAN SE/X-2543» с частотой СВЧ излучения 9.3 ГГц и при модуляции магнитного поля с частотой 100 кГц при комнатной температуре.

С целью обеспечения и поддержания требуемых условий синтеза на протяжении длительного времени использовалась ячейка высокого давления в форме прямоугольного параллелепипеда. Материалы элементов ячейки не имели фазовых переходов, происходящих с уменьшением объема, а также имели низкую теплопроводность и достаточно высокую плотность, чтобы достигать необходимого давления. Для нагрева ячейки использовался трубчатый графитовый нагреватель. Затравочный кристалл располагался в подложке, которая одновременно играла роль теплоизолирующего элемента. В качестве затравочных кристаллов использовались синтетические алмазы кубооктаэдрического габитуса промышленного производства марки АС-100, размером 300-400 мкм. Затравочный кристалл устанавливался смотрящей вверх гранью {100}. Необходимый градиент температур в реакционной зоне задавался соотношениями размеров и свойств теплоизолирующих и токопроводящих элементов ячейки высокого давления.



Рисунок 1. Фотография монокристаллов алмаза, синтезированных в системах Fe-Ni-Ho, Fe-Ni-Yb, Fe-Ni-Gd и Fe-Ni (слева направо)

В качестве ростовых систем использовались Fe-Ni-Ho-C (образец №1, время синтеза 55 ч), Fe-Ni-Yb-C (образец №2, время синтеза 58 ч), Fe-Ni-Gd-C (образец №3, время синтеза 90 ч) и для сравнения традиционная система Fe-Ni-C (образец №4, время синтеза 58 ч). Полученные коричневато-желтые алмазы были представлены октаэдрическими кристаллами а также их двойниками (рисунок 1)



а) б)

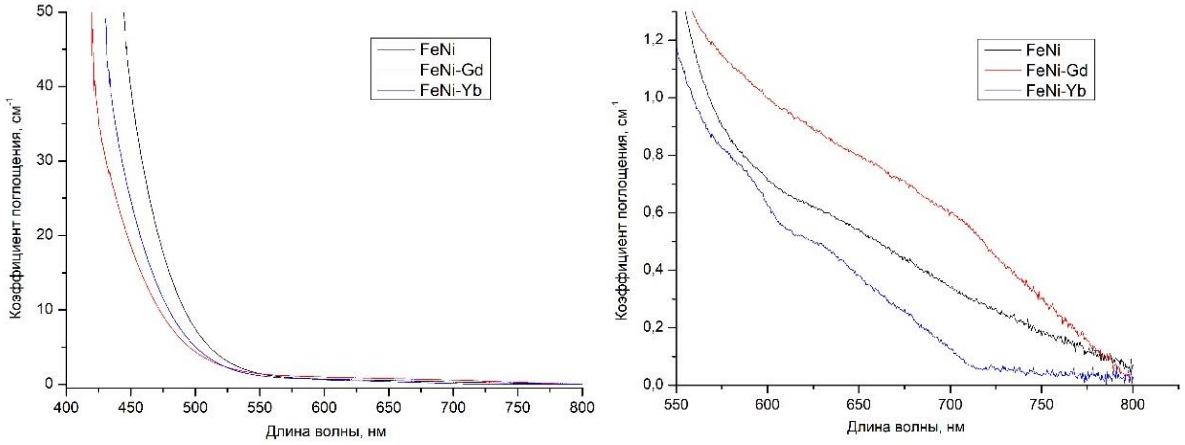
Рисунок 2. Спектры КРС алмазов, синтезированных в различных ростовых системах: (а) – обзорный спектр, (б) – КРС на колебаниях кристаллической решетки

На рис. 2 представлены спектры КРС алмазов, синтезированных в ростовых системах Fe-Ni-Ho, Fe-Ni-Yb, Fe-Ni-Gd и Fe-Ni. Глубина проникновения возбуждающего излучения

составляет около 5 мкм и существенно зависит от дефектов и качества поверхности алмаза, характеристики центров КРС очень чувствительны к структурным нарушениям в кристалле.

Для всех монокристаллов наблюдалась характерная узкая (FWHM от 5 до 6 $см^{-1}$ для разных образцов) линия 1332 $см^{-1}$ на колебаниях кристаллической решетки [2]. Интенсивность спектральной линии у алмазов, полученных в присутствии иттербия и гольмия, была значительно выше, что свидетельствует о более высокой структурной упорядоченности и снижении внутренних напряжений в кристаллах. Для образцов № 1, 3 и 4 также регистрировались линии при 2480 $см^{-1}$ и 2660 $см^{-1}$.

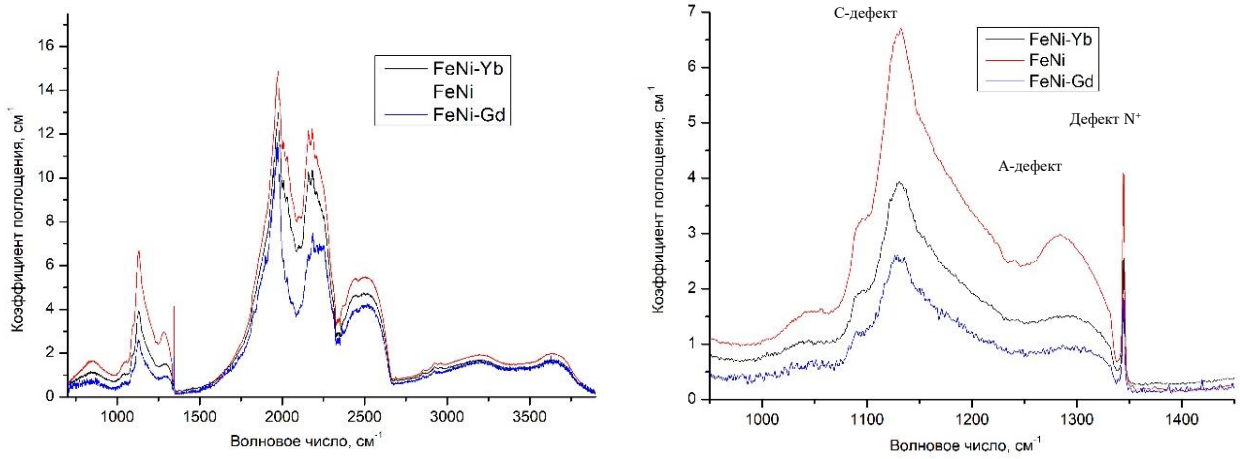
На рисунке 3 приведены спектры поглощения исследованных алмазов в УФ и видимом диапазонах. Край примесного поглощения для всех образцов находился в диапазоне 420-445 нм (420 нм для образца №3, 429 нм для образца №2 и 443 нм для образца №4,), что характерно для алмазов, содержащих С-дефекты. Также следует отметить увеличенную область никельсодержащих дефектов, особенно для кристалла №3.



а) б)

Рисунок 3. Спектры поглощения алмазов в видимом диапазоне, синтезированных в различных ростовых системах: (а) – обзорный спектр, (б) – область никельсодержащих дефектов

На рисунке 4 приведены спектры поглощения кристаллов в ИК диапазоне. В однофононной области спектра для всех образцов доминирует широкая полоса поглощения 1130 $см^{-1}$ и связанная с ней узкая полоса 1344 $см^{-1}$, соответствующие С-дефектам. В спектре образца №4 также присутствует полоса 1280 $см^{-1}$, соответствующая А-дефекту.

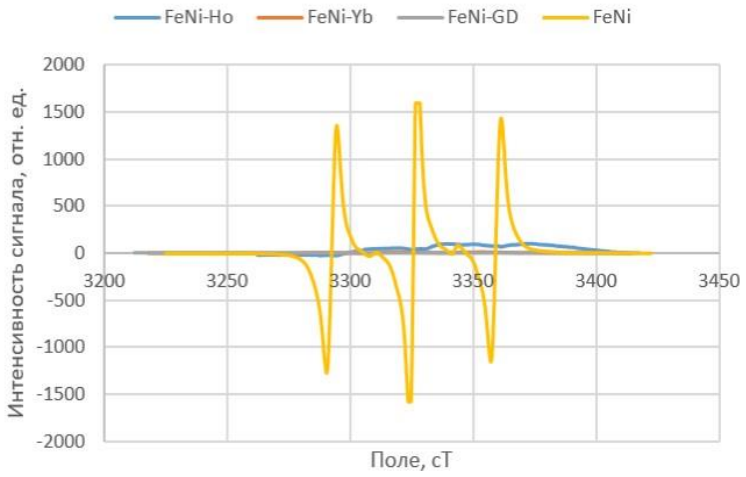


а) б)

Рисунок 4. Спектры ИК поглощения алмазов, синтезированных в различных ростовых системах: (а) – обзорный спектр, (б) – однофононная область основных азотных дефектов

В спектрах ЭПР для всех кристаллов в диапазоне магнитных полей от 3250 до 3400 сТл наблюдался сигнал P1-центра (C-дефект), состоящий из центральной компоненты и равноудаленных боковых компонент (рисунок 5). Для всех алмазов, синтезированных в присутствии редкоземельных элементов, было характерно значительное снижение интенсивности сигнала. Минимальная концентрация C-дефекта наблюдалась для образца №3 (система роста Fe-Ni-Gd-C).

а)



б)

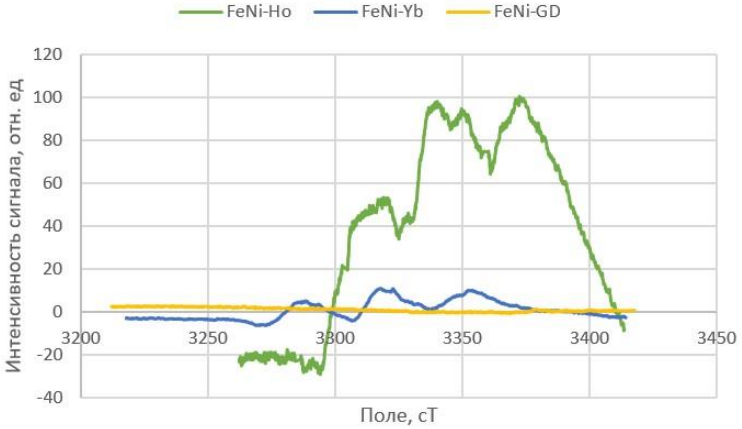


Рисунок 5. Спектры ЭПР алмазов, синтезированных в различных ростовых системах

Заключение

В ходе настоящей работы были синтезированы монокристаллы алмаза в присутствии гольмия, иттербия и гадолиния. Комплексное исследование полученных образцов позволило установить, что все примененные методы демонстрируют согласующиеся результаты. Установлено, что присутствие редкоземельных элементов оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации, морфологию кристаллов и их структурные характеристики. Одним из ключевых наблюдений стало значительное снижение содержания азота в алмазах, что свидетельствует о геттерирующей способности редких земель по отношению к азоту. Наиболее выраженный эффект был зафиксирован для кристалла, полученного в присутствии гадолиния.

Список использованных источников:

[1] Y. Palyanov [et al.] Journal of Crystal Growth 555 (2021) 125964.
[2] N. Surovtsev [et al.] Journal of Physics: Condensed Matter. 11 (1999) 4767.

Термическая устойчивость композиционных материалов системы полимер – диоксид кремния

П. А. Костюкевич*, А. М. Кузей

Государственное научное учреждение «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси»,
ул. Академика Купревича, 10, 220084 г. Минск, Республика Беларусь

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

Аннотация

Методами электронной сканирующей микроскопии, рентгеновского фазового анализа, симультанного термического анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ) изучены процессы формирования композиционных материалов системы полимер – диоксид кремния. Установлено, что при введении в мономер диоксида кремния на термограмме появляется экзоэффект при 545 К. Показано, что диоксид кремния принимает участие в процессе полимеризации мономера и структурообразования композиционных материалов, повышая их термическую устойчивость.

Ключевые слова: фенолформальдегидная смола, композиционные материалы, диоксид кремния, термические эффекты.

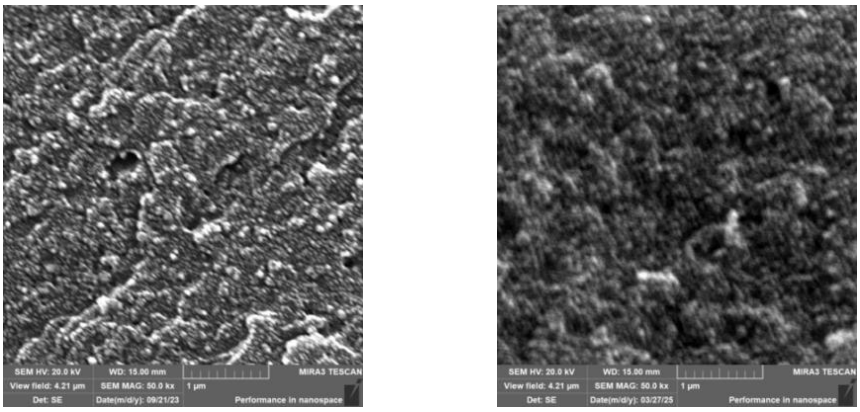
Введение

Повышение физико-химических, эксплуатационных характеристик материалов (металлов, полимеров, керамики) достигается изменением их состава и структуры. Наибольший эффект увеличения физико-химических характеристик материалов отмечается при изменении состава и структуры материала. Можно выделить два основных вида структур, формирование которых приводит к кардинальному изменению физико-химических характеристик материалов: структуру монокристалла и наноразмерную структуру материала. В первом случае размер структурного элемента (зерна) изменяется в макроскопическом масштабе, а во втором в микроскопическом с характерным диапазоном размеров 10 – 100 нм [1]. Типичным примером монокристаллической и наноразмерной структур можно считать монокристалл (зерно) алюминиево-медного сплава в закалённом (монокристалл) и состаренном состояниях (структуры из зон Гинье-Престона в α-тврдо растворе) [2]. Материалы, структуру которых формируют наноразмерные объекты (частицы фаз, поры, сегрегации, флуктуации состава), могут быть получены при трансформации исходной микроскопической структуры в результате термических, динамических воздействий либо объединением компонентов в исходном состоянии. К таким компонентам относятся пирогенный диоксид кремния и полимер – фенолформальдегидная смола.

Экспериментальная часть

Композиционнй материал фенолформальдегидная смола – диоксид кремния был получен пропитыванием пирогенного диоксида кремния раствором фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте. Конценрация диоксида кремния в композиционном материале составляла 10 об. %. Суспензию диоксид кремния – раствор фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте сушили при 340 К до достижения постоянного значения массы. Шихту фенолформальдегидная смола – диоксид кремния прессовали при 420 К. Давление горячего прессования шихты составляло 100 МПа.

После высушивания шихты, прекурсор композиционного материала представляет собой совокупность гранул размерами от 50 до 500 мкм. Гранулы состоят из округлых частиц размерами 0,5–1 мкм (рис. 1а). После горячего прессования шихты композиционный материал состоит из округлых частиц размерами 0,5–2 мкм и прослоек полимера между ними (рис. 1 б).



а б

Рисунок 1. Морфология разрушенных поверхностей гранул прекурсора комозиционного материала (а) и композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (б)

По данным рентгеновского фазового анализа прекурсор композиционного материала и композиционный материал фенолформальдегидная смола – диоксид кремния имеют аморфную структуру (рис. 2).

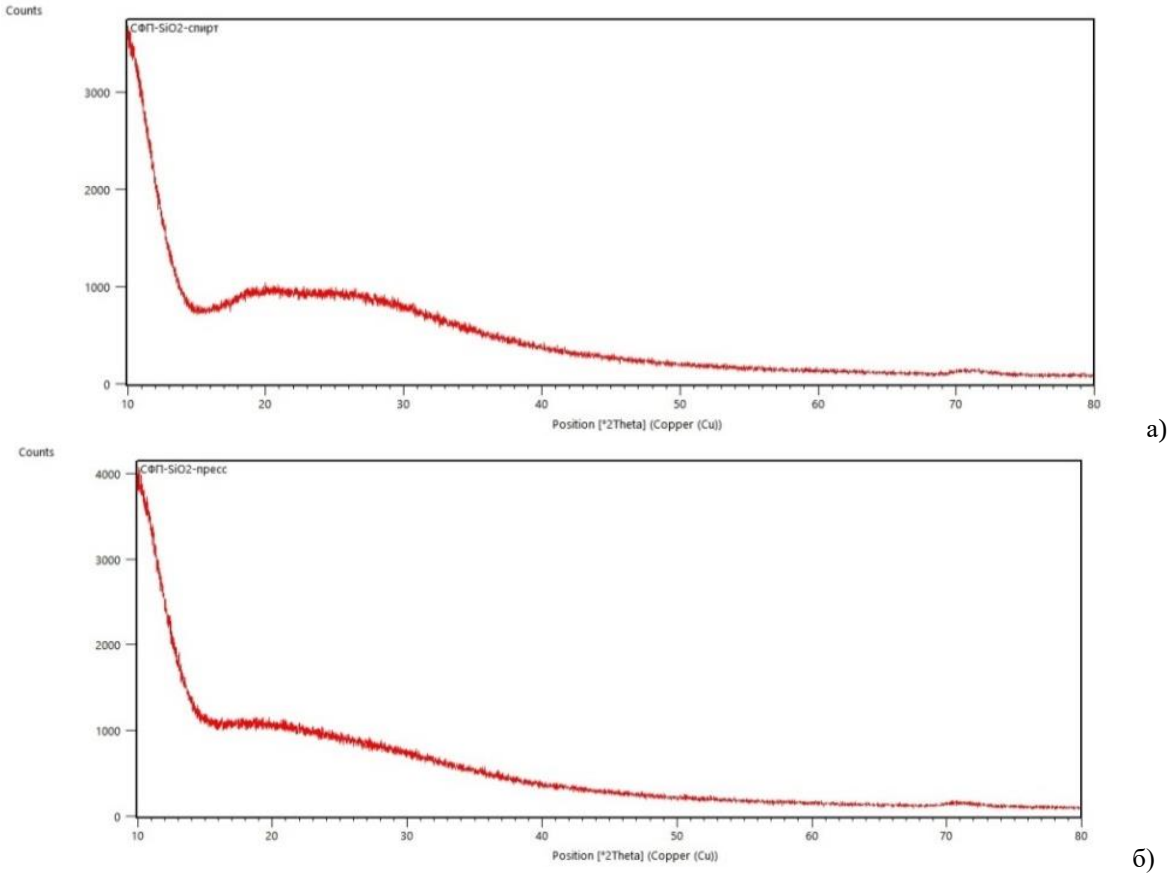


Рисунок 2. Рентгенограммы прекурсора композиционного материала (а) и композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (б)

Нагрев шихты из прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния сопровождается выделением тепла и изменением массы шихты (рис. 3).

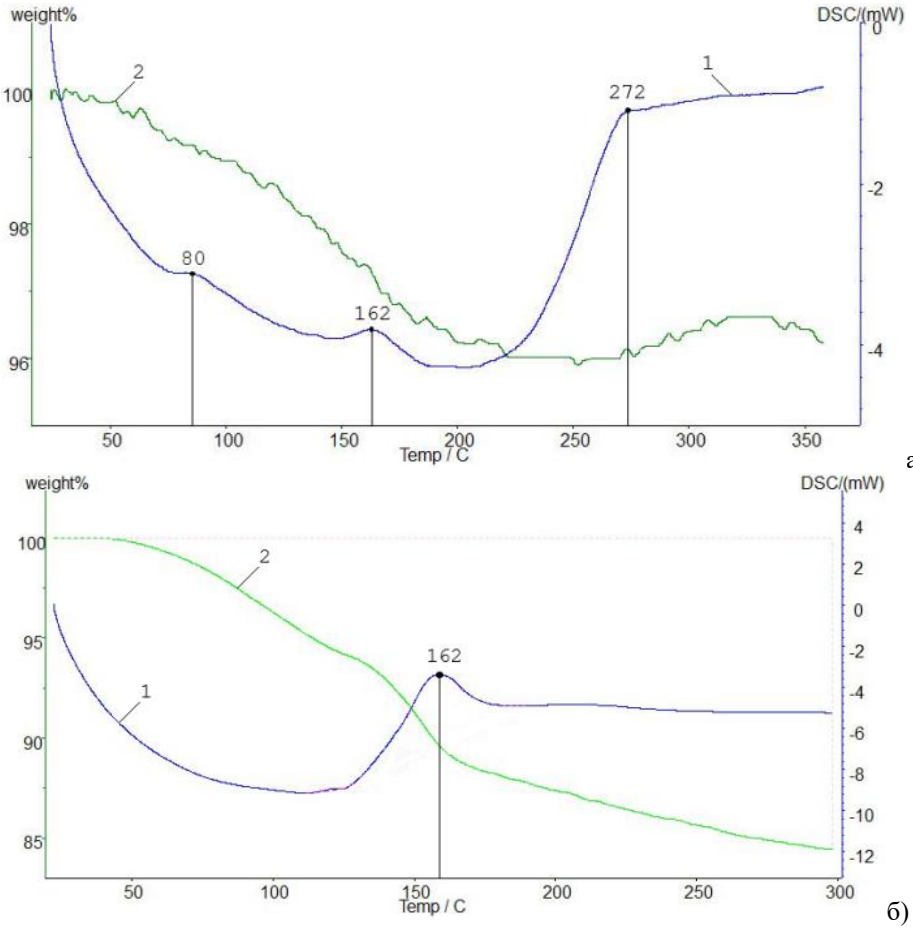


Рисунок 3. Графики STA прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния (а) и фенолформльдегидной смолы (б). 1 – дифференциальная кривая нагревания; 2 – термогравиметричекая кривая (потеря массы)

На дифференциальной кривой нагревания прекурсора композиционного материала фиксируются термоэффекты при 355 K, 435 K, 545 K. Нагрев прекурсора сопровождается снижением его массы в интервале температур 295 – 495 K и увеличением массы в интервале температур 545 – 610 K. В интервале температур 495 – 545 K масса образца прекурсора не изменяется (рис. 3).

На дифференциальной кривой нагревания образца фенолформальдегидной смолы, полученном по режиму изготовления прекурсора композиционного материала фенолформальдегдная смола – диоксид кремния отмечен термоэффект при 435 K (рис. 3 б). Снижение массы образца фенолформальдегидной смолы отмечается во всём температурном нтервале нагрева (295 – 575 K).

Результаты и обсуждение

Фенолформальдегидная смола (марка СФП-012А) представляет собой смесь частиц новолачной смолы и гексаметилентетрамина (уротропин). Отсутствие на рентгенограмме прекурсора композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния рефлксов гексаметилентетрамина показывает, что гексаметилентетрамин присутствует в фенолформальдегидной смоле в форме раствора, отсутствие рефлексов гексаметилентетрамина на рентгенограмме композиционного материала указывает на полную полимеризацию фенолформальдегидной смолы (рис. 2). Термоэффекты на дифференциальной

кривой нагревания прекурсора композиционного материала при 355 K, 435 K обусловлены процессами взаимодействия -NH_2 групп гексаметилентетрамина с -OH группами фенолформальдегидной смолы. Снижение массы образца прекурсора при нагреве до 495 K протекает монотонно, а фенолформальдегидной смолы – интенсивно в интервале температур 395 – 450 K и совпадает с температурным интервалом термоэффекта при 435 K (рис. 3). Подобный характер изменения массы образцов показывает, что диоксид кремния изменяет последовательность и величину термоэффектов (экзоэффектов), которые обусловлены процессами полимеризации фенолформальдегидной смолы. Термоэффекты на дифференциальной кривой нагревания прекурсора композиционного материала при 355 K и 435 K следует связывать с процессами взаимодействия гексаметилентетрамина, в форме раствора, с -OH группами фенолформальдегидной смолы в присутствии наноразмерных частиц диоксида кремния, которые препятствуют полному взаимодействию между ними и смещают процесс полимеризации в область более высоких температур (рис. 3). Термоэффект при 545 K не связан с процессами, протекающими с изменением массы; разложением гексаметилентетрамина и процессом полимеризации фенолформальдегидной смолы (рис. 3 а). В интервале температур 495 – 545 K увеличение скорости нагрева образца прекурсора не сопровождается изменением массы, хотя в этом температурном диапазоне происходит термическое разложение гексаметилентетрамина и деструкция фенолформальдегидной смолы [3]. Термоэффект при 545 K следует связывать с процессами взаимодействия силанольных OH-групп, а также силоксановых групп (Si–O) – наноразмерного диоксида кремния с группами -OH фенолформльдегидной смолы и продуктами полимеризации (NH_3) фенолформальдегидной смолы [4]. Повышение термической устойчивости композиционного материала фенолформальдегидная смола – диоксид кремния обусловлено участием в процессе полимеризации фенолформальдегидной смолы наноразмерного диоксида кремния.

Список использованных источников:

[1] М. Ю. Малькова [и др.] Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования 23(1) (2022) 57–64.
[2] М. И. Гольдштейн [и др.] Металлофизика высокопрочных сплавов. Учебное пособие. Металлургия (1986) 310.
[3] И. А. Виткалова [и др.] Научное обозрение. Технические науки 2 (2017) 15–28.
[4] Т. В. Плиско [и др.] Доклады Национальной академии наук Беларуси 59(3) (2015) 51–55.

Анализ метастабильных превращений на диаграмме состояния углерода

П. А. Витязь[1], М. Л. Хейфец[2]*, В. Т. Сенють[1], Н. П. Похиленко[3], В. П. Афанасьев[3], Д. Ю. Колодяжный[4]

[1]*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, 220072, ул. Академическая, 12, Минск, Беларусь*
[2]*Институт прикладной физики НАН Беларуси, 220072, ул. Академическая, 16, Минск, Беларусь,*
[3]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, пр. акад. Коптюга, 3, Новосибирск, Россия*
[4]*Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», 127055, пер. Вадковский, 1, Москва, Россия*

* e-mail: *mlk-z@mail.ru*

Аннотация

Предложена фазовая диаграмма метастабильных превращений в углероде с учетом поглощаемой диссипативными структурами энергии. Диаграмма выделяет новые области образования фаз при формировании природных минералов, включающие импактный алмаз с лонсдейлитом, переходные области выпадения из жидкости ультрадисперсных частиц алмаза и микрогруппировок графита и лонсдейлита. По диаграмме состояния углерода идентифицированы зерна высокобарических углеродных фаз Попигайского месторождения – импактных алмазов, сформированных при столкновении метеорита с графитосодержащими породами.

Ключевые слова: импактный алмаз, лонсдейлит, диаграмма состояния, углерод.

Введение

Изучение минералов, обнаруженных в кратере Попигайского месторождения, показало присутствие в них разнообразных углеродных, в том числе и алмазоподобных, а также других переходных структур, сформированных в результате столкновения метеорита с графитсодержащими породами [1–3].

Основной высокобарический минерал углерода был назван «импактным алмазом». Этот минерал образуется путем мартенситного перехода графита в высокобарические фазы с sp^3-гибридизацией электронных орбит и представляет собой импактный апографитовый нанополикристаллический материал, состоящий из трех основных фаз – кубической алмазной, гексагональной лонсдейлитовой и остаточным графитом в разных соотношениях. Предполагается присутствие в нем неупорядоченных структур с sp^3-гибридизацией. Тем самым «импактный алмаз» мало соответствует обычному алмазу, в первую очередь по генезису, фазовому составу и нанополикристаллическому строению [3, 4]. Фактически «импактный алмаз» это абразивный материал с особыми технологическими свойствами, в первую очередь в среднем вдвое более высокой абразивной способностью, в сравнении с монокристальными алмазами, как синтезированными, так и природными, что связано с его нанополикристаллическим строением.

В физико-химическом отношении этот минерал практически не изучен, поэтому заслуживает тщательного изучения с учетом его генезиса, a priori предусматривающего появления неупорядоченных и метастабильных промежуточных фаз.

Кристаллохимический и физико-химический анализ образования алмаза

Кристаллизация алмаза производится в условиях высоких статических давлений, когда алмаз – термодинамически стабильная фаза углерода, а графит – термодинамически метастабильная система [5]. Необходимым и достаточным условием равновесия фаз алмаза и графита является равенство их химических потенциалов, а пересыщение фаз характеризуется разностью химических потенциалов. Для выделения вещества из раствора необходимо сначала перевести его в метастабильное состояние и получить пересыщение, а затем реализовать переход в стабильное состояние путем зарождения и роста выделяемой фазы.

При изучении механизма образования алмаза необходимо рассмотреть зародышеобразование. Кристаллиты графита являются источниками центров кристаллизации алмаза и представляют собой частицы графита с высокой степенью упорядоченности [6]. При растворении катализатором эти частицы достигают определенного размера и становятся центрами кристаллизации алмаза. Главное положение, лежащее в основе существующих теорий роста кристаллов, состоит в том, что их рост происходит путем присоединения к растущему кристаллу атомов или ионов углерода [5].

Фазовая диаграмма состояния углерода, в зависимости от температуры *T* и давления *P*, с учетом количества поглощаемой энергии *E* (рисунок 1), при возрастающей скорости синтеза диссипативных структур имеет область, включающую импактный алмаз с лонсдейлитом *1*, а также переходные области выпадения из жидкости ультрадисперсных частиц алмаза *2* и микрогруппировок графита и лонсдейлита *3*.

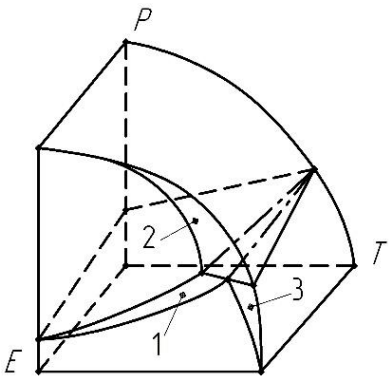


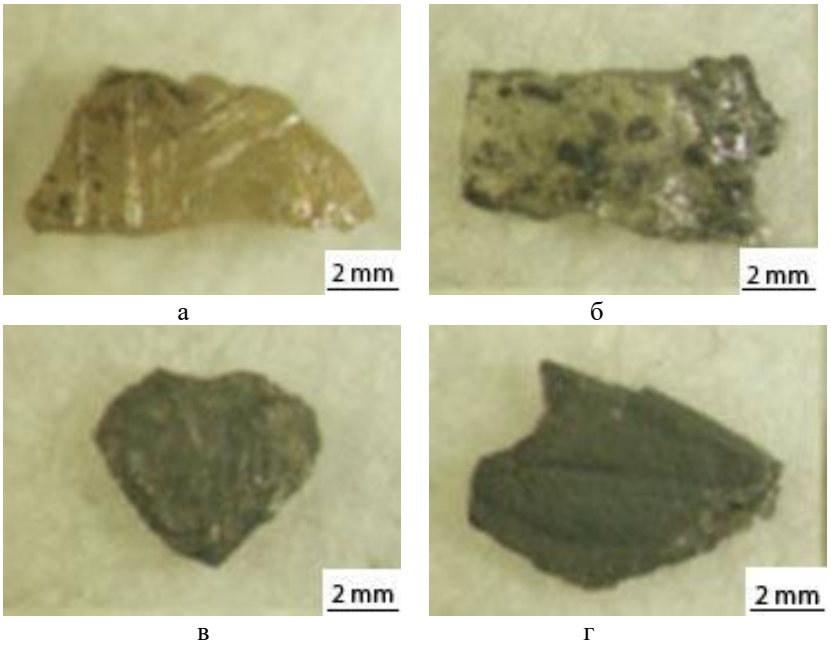
Рисунок 1. Фазовая диаграмма состояния углерода в зависимости от температуры T и давления P с учетом поглощаемой энергии E: 1 – область образования импактного алмаза с лонсдейлитом; 2 – область выпадения ультрадисперсного алмаза; 3 – область образования графита и лонсдейлита

Процессы образования комплексных углеродных алмазоподобных структур

Изображения поверхностей зерен минералов Попигайского месторождения показаны на рисунке 2 [1, 2]. Крупные, относительно прозрачные зерна импактного алмаза (рисунок 2, а, б) образованы при прямом векторе удара по отношению к плоскости базиса графита. Практически непрозрачные темные зерна минерала (рисунок 2, в, г) образованы при ударе со сдвигом. В этих зернах, помимо графита, формируется лонсдейлит. Сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, а также методы рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии позволяют это установить.

Важное генетическое значение имеет повышенная плотность импактного алмаза, которая не может быть объяснена за счет присутствия в нем лонсдейлитовой фазы и микропримесей графита. Причина, возможно, в том, что образование импактного алмаза происходило путем удара с уплотнением на границах когерентных блоков внутри зерен. Тогда импактный алмаз, по предположению В. П. Афанасьева, должен состоять не только из

кристаллических фрагментов зерен агрегата с кубической и гексагональной структурой, но содержать и аморфизированные фрагменты с сокращенными межатомными расстояниями в результате sp^3 гибридизации.



а б в г

Рисунок 2. Типичные формы крупных зерен импактных алмазов с содержанием графитовой фазы в зернах (а, б) ниже, чем в зернах (в, г) [1]: зерна (а, б) сформированы в 1-ой области диаграммы на рисунке 1; зерна (в, г) – во 2-ой области диаграммы

Заключение

На основании физико-химического анализа и кристаллохимии метастабильных превращений на диаграмме состояния углерода идентифицированы зерна минералов Попигайского месторождения, сформированных при столкновении метеорита с графитсодержащими породами. Относительно прозрачные, крупные сверхтвердые зерна минерала, образованные при прямом векторе удара метеорита по плоскости базиса графита, представляют собой импактный алмазно-лонсдейлитовый абразив, почти без графитовых включений. Практически непрозрачные темные зерна минерала, образованные при ударе со сдвигом, представляют собой сростки ультрадисперсных частиц алмаза с микрогруппировками графита и лонсдейлита.

Список использованных источников:

[1] В. П. Афанасьев [и др.] Инноватика и экспертиза, 1 (2013) 8–15.
[2] В. А. Петровский [и др.] Вестник Пермского ун-та, 3 (2013) 43–60.
[3] S. Goryainov [et al.] J. Raman Spectrosc., 45 (2014) 305–313.
[4] H. Ohfuji [et al.] Scientific Reports 5 (2015) doi: 10.1038/srep14702
[5] Н. П. Беженар [и др.] Синтез и спекание сверхтвердых материалов для производства инструмента. Минск: Беларус. навука (2021) 337.
[6] А. И. Прихна [и др.] Синтетические алмазы, 4 (1974) 3–8.

Investigation of Structural and Magnetic Features on Strontium Hexaferrites

A. S. Abiyev[1]*, V. G. Kostishin[3], S. V. Trukhanov[2,3], M. Čebela[4], S. V. Sumnikov[1], A. V. Trukhanov[2,3], V. A. Turchenko[1,3]

[1]*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St., 141980 Dubna, Russia*
[2]*Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, 19 P. Brovka St., 220072 Minsk, Belarus*
[3]*National University of Science and Technology "MISiS", 4-1 Lenin Ave., 119049 Moscow, Russia*
[4]*Vinča Institute of Nuclear Sciences, Mike Petrovica Alasa 12-14, 11351 Vinča Belgrade, Serbia*

* e-mail: *afsunabiyev@gmail.com*

Abstract

This study examines the structural and magnetic transformations in $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite induced by nickel incorporation, employing neutron diffraction methods to analyze the crystallographic features and magnetic interactions. The replacement of iron ions with nickel at particular lattice positions results in distortions of the oxygen frameworks and shifts in atomic configurations, influencing the bonding environment and magnetic sublattice structures. Scanning electron microscopy uncovers morphological variations in particle arrangement linked to nickel concentration, while magnetic characterization reveals the connection between structural imperfections and magnetic behavior. These results provide valuable perspectives on how elemental substitution can be utilized to optimize the functional properties of hexaferrite materials for advanced technological purposes.

Keywords: Neutron diffraction, Structure, Hexoferrites, Rietvield refinement.

Introduction

Hexagonal ferrites, including $SrFe_{12}O_{19}$, attract attention due to their excellent magnetic and structural properties, which can be tuned by doping with various cations. Substitution of Fe ions with elements like Co, Cr, Al, or Nd leads to changes in lattice parameters[1,2], microstructure, and magnetic characteristics, such as coercivity and magnetization. Doping influences the arrangement of atoms and oxygen polyhedra, affecting superexchange interactions and magnetic anisotropy. Morphological changes, including particle size reduction and lattice strain variation, are also observed with increasing dopant concentration[3.4]. This study focuses on the impact of Ni doping in $SrFe_{12}O_{19}$, aiming to understand how controlled substitution modifies its structural and magnetic behavior for potential advanced applications.

Experimental

Polycrystalline $SrFe_{12}O_{19}$ samples doped with nickel were synthesized by the sol-gel method and processed into tablets. The structural characteristics were analyzed using high-resolution neutron diffraction and refined by the Rietveld method to determine precise lattice parameters and microstrain. Magnetic properties, including hysteresis loops, were measured using SQUID magnetometry. Calculations of magnetic moments and anisotropy were performed using established models to understand the influence of Ni substitution.

Results and discussion

In this study, the structural and magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ after doping with nickel were investigated using the neutron diffraction method. The parent compound maintains its hexagonal structure without any phase transitions after substitution. Refinement results showed that the

introduction of Ni atoms leads to a gradual decrease in the unit cell volume. Specifically, a noticeable reduction was observed in the a parameter and unit cell volume, while the c parameter initially increased and then slightly decreased at higher Ni concentrations. The increase in the full width at half maximum (FWHM) of diffraction peaks with increasing Ni content indicates a rise in lattice strain and potential reduction in particle size. Microstrain calculations confirmed that lattice strain increases progressively as more Ni is incorporated. Rietveld analysis revealed that Ni atoms preferentially substitute for Fe ions at the 12k Wyckoff positions. This substitution causes distortion in the surrounding oxygen polyhedra, altering the local atomic environment. As the degree of distortion increases, Fe–O–Fe bond angles are modified, weakening the magnetic exchange interactions.

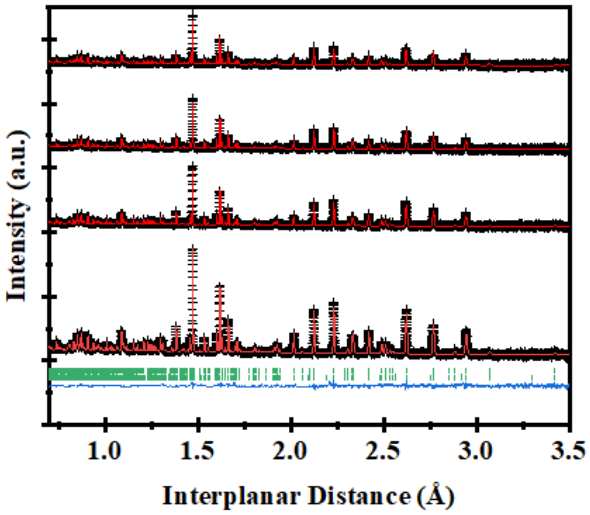


Figure 1. Neutron diffraction patterns of SrFe12-xNixO19 ferrite (x = 0–0.3) at room temperature. The Rietveld-refined data show experimental points, calculated curves, and the normalized difference function. Vertical dashes indicate the diffraction peak positions for the crystal and magnetic structures

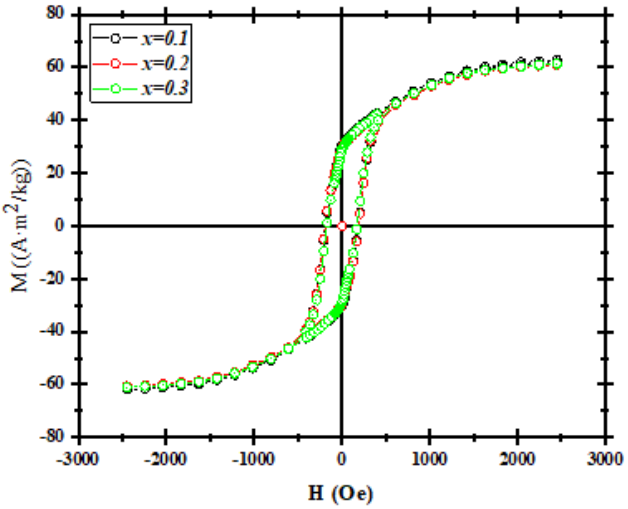


Figure 2. M-H hysteresis loop

Magnetic measurements demonstrated a general decrease in the total magnetic moment with increasing nickel content. Individual magnetic moments of Fe ions also showed varied behavior, but overall, the magnetic ordering became less robust. Morphological analysis indicated a decrease in particle size distribution as the Ni concentration rose. These structural changes correlate with a reduction in magnetic performance, including lower saturation magnetization and weakened magnetic anisotropy. The refinement results consistently matched theoretical models, confirming the reliability of the experimental data. Overall, the study highlights that Ni doping leads to simultaneous

structural deformation and degradation of magnetic properties in $SrFe_{12}O_{19}$, offering insights for tuning its functional characteristics.

Table 1. Structural and magnetic parameters of $SrFe_{12}O_{19}$ after substitution

Dependence of lattice constants and atomic coordinates on the *"x"* value of the composition	0	0.1	0.2	0.3
a,	5.88958 (7)	5.887 (1)	5.8866 (1)	5.8857 (1)
c,	23.0672 (3)	23.0794 (1)	23.0736 (5)	23.0683 (4)
V,	692.97 (2)	692.70 (2)	692.42 (2)	692.07 (2)
Ms (emu/gm)	65.01	63.62	62.27	62.86
Mr (emu/gm)	29.33	30.17	29.38	29.04

To investigate the magnetic properties of $SrFe_{12-x}Ni_xO_{19}$, hysteresis loops were measured for samples with different nickel concentrations. As the Ni content increased, magnetic saturation (Ms), coercivity (Hc), and remanent magnetization (Mr) showed a slight decrease. The substitution of Fe^{3+} by non-magnetic Ni^{3+} ions at the 12k positions disrupted magnetic interactions, leading to a reduction in overall magnetization. Despite the grain size reduction being minor, surface anisotropy effects contributed to the decrease in magnetic properties. Table 3 shows that at x = 0.3, Ms exhibited a slight increase, likely due to reduced polyhedral deformation and better alignment of magnetic domains. The effective anisotropy constant (keff) decreased at x = 0.2 but showed recovery at x = 0.3, indicating partial improvement in magnetic structure. Weakening of the Fe–O–Fe exchange interactions is a key factor behind the overall decline in magnetic parameters. The observed increase in Ms at higher doping levels suggests that structural relaxation slightly restores magnetic performance. The changes in keff confirm that anisotropic interactions fluctuate with Ni concentration. Overall, the results reveal that Ni doping moderately weakens magnetic properties, but some recovery is observed at higher substitution levels due to improvements in structural alignment.

Conclusion

The study on $SrFe_{12-x}Ni_xO_{19}$ shows that Ni substitution affects both the lattice structure and magnetic properties, causing a decrease in lattice parameters and an increase in micro-deformation. The replacement of Fe^{3+} by smaller Ni^{3+} ions at the 12k Wyckoff position leads to lattice distortion, changes in atomic positions, and weakening of Fe–O–Fe magnetic interactions. As the Ni content increases, a reduction in grain size is observed, accompanied by a decrease in magnetic saturation and overall magnetic moment. Structural distortions in the oxygen polyhedra also contribute to higher lattice strain, while morphological analysis confirms significant particle size reduction with higher doping. These findings highlight the potential of controlled doping to tailor the properties of hexaferrites for advanced applications like nanoscale sensors and microwave absorbers.

Acknowledgment

The authors would like to thank D. Linnik (D10FTI) for his help in sample preparation.

References:

[1] H.Vincent [et al.] J. Solid State Chem. 120(1) (1995), 17–22.
[2] G. Litsardakis [et al.] J. Alloys and Compd. 427(1-2) (2007) 194 –198.
[3] P.A. Mariño-Castellanos [et al.] Physica B: Condensed Matter 406(17) (2011) 3130–3136.
[4] R.C. Pullar. Progr. Mater. Sci. 57(7) (2012) 1191–1334.

Исследование структурных характеристик избранных составов керамики высокого давления системы твёрдых растворов $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}In_zO_3$

Ю. В. Радюш[1]*, Н. М. Олехнович[1], С. И. Раевская[2], В. Ю. Радюш[1]

[1] *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[2] *Южный федеральный университет, пр.Стачки, 194, 344090 г. Ростов-на-Дону, Россия*

* e-mail: *radyush@physics.by*

Аннотация

Определен характер изменения структурных характеристик керамики высокого давления перовскитов системы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}In_zO_3$. Установлено, что при z=0 при малых x твёрдые растворы имеют ромбоэдрическую *R*3*c* фазу, которая при увеличении x переходит в *Pnam* фазу. При этом существует область концентраций, в которой эти фазы сосуществуют. При добавлении индия в систему область сосуществования двух фаз увеличивается.

Ключевые слова: синтез при высоком давлении, перовскитная керамика, мультиферроик.

Введение

На протяжении последних 10-15 лет широко исследуется перовскит $BiFeO_3$, в котором температуры сегнетоэлектрического и магнитного фазового перехода значительно превышают комнатную температуру. Одним из основных недостатков $BiFeO_3$ является то, что магнитное упорядочение в нем антиферромагнитное, из-за наличия спин-модулированной структуры циклоидного типа, вследствие чего в нем возможен только квадратичный магнитоэлектрический эффект, величина которого очень мала. Для разрушения циклоиды обычно в $BiFeO_3$ вводят $LnFeO_3$ (Ln-La, Nd, Sm, ...). При этом возникает антиферромагнитный (АФМ) порядок G-типа с возможностью появления слабого ферромагнетизма (ФМ) в зависимости от кристаллической структуры (переходит ли сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза *R*3*c* в неполярную орторомбическую *Pbnm* или нет) и от направления легкой оси. В твердых растворах $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ циклоида разрушается в области x=0.2 и при этих же концентрациях $LnFeO_3$ находится морфотропная область между сегнетоэлектрической ромбоэдрической (*R*3*m*) и неполярной орторомбической (*Pbam*) фазами [1].

Ряд первопринципных расчетов показывает возможность реализации ферро- или ферримагнитных фаз в твердых растворах вкоторых Fe замещён на другой магнитный атом при условии достижения высокой степени композиционного (химического) упорядочения ионов [2], на пример железа и хрома [3]. Однако у полученных до настоящего времени составов этой системы (синтезировать которые в структуре перовскита можно только под высоким давлением), ни упорядочения ионов железа и хрома, ни ярко выраженных ферро- или ферримагнитных свойств не наблюдалось [4, 5].

Следует особо отметить, что для получения составов твердых растворов на основе $BiFeO_3$ с соотношением двух магнитных ионов близким к 50/50 необходимость синтеза под давлением особенно возрастает, так как даже при небольших x, результаты при обычных способах синтеза очень зависят от метода и наблюдается сосуществование нескольких фаз в широкой области концентраций [1].

Кроме того частичное замещение ионов Bi в исследуемых твёрдых растворах в дальейшем позволит также проверить гипотезу о возможности магнитного суперобмена

между ионами Fe^{3+} в $BiFeO_3$ через незаполненные 6p-состояния ионов Bi^{3+}, которая была предложена на основе теоретических исследований [6].

Экспериментальная часть

Первоначально проводился помол в шаровой мельнице смеси порошков стехиометрического состава из оксидов Bi_2O_3, Nd_2O_3, Fe_2O_3, с добавлением In_2O_3 или его отсутствии. Для достижения лучшей гомогенности в смесь добавлялся этанол. После сушки порошки прессовались в таблетки и проводилась их термообработка при атмосферном давлении в течении 10-15 мин с последующей закалкой. Далее таблетки каждого состава измельчались и снова прессовались в таблетки для синтеза при высоких давлении и температуре. Условия синтеза в зависимости от состава системы, варьировались по давлению в интервале от 4 ГПа до 6 ГПа и температуре – 1500-1700 K. Были синтезированы образцы следующих составов: с z=0 и x=0.10, 0.40, 0.60; с z=0.10, 0.20, 0.30 и x=0.05, 0.40. Для определения фазового состава продуктов после термообработки при атмосферном давлении и образцов, синтезированных при высоком давлении, проводился рентгенофазовый анализ с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с монохроматизированным CuK_α – излучением.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены рентгеновские дифракционные спектры твёрдого раствора системы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}In_zO_3$ с z=0 и x=0.10, полученного после термообработки при атмосферном давлении.

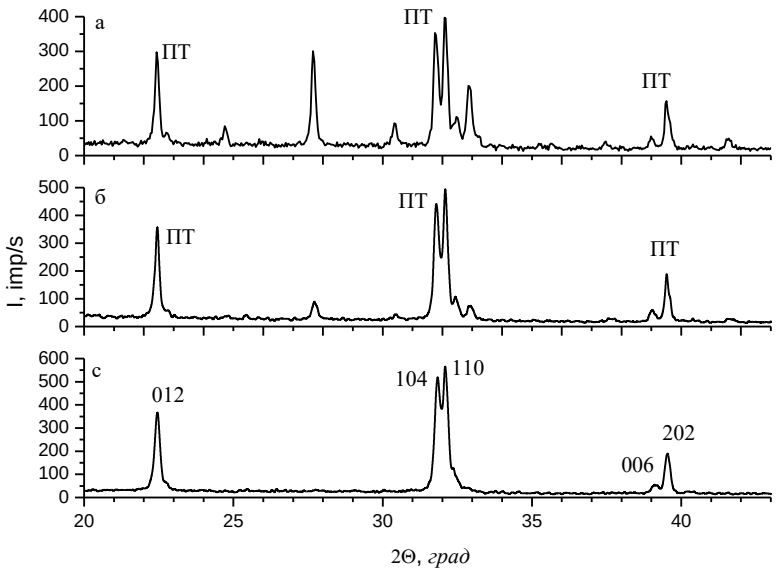


Рисунок 1. Рентгеновские дифракционные спектры порошков системы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}In_zO_3$ с z=0 и x=0.10, полученных после термообработки при атмосферном давлении при 750 ºС в течении 15 мин (а), при 800 ºС в течение 10 мин (б), 870 ºС в течении 10 мин (с) (символом ПТ и цифрами отмечены положения линий перовскита).

Из данного рисунка видно, что после синтеза при 870 ºС в течении 10 мин получается перовскит без каких-либо видимых примесей. При увеличении концентрации неодима и добавлении даже небольших концентраций индия (рисунок 2) фаза перовскита является не единственной. Состав и количество посторонних фаз зависит от состава и мало зависит от температуры предсинтеза. Дальнейший синтез при высоком давлении преимущественно проводился из шихты проходившей термообработку при 750 ºС или не проходивших предсинтез.

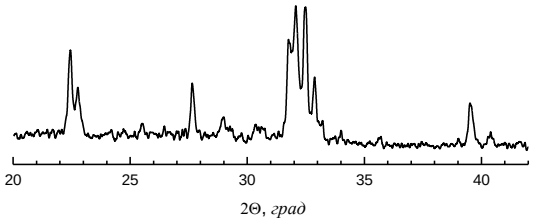


Рисунок 2. Рентгеновский дифракционный спектр оброзца $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}In_zO_3$ с z=0.1 и x=0.05, полученного после термообработки при атмосферном давлении при 870 ºС в течении 10 мин (символом ПТ отмечены положения линий перовскита)

Синтез при высоком давлении приводит к образованию практически однофазных образцов. При малых концентрациях ниодима спектры образцов соответствуют орторомбической фазе (анологично рисунку 1), описываемой пространственной группой *R3c*. Установлено, что увеличение содержания неодима в системе приводит к концентрационному фазовому переходу из *R3c* в *Pnam* (рисунок 3). Концентрационные области существования данных фаз разделены широкой областью, где они сосуществуют. Количественное соотношение указанных фаз зависит от состава.

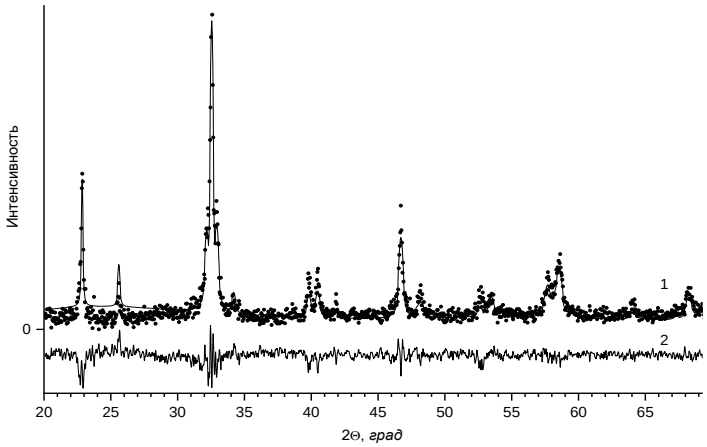


Рисунок 3. Рентгеновский дифракционный спектр оброзца состава $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}$ In_zO_3 с с x=0.60 и z=0. 1 – точки – эксперимент, линия – расчет, 2 – разница между рассчитанным и экспериментальным спектром.

Заключение

Определен характер изменения структурных характеристик керамики высокого давления перовскитов системы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-z}In_zO_3$. Установлено, что при z=0 при малых x твёрдые растворы имеют ромбоэдрическую *R3c* фазу, которая при увеличении x переходит в *Pnam* фазу. При этом существует область концентраций, в которой эти фазы сосуществуют. При добавлении индия в систему область сосуществования двух фаз увеличивается.

Благодарность (финансирование)

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Т23РНФ-086) и РНФ (проект 23-42-10024) в рамках совместного белорусско-российского проекта БРФФИ-РНФ.

Список использованных источников:

[1] D. C. Arnold. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr. 62 (2015) 62-82.
[2] P. Baettig [и др.] Appl Phys Lett. 86. (2005) 012505.
[3] M. Goffinet [и др.] Phys. Rev. 86 (2012) 024415.
[4] M.R. Suchomel [и др.] Appl Phys Lett. 90 (2007) 112909.
[5] S.I. Raevskaya [и др.] Springer Proceedings in Physics. 207 (2018) 196-208.
[6] R. De Sousa [и др.] Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 267202.

Структура и электрические свойства твердых растворов $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ в области морфотропной фазовой границы

М. В. Силибин[1]*, М. С. Михайлова[1], Д. В. Желудкевич[1,2], С. И. Латушко[1,2], Д. В. Карпинский[1,2]

[1]*Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, 124498 г. Зеленоград, Россия*
[2]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, д.19, 220072 г.Минск, Беларусь*

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

Аннотация

Твердые растворы (1-y)$BiFeO_3$-(y)$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ с составами в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб» ($x \leq 0.3$; $y \approx 0.3$) получены методом твердофазных реакций. Кристаллическая структура твердых растворов исследована методом дифракции рентгеновского излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния. Диэлектрические свойства составов были исследованы методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и частот. Установлено, что структурное состояние твердых растворов с $x \leq 0.3$ характеризуется сосуществованием ромбоэдрической и кубической фаз, замещение ионами стронция приводит к увеличению объемной доли кубической фазы. Концентрационные изменения фазового состояния твердых растворов сопровождаются уменьшением величины структурных параметров сосуществующих фаз, при этом наблюдается немонотонное уменьшение проводимости и величины диэлектрической проницаемости составов.

Ключевые слова: феррит висмута, сегнетоэлектрики, релаксоры, рентгеновская дифракция, морфотропная фазовая граница.

Введение

Твердые растворы на основе феррита висмута привлекают интерс исследователей ввиду возможности практического использования таких материалов в качестве электрокерамики для устройств генерации, хранения и транспортировки электрической энергии. Согласно современным тенденциям конструирования конденсаторных структур, наиболее оптимальным рабочим материалом является электрокерамика с релаксорными свойствами, что предполагает наличие сегнетоэлектрических кластеров, слабовзаимодействующих между собой, находящихся в параэлектрической матрице. Твердые растворы феррита висмута с химическим составом в области фазовых границ «ромбоэдр-куб», «орторомб-куб» и др. могут выступать в роли структурных аналогов релаксоров [1]. Использование химического замещения исходного феррита висмута позволяет формировать твердые растворы с сосуществованием двух структурных фаз, одна из которых является доминирующей и характеризуется кубической структурой, вторая фаза может представлять собой разрозненные кластеры микро- и нанометрового размера с полярноактивным типом структурных искажений. При формировании такого класса материалов существует ряд проблем, связанных с сложностями идентификации кристаллической структуры микро- и нанометровых кластеров, их морфологии, химического состава, наличия структурных дефектов и т.п [2].

В данной работе представлены результаты исследования структуры и электрических свойств системы твердых растворов (1-y)$BiFeO_3$-(y)$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ с составами в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб». Полученные данные описывают

последовательность изменения фазового состава и кристаллической структуры твердых растворов. В статье описана эволюция диэлектрических и транспортных свойств в зависимости от химического и фазового состава в широком интервале температур, определен характер взаимосвязи между структурными параметрами и функциональными свойствами электрокерамических материалов системы $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$.

Экспериментальная часть

Синтез керамических составов системы (1-y)$BiFeO_3$-(y)$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x \leq 0.3$; $y \approx 0.3$) проводился методом твердофазных реакций из исходных ЧДА оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 и карбонатов $BaCO_3$, $SrCO_3$. Смесь химических реактивов, взятых в стехиометрическом соотношении, тщательно перемешивалась в планетарной мельнице. Из полученных порошков при давлении ~ 0.1 ГПа прессовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~ 1 мм. После промежуточного измельчения и прессования составы синтезировались при температуре ~ 1050 °C в течение 12 часов с последующей закалкой до комнатной температуры. Исследования фазового состава и кристаллической структуры составов проводилось методом дифракции рентгеновского излучения при помощи дифрактометра Adani PowDiX 600 с использованием Cu-Kα излучения. Исследования методами комбинационного рассеяния света были проведены с использованием спектрометра Confotec MR350 (SOL Instruments), длина волны возбуждающего излучения - 532 нм. Исследования диэлектрических свойств были проведены методом импедансной спектроскопии в интервале температур 300 - 1000 К на частотах 0.1 Гц - 1 МГц с использованием измерителя иммитанса HP4284A.

Результаты и обсуждение

Анализ рентгенограмм исследуемых твердых растворов указывает на отсутствие примесных фаз. Исходный твердый раствор $Bi_{0.70}Ba_{0.30}Fe_{0.70}Ti_{0.30}O_3$ обладает двухфазным структурным состоянием, при котором сосуществуют полярно-активная ромбоэдрическая фаза (пр. гр. *R3c*) и кубическая фаза (пр. гр. *Pm-3m*) при этом данные структурные фазы характеризуются приблизительно равным соотношением объемных долей. Замещение ионов бария ионами стронция приводит к увеличению объемной доли кубической фазы, при этом в обеих фазах уменьшаются величины структурных параметров и соответственно значения объемов элементарных ячеек. Уменьшение величины структурных параметров обусловлено размерным эффектом, разность ионных радиусов ионов бария и стронция в одинаковых окислительных состояниях и анионных окружениях составляет ~ 14 %, при этом, разность объемов элементарных ячеек ромбоэдрической и кубической фаз в пересчете на примитивную ячейку составляет ~ 10 - 12 % и остается практически постоянной во всем интервале концентраций. Дальнейшее химическое замещение приводит к завершению структурного перехода в кубическую фазу, структурное состояние составов с $x > 0.25$ является однофазным с кубическим типом элементарной ячейки.

Спектры комбинационного рассеяния составов свидетельствуют о наличии активных рамановских фононных мод, которые соответствуют ромбоэдрическим искажениям, характерным для базового состава $BiFeO_3$. Согласно теоретико-групповому анализу [3] для пространственной группы *R3c* существует $\Gamma_{R3c} = 4A1 + 9E = 13$ активных мод комбинационного рассеяния, однако наблюдаемые моды носят диффузный характер, что обусловлено смешанным структурным состоянием составов и затрудняет структурный анализ. Низкочастотные фононные моды, расположенные на ~ 70 $см^{-1}$ и ~ 135 $см^{-1}$ (дублет E(1) и E(2TO) соответственно) являются характерными для ромбоэдрических искажений и обусловлены полярными колебаниями ионов висмута в кислородных полиэдрах (рисунок 1). При этом интенсивность моды E(2TO) уменьшается с концентрацией ионов стронция, профиль моды становится более диффузным, что подтверждает уменьшение степени ромбоэдрических искажений, обнаруженное на основании данных рентгеновской дифракции.

Фононная мода на частоте ~135 см$^{-1}$, обусловленная колебаниями ионов висмута (бария, стронция), незначительно смещается в область высоких частот при увеличении концентрации ионов стронция, что связано как с уменьшением эффективной массы ионов в А-подрешетке перовскита так и с уменьшением структурных параметров элементарной ячейки. Частоты мод, характерных для колебаний ионов железа и титана, имеющие характерные частоты ~270 см$^{-1}$, 515 см$^{-1}$ и 650 см$^{-1}$ практически не изменяются с увеличением концентрации ионов стронция, что подтверждают соответствие структуры твердых растворов химической формуле, при которой ионы стронция заселяют А-позицию структуры перовскита (Wyckoff позиция - 6a (0,0,z)), в которой находятся ионы висмута и бария.

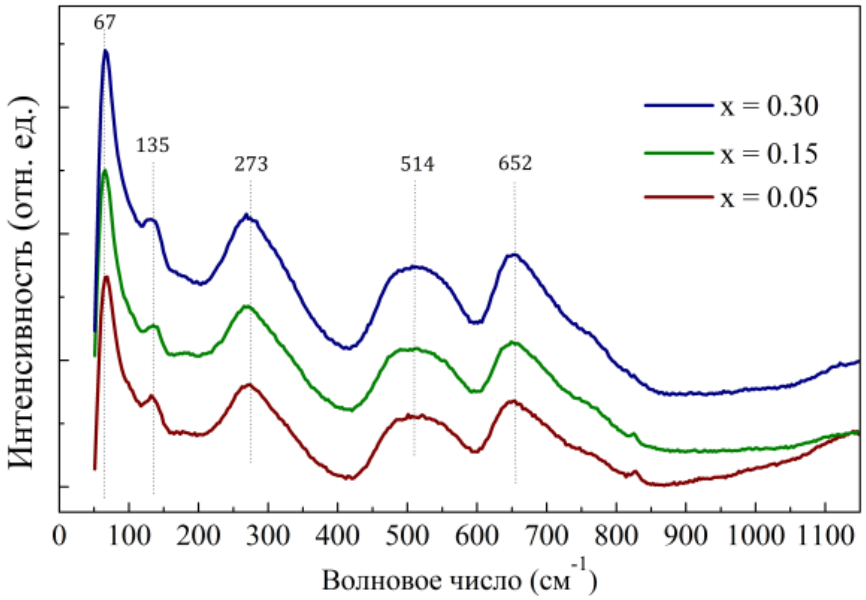


Рисунок 1. Спектры комбинационного рассеяния, полученные для твердых растворов $0.7BiFeO_3$ - $0.3Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ при комнатной температуре

Подъем фона спектров при частотах более 800 см$^{-1}$ вероятно обусловлен колебаниями легких анионов кислорода, а также двух- и многофононными процессами рассеяния, при этом интенсивность высокочастотных мод уменьшается с концентрацией ионов стронция. Следует отметить, что все наблюдаемые моды носят диффузный характер, что согласуется со смешанным структурным состоянием исследуемых составов. При этом присутствие активных мод комбинационного рассеяния в спектрах всех исследуемых составов указывает на сохранение полярных искажений структуры, характерных для пространственной группы *R3c*, во всех исследуемых твердых растворах, в том числе и в твердых растворах с кубической структурой составов с $x \geq 0.25$ согласно данным рентгеноструктурных исследований. Наиболее вероятно, в таких составах ромбоэдрическая фаза представлена в виде наноразмерных кластеров, которые не обнаруживаются методами дифракции.

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости составов с x = 0.05 0.15, 0.30, измеренные в широком интервале температур и частот. Полученные зависимости указывают на полупроводниковый характер проводимости во всем исследованном интервале температур. Анализ зависимостей проводимости указывает на незначительное уменьшение проводимости составов с замещением ионами стронция, причем в составе с x = 0.15 проводимость минимальная их всех рассматриваемых составов во всем интервале температур и частот. Характер проводимости всех составов при температурах ниже ~ 500 К в значительной степени зависит от частоты, в частности при комнатной температуре разность величин проводимости составов при частотах 100 Гц и 100 кГц достигает четырех порядков.

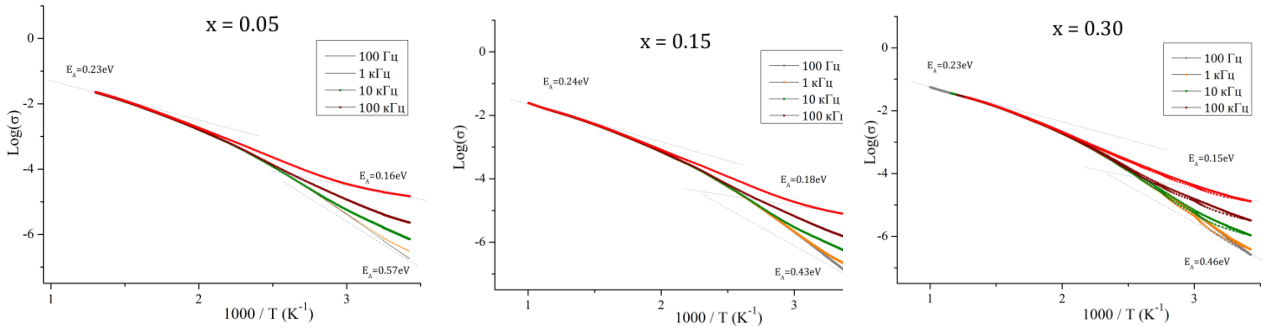


Рисунок 2. Температурные зависимости проводимости составов $0.7BiFeO_3$ - $0.3Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ с x=0.25, 0.5, 0.75 и 1.0, полученные в интервале температур 300 – 900 К на фиксированных частотах в диапазоне 10^2 – 10^6 Гц

Частотно-зависимый характер проводимости вероятно обусловлен прыжковым типом электронной проводимости, что также подтверждается малыми значениями оцененной величины энергии активации составов ~0.2 – 0.6 эВ. Механизм проводимости составов наиболее вероятно обусловлен перескоками электронов между разновалентными ионами Fe^{3+}/ Fe^{2+} и Ti^{4+} при этом наличие кислородных вакансий существенно увеличивает проводимость. Уменьшение энергии активации с частотой электрического поля согласуется с моделью, согласно которой поверхностный слой зерен с большим количеством структурных дефектов вносит наибольший вклад в проводимость составов, что становится наиболее заметно при высоких частотах. При температурах более ~ 500 К проводимость составов не зависит от частоты, при увеличении температуры снижается скорость роста проводимости, энергия активации носителей заряда уменьшается до величин E_A~ 0.24 эВ и практически не зависит от химического состава исследуемых твердых растворов. Следует отметить, что проводимость составов при комнатной температуре практически не зависит от типа их структурного состояния, при температурах выше 400 °C структурное состояние всех исследуемых твердых растворов становится однофазным кубическим, при этом их проводимость также почти не зависит от химического состава.

Заключение

Проведено исследование структуры и электрических свойств твердых растворов $(1-y)BiFeO_3$-$(y)Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ с составами в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб». Установлено, что замещение ионов бария ионами стронция приводит к уменьшению доли ромбоэдрической фазы от ~ 50 % в исходном составе $0.7BiFeO_3$-$0.3BaTiO_3$ до ~100% в составе с x ≈ 0.25, дальнейшее увеличении концентрации ионов стронция стабилизирует однофазное кубическое состояние. Согласно данным комбинационного рассеяния структурно однофазные составы характеризуются наличием наноразмерных кластеров с ромбоэдрическим типом искажений. При повышении температуры все составы претерпевают структурный переход в однофазное кубическое состояние. Проводимость составов практически не зависит от их структурного состояния, механизм проводимости носит прыжковый характер и обусловлен перескоками электронов между соседними ионами переходных металлов и кислородными вакансиями.

Благодарность (финансирование): Работа выполнена при поддержке РНФ (23-19-00347).

Список использованных источников:

[1] T. Fan [и др.] Mater. Chem. Phys. 250 (2020) 123034.
[2] D. V. Karpinsky [и др.] Nanomaterials 10 (2020) 801.
[3] J. Bielecki [и др.] Phys. Rev. B. 86 (2012) 184422.

Структурные особенности гексаферритов бария под действием внешних факторов

В. А. Турченко[1,2]*, З. Суровец[3], В. Г. Костишин[2], А. Руткаускас[1], С. В. Труханов[2,4], Д. Б. Мигас[5,6], М. Чебела[7], А.В. Труханов[2,4]

[1]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 г.Дубна, Россия*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, 119049 г. Москва, Россия*
[3]*Институт физики, Университет Марии Кюри-Склодовской, пл. Марии Кюри-Склодовской, 20-031 г. Люблин, Польша*
[4]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь*
[5]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 г. Минск, Беларусь*
[6]*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе, 31, 115409 г. Москва, Россия*
[7]*Институт ядерных наук «Винча», Белградский университет, Mike Petrovica Alasa, 12-14, 11351 г. Винча, Сербия*

* e-mail: *turchenko@jinr.ru*

Аннотация

Особенности кристаллической и магнитной структур гексаферрита бария под действием низких температур (от 40 К до 290 К) и высоких давлений (от 0,1 ГПа до 5 ГПа) иследованы методом нейтроннной дифракции. Установлено монотонное уменьшение параметров элеентарной ячейки под действием давления, определено значение модуля объемного сжатия и коэффициенты линейной сжимаемости. Установлено влияние внешнего воздействия на величину магнитного момента элементарной ячейки.

Ключевые слова: гексаферриты, дифракция нейтронная, высокие давления.

Введение

Сочетание уникальных физических свойств гексагональных ферритов бария и твердых растворов на их основе, таких как высокие значения температуры Кюри, значительные величины магнитокристаллической анизотропии и намагниченности насыщения, открыли возможность их широкого практического применения в постоянных магнитах и в устройствах магнитной записи информации. Сложная кристаллическая структура и высокая магнитная проницаемость делают их пригодными к применению для создания миниатюрных циркуляторов и фазовращателей, а высокая стабильность и низкие электромагнитные потери на высоких частотах делают данные материалы перспективными для радиопоглощающих покрытий и при разработке передовых беспроводных систем.

Улучшение функциональных свойств гексаферритов для современной микроэлектроники зависит от полного понимания их потенциала. Ранее проведенные исследования позволилили обнаружить в твердом растворе бариевого гексаферрита прямую взаимосвязь между магнитной и электрической составляющей в виде прямого магнитоэлектрического эффекта [1, 2]. Известно, что частичное замещение магнитоактивных ионов железа несоразмерными ионами приводит к эффекту, который можно назвать как «химическое давление». Данный процесс сопровождается формированием локальных структурных искажений, детальный анализ которых представлен в ряде работ [3, 4], и способен оказыть влияние на физические свойства материала. Однако, в литературе

практически отсутствует информация о влиянии высокого внешнего давления на структурные особенности гексаферритов, что является основным мотивом проведения данных исследований.

Основной целью данной работы является установление закономерностей взаимосвязи структурных особенностей и физических свойств феррита бария М-типа под действием внешних факторов (температуры и давления). Исследования проводили методом нейтронной дифракции в широком интервале температур и давлений, что позволило собрать информацию как о кристаллической, так и о магнитной структуре бариевого гексаферрита в ходе одного измерения. Данная информация необходима при разработке микроэлектронных устройств, способных функционировать в экстремальных условиях.

Экспериментальная часть

Поликристаллический образец бариевого гексаферрита М-типа был изготовлен золь-гель методом, порошок был измельчен и спрессован в таблетки. Фазовый состав был аттестован на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN (фирма PANalytical) в Co - Kα излучении при комнатной температуре. Температура Кюри гексаферрита бария была определена пондеромоторным методом по температурной зависимости удельной намагниченности во внешнем магнитном поле 0,86 Тл.

Влияние внешних факторов (температуры и внешнего давления), на поведение кристаллической и магнитной структуры $BaFe_{12}O_{19}$ исследовали на нейтронных дифрактометрах ДРВ и ДН-12 (ИБР-2, Дубна). На дифрактометре ДРВ [5] измерения проводили в интервале температур от 40 К до 290 К с разрешением $\Delta d/d \approx 0.01$. Измерения под действием высоких давлений окружающей среды (до ~5 ГПа) проводили в камере высокого давления с сапфировыми наковальнями на нейтронном дифрактометре ДН-12 [6]. Зависимости объема элементарной ячейки от давления интерполировали с помощью уравнения Берча-Мурнагана [7]:

Результаты и обсуждение

Кристаллическая и магнитная структуры $BaFe_{12}O_{19}$ были проанализированы с помощью нейтронной порошковой дифракции в интервале температур от 40 К до 290 К (см. рис. 1, a). В отличие от рентгеновской дифракции с глубиной проникновения в десятки микрометров, для нейтронов характерна высокая проникающая способность, что позволяет характеризовать образец по всей глубине как однородный с гексагональной симметрией во всем интервале температур. Как правило, кристаллическую структуру гексаферритов М-типа принято описывать в рамках центросимметричной пр. гр. $P6_3/mmc$. Однако ранее проведенные нами исследования [8] позволили наблюдать в образце наличие спонтанной поляризации, поэтому для описания кристаллической структуры мы использовали нецентросимметричную пр. гр. $P6_3mc$. Уточненные значения параметров решетки при нормальном давлении окружающей среды и различных температурах показаны на рис. 1, b. Относительно низкие значения подгоночных параметров указывают на совершенство кристаллической структуры образца и высокое качество уточнения нейтронных данных.

Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры исходного соединения $BaFe_{12}O_{19}$ изучали с помощью нейтронной дифракции. Дифракционные спектры керамического образца, измеренные при 290 К в интервале давлений от 0.1 ГПа до 5 ГПа, а также расчетные кривые и нормированная на статистическую погрешность разностная функция показаны на рис. 1, c. Вертикальными полосами обозначены расчетные положения дифракционных пиков для кристаллической (верхний ряд) и магнитной (средний ряд) структур гексаферрита бария, а также показаны положения пиков алюминиевого держателя (нижний ряд).

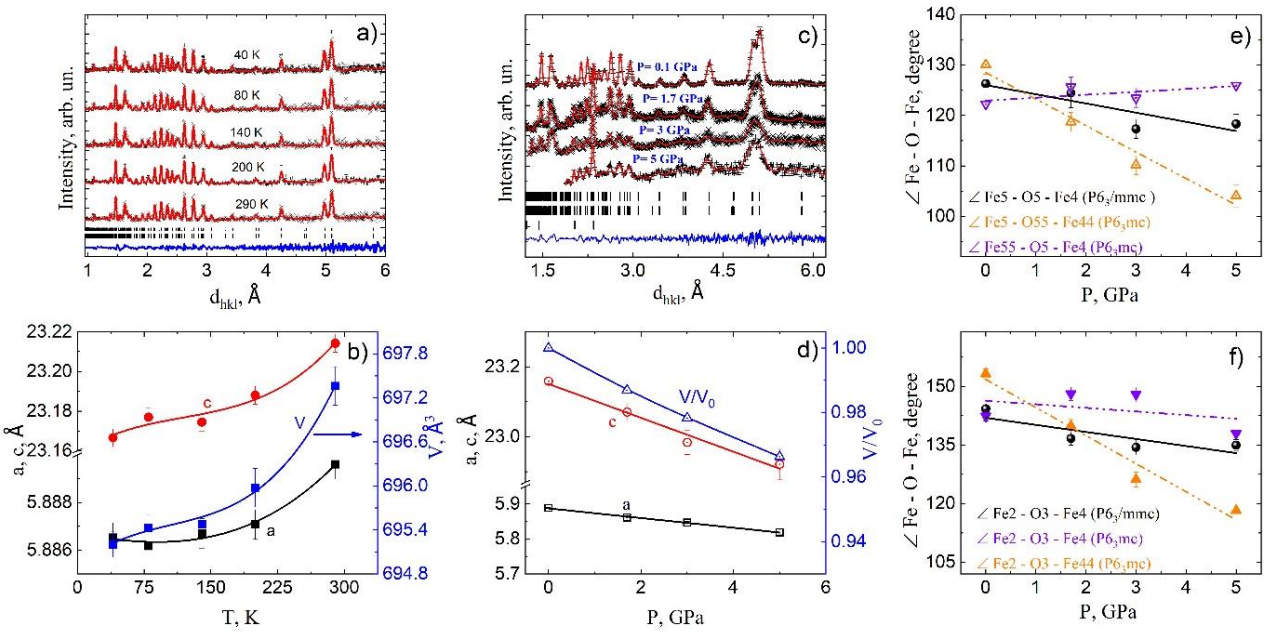


Рисунок 1. Температурные зависимости нейтронограмм (a) и параметров элементарной ячейки (b); барические зависимости нейтронограмм (c), параметров элементарной ячейки (d) и углов связей (e и f) для $BaFe_{12}O_{19}$ описываемой пр. гр. $P6_3/mmc$ и $P6_3mc$.

Во всем интервале давлений дифракционные картины соответствуют гексагональной кристаллической структуре; появление дополнительных сверхструктурных пиков не обнаружено. Уточнение нейтронограмм проводили в рамках центросимметричной пр. гр. $P6_3/mmc$ (№ 194) и нецентросимметричной пр. гр. $P6_3mc$ (№ 186).

Увеличение приложенного давления до 5 ГПа приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пиков (100), (101) и (103) примерно в 1,8 раза, тогда как (004) уменьшается до фоновых значений. Параметры элементарной ячейки монотонно уменьшаются с ростом давления окружающей среды. Зависимость объема элементарной ячейки от давления, представленная на рис. 1, d, была аппроксимирована уравнением Берча-Мурнагана [7]. Для описания уравнения состояния $BaFe_{12}O_{19}$ использовалась линейная зависимость, соответствующая уравнению Берча-Мурнагана для твердых тел с низкой сжимаемостью. Рассчитанные значения B_0 и B_p' для гексаферрита бария из уравнения состояния составляют ~123.8 ГПа и 4.1 соответственно. Следует отметить, что данные значения B_0 и B_p' были определены в интервале давлений от 0.1 ГПа до 5 ГПа, в предположении, что гексагональный тип кристаллической структуры не меняется. Описание кристаллической структуры в рамках как центросимметричной SG $P6_3/mmc$, так и нецентросимметричной SG $P6_3mc$ не оказывает существенного влияния на величину объемного модуля.

Коэффициенты линейной сжимаемости параметров гексагональной элементарной ячейки при комнатной температуре определены из экспериментальных данных с использованием формулы (2), их значения составляют k_a= 0,0024 $ГПа^{-1}$ и k_c= 0,0027 $ГПа^{-1}$. Повышение давления окружающей среды до 5 ГПа уменьшает объем элементарной ячейки $BaFe_{12}O_{19}$ на ~3,3%, что в свою очередь влияет на длину связи и величину углов Fe-O-Fe, а следовательно, и на величину обменного взаимодействия между ионами различных подрешеток.

В случае центросимметричной структуры (SG P63/mmc) характерно монотонное уменьшение углов ∠ Fe5 – O5 – Fe4, ∠ Fe2 – O3 – Fe4 и ∠ Fe3 – O4 – Fe5, значения которых изменяются от 126,3° до 118,3° (см. рис. 1, e), от 144,3° до 134,9° (см. рис. 1, f) и от 118,5° до 109,1° соответственно. Для нецентросимметричной структуры (SG P63mc) наблюдается небольшое увеличение углов ∠ Fe55 – O5 – Fe4 со 122,2° до 125,9°, ∠ Fe33 – O44 – Fe5 со 117,4°

до 136,7°, ∠ Fe1 – O4 – Fe55 со 96,4° до 118,7° и более существенное уменьшение углов ∠ Fe5 – O55 – Fe44 со 130,1° до 104,8°, ∠ Fe2 – O3 – Fe44 со 153,2° до 118,2°, ∠ Fe3 – O4 – Fe55 со 117,6° до 95° и ∠ Fe1 – O44 – Fe5 со 99,3° до 75,1° с увеличением прикладываемого давления. Анализ экспериментальных данных указывает, на увеличение искажения кислородных полиэдров и, как следствие, уменьшение величины валентных углов ∠Fe – O – Fe различных подрешеток железа под действием внешнего давления является причиной ослабления обменного взаимодействия в ферримагнитной структуре бариевого гексаферрита, в результате чего величина суммарного магнитного момента элементарной ячейки уменьшаются с 15,9 до 13,8 $\mu_Б$/ф.ед.

Заключение

Проведено комплексное исследование особенностей кристаллической и магнитной структур гексаферрита бария под действием внешних факторов (температуры и давления). Во всем интервале давлений дифракционные картины соответствуют гексагональной кристаллической структуре, т.е. появление дополнительных сверхструктурных пиков не обнаружено. Параметры элементарной ячейки монотонно уменьшаются с ростом давления окружающей среды. Модуль объемной упругости керамического образца $BaFe_{12}O_{19}$, определенный по нейтронным дифрактограммам в интервале давлений от 0,1 ГПа до 5 ГПа, составляет ~123,8 ГПа, что сопоставимо со значениями 172,9 ГПа ($P6_3/mmc$) и 171,3 Га ($P6_3mc$) для нецентросимметричного типа элементарной ячейки, определенными *ab initio* методом. Определенные из эксперимента коэффициенты линейной сжимаемости параметров гексагональной элементарной ячейки составляют k_a= 0,0024 $ГПа^{-1}$ и k_c= 0,0027 $ГПа^{-1}$ при комнатной температуре. Суммарный магнитный момент уменьшается с увеличением прикладываемого давления. Подобное поведение является следствием ослабления обменного взаимодействия в ферримагнитной структуре за счет более существенного искажения (уменьшения) величины углов связей ∠ Fe – O – Fe различных подрешеток железа.

Благодарность (финансирование)

Авторы выражают благодарность Д.Линнику (ДонФТИ) за помощь в приготовлении образцов.

Список использованных источников:

[1] Y. Tokunaga [и др.] Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 257201.
[2] X. Li [и др.] Journal of Alloys and Compounds 858 (2021) 157722.
[3] V. A. Turchenko [и др.] J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techn. 13 (2019) 69.
[4] A.V. Trukhanov [и др.] Journal of Alloys and Compounds 886 (2021) 161249.
[5] A. M. Balagurov [и др.] J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. Neutr. Techniq. 10 (2016) 467.
[6] D.P. Kozlenko [и др.] Crystallography Reports 66 (2021) 303.
[7] F. J. Birch [и др.] J. Geophys. Res. 91 (1986) 4949.
[8] V. Turchenko [и др.] Journal of Alloys and Compounds 931 (2023) 167433.



Государственное научно-
производственное объединение
«Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»

State Scientific and Production
Association «Scientific-Practical
Materials Research Centre of the
National Academy of Sciences of Belarus»

Республика Беларусь, 220072, г. Минск,
ул. Петруся Бровки, д. 19
e-mail: priemnaya@physics.by

Republic of Belarus, 220072, Minsk,
Petrus Brovka str., 19
e-mail: priemnaya@physics.by