

## 16 - Материаловедение. Физика кристаллов. Наноматериалы и композиты

Анофриев Виталий Александрович, магистрант 1 года обучения  
Тверь, Тверской государственный университет, физико-технический  
**Адаптация метода триангуляции для анализа результатов моделирования эпитаксиального роста наноразмерных пленок**

Сдобняков Николай Юрьевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [deyn1995@mail.ru](mailto:deyn1995@mail.ru) стр. 119

Бабенко Алёна Алексеевна, магистрант 2 года обучения  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**Поглощение и излучение СВЧ энергии твердым раствором  $0,8\text{BiFeO}_3 - 0,2\text{LaMnO}_3$**

Сидоренко Евгений Никифорович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [aa.babenko@mail.com](mailto:aa.babenko@mail.com) стр. 120

Бабенко Алина Алексеевна, 4 курс  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**Твердые растворы  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1 - 0.5$ ) и их структурные особенности**

Рудская Анжела Григорьевна, к.ф.-м.н.  
e-mail: [alinab0004@gmail.com](mailto:alinab0004@gmail.com) стр. 121

Вебер Светлана Сергеевна, аспирант 4 года обучения  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**Структурные фазовые переходы твердых растворов на основе манганита иттрия-лантана в широком диапазоне концентраций**

Рудская Анжела Григорьевна, д.ф.-м.н.  
e-mail: [79281988393@yandex.ru](mailto:79281988393@yandex.ru) стр. 122

Галатова Анастасия Олеговна, аспирант 1 года обучения  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**Исследование гомогенности многокомпонентных материалов методом микро-РСФА**

Рудская Анжела Григорьевна, д.ф.-м.н.  
e-mail: [anastasia.galatova@mail.ru](mailto:anastasia.galatova@mail.ru) стр. 124

Денисова Алиса Олеговна, магистрант 1 года обучения  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**О наборе гидростатических параметров нового бессвинцового пьезоактивного композита со связностью 1-0-3**

Тополов Виталий Юрьевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [alifived193@mail.ru](mailto:alifived193@mail.ru) стр. 126

Кузив Иван Владимирович, аспирант 2 года обучения  
Архангельск, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, высшая школа естественных наук и технологии  
**Определение дефектов в алмазных пластинах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии**

e-mail: [i-kuziv@yandex.ru](mailto:i-kuziv@yandex.ru) стр. 127

Лунев Никита Александрович, магистрант 1 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, физический  
**Кристаллизация тонких пленок нестехиометрического оксида кремния, индуцированная золотом**

Замчий Александр Олегович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [nanochirik9@gmail.com](mailto:nanochirik9@gmail.com) стр. 128

Лупицкая Юлия Александровна, доцент  
Челябинск, Челябинский государственный университет, физический  
**Гетерогенные твердые электролиты с развитой межфазной границей на основе полисульфатных кислот**

e-mail: [lupitskaya@gmail.com](mailto:lupitskaya@gmail.com) стр. 130

Макинян Норайр Валерикович, 4 курс  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**Исследование температурных режимов получения тонких плёнок сульфоиодида сурьмы методом квазизамкнутого объема**  
Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [norair.makinyan@yandex.ru](mailto:norair.makinyan@yandex.ru) стр. 131

Митюшкин Евгений Олегович, 3 курс  
Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики  
**Синтез наночастиц YVO<sub>4</sub>, допированных ионами Yb и Er**  
Леонтьев Андрей Владимирович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [m1tyushck1n@yandex.ru](mailto:m1tyushck1n@yandex.ru) стр. 132

Недоедкова Ольга Вадимона, магистрант 2 года обучения  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**Особенности электронной структуры полианилина и композитов ПАНИ/Me (Cu, Zr): исследования методами рентгеновской и УФ-видимой спектроскопии**  
Яловега Галина Эдуардовна, д.ф.-м.н.  
e-mail: [nedoedkova@sfedu.ru](mailto:nedoedkova@sfedu.ru) стр. 133

Рудский Даниил Игоревич, аспирант 2 года обучения  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический  
**Влияние нестехиометрии на структуру манганита лантана**  
Вербенко Илья Александрович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [rudskiy@sfedu.ru](mailto:rudskiy@sfedu.ru) стр. 134

Сабанова Любовь Александровна, магистрант 1 года обучения  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, Институт математики и информационных технологий  
**Нанокompозитные тонкие плёнки PbS-ZnS**  
Закирова Раушания Мазитовна, к.ф.-м.н.  
e-mail: [luba1998sa@gmail.com](mailto:luba1998sa@gmail.com) стр. 135

Сабанова Любовь Александровна, магистрант 1 года обучения  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, Институт математики и информационных технологий  
**Оптические свойства многослойных плёнок CdS-PbS**  
Закирова Раушания Мазитовна, к.ф.-м.н.  
e-mail: [luba1998sa@gmail.com](mailto:luba1998sa@gmail.com) стр. 136

Савина Ксения Геннадьевна, магистрант 1 года обучения  
Тверь, Тверской государственный университет, физико-технический  
**Сравнительное исследование закономерностей избирательной коррозии бинарных наночастиц**  
Сдобняков Николай Юрьевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [kсениya.savina.g@yandex.ru](mailto:kсениya.savina.g@yandex.ru) стр. 137

Смовж Дмитрий Владимирович, зав. лаб.  
Новосибирск, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, физический  
**Механизмы роста графенового слоя при термическом газофазном осаждении на меди**  
e-mail: [dsmovzh@gmail.com](mailto:dsmovzh@gmail.com) стр. 138

Яникаева Полина Эрнстовна, магистрант 2 года обучения  
Нефтекамск, Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, машиностроительный  
**Исследование физико-механических характеристик поверхностных слоев чугунов СЧ-20, ВЧ-40**  
Шушков Андрей Александрович, к.т.н.  
e-mail: [yanikaeva.polia@yandex.ru](mailto:yanikaeva.polia@yandex.ru) стр. 139

## Адаптация метода триангуляции для анализа результатов моделирования эпитаксиального роста наноразмерных пленок

**Анофриев Виталий Александрович**  
**Иванов Дмитрий Викторович**  
Тверской государственный университет  
Сдобняков Николай Юрьевич, к.ф.-м.н.  
[deyn1995@mail.ru](mailto:deyn1995@mail.ru)

В настоящее время активно развиваются методики исследования поверхности наноразмерных пленок для установления закономерностей и механизмов формирования нанорельефа поверхностей [1, 2] с заданными параметрами шероховатости, включая фрактальную размерность. Методы компьютерного моделирования могут имитировать известные технологии, в частности технологию эпитаксиального роста [3] с целью прогнозирования создания поверхности с определенными высотными характеристиками, а также фрактальной размерности. Существующие ПО для анализа изображений, полученных как например с помощью сканирующего зондового микроскопа, так и в результате компьютерного эксперимента не имеют возможности редактирования модулей кода или их пользовательский интерфейс не всегда позволяет в полной мере регулировать входные параметры, используемые для анализа изображений на наличие фрактальных структур и соответственно определения фрактальной размерности. В данной работе мы проводим дальнейшую адаптацию данного ПО [3] с использованием метода триангуляции для анализа результатов компьютерного эксперимента конфигураций пленочных структур на примере пленки платины на поверхности родия (см. рис. 1). Отметим, что, как правило, в качестве потенциала взаимодействия для моделирования эпитаксиального роста выбирается потенциал сильной связи [4], который хорошо апробирован для металлических наночастиц [5].

В данной работе рассматриваются особенности апробации алгоритма триангуляции для подсчета фрактальной размерности. Для реализации расчетной схемы нами использовался метод поиска площади треугольной призмы. Данный метод позволяет производить расчёт фрактальной размерности как изображений усреднённого цвета, так и цветных изображений. Последовательность действий используемых при подсчёте методом триангуляции очень имеет схожие черты с алгоритмом подсчёта кубов [3, 4], но в этом случае оценивается итоговое отношение площадей полученных при построениях к количеству треугольников покрывающих изображение.

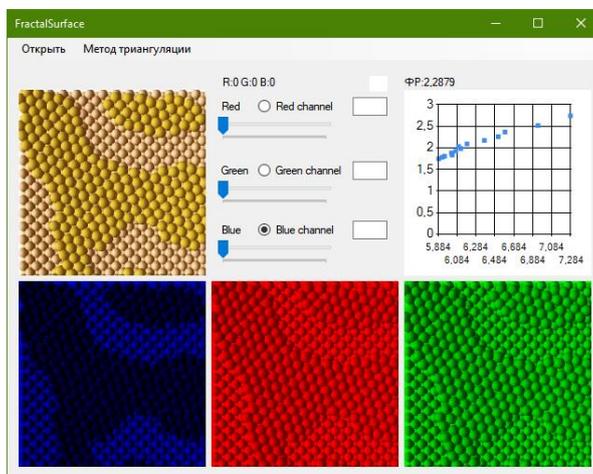


рис.1. Модуль триангуляции для анализа результатов моделирования эпитаксиального роста наноразмерных пленок платины поверхности родия.

### Список публикаций:

- [1] Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. Тверь: ТвГУ, 2019. 168 с.
- [2] Иванов Д.В., Васильев С.А., Сдобняков Н.Ю. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 424.
- [3] Иванов Д.В., Антонов А.С., Семенова Е.М., Иванова А.И., Анофриев В.А., Сдобняков Н.Ю. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 156.
- [4] Свидетельство № 2021618928 Российская Федерация. FractalSurface: программа для анализа поверхности на наноуровне / Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, В.А. Кошелев, А.С. Антонов, Д.В. Иванов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 20216180353; заявл. 27.05.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 02.06.2021. – 1 с.
- [4] Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22.
- [5] Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. Тверь: ТвГУ, 2021. 168 с.

## Поглощение и излучение СВЧ энергии твердым раствором

$0,8\text{BiFeO}_3 - 0,2\text{LaMnO}_3$

*Бабенко Алена Алексеевна*

*Южный федеральный университет*

*Сидоренко Евгений Никифорович, к.ф.-м.н.*

*[aa.babenko@mail.ru](mailto:aa.babenko@mail.ru)*

В последние годы твердые растворы на основе мультиферритов широко исследуются, благодаря сочетанию различных фундаментальных физических свойств. Они перспективны для разработки различных устройств электронной техники нового поколения [1]. Получение и изучение твердых растворов, состоящих из классического мультиферрита  $\text{BiFeO}_3$  и феррита  $\text{LaMnO}_3$  представляют большой интерес из-за наличия в них разнообразных структурных и магнитных фазовых переходов [2].

В диапазоне частот (3,2 -12) ГГц нами исследованы излучающие и поглощающие свойства ряда твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaMnO}_3$  с  $x=0,10-0,9$ . Радиопоглощающие материалы в настоящее время применяются в различных областях гражданской, военной и космической техники. Уже разработано большое количество разнообразных типов радиопоглощающих материалов. Но мультиферриты считают наиболее перспективными радиопоглощающими материалами из-за наличия в них повышенных магнитодиэлектрических потерь и высоких значений диэлектрической проницаемости.

Для получения спектров поглощения и излучения электромагнитной СВЧ энергии применялась та же методика, что и в более ранних работах [3,4]. Были использованы три сменных генератора, измеритель КСВН и ослабления, а также симметричная микрополосковая линия. Измеряемые образцы имели форму таблетки диаметром 1 см и высотой 1,5-2 мм. Из спектров поглощения энергии различных составов наибольший интерес представляют спектры твердого раствора  $0,8\text{BiFeO}_3 - 0,2\text{LaMnO}_3$  (рисунок 1).

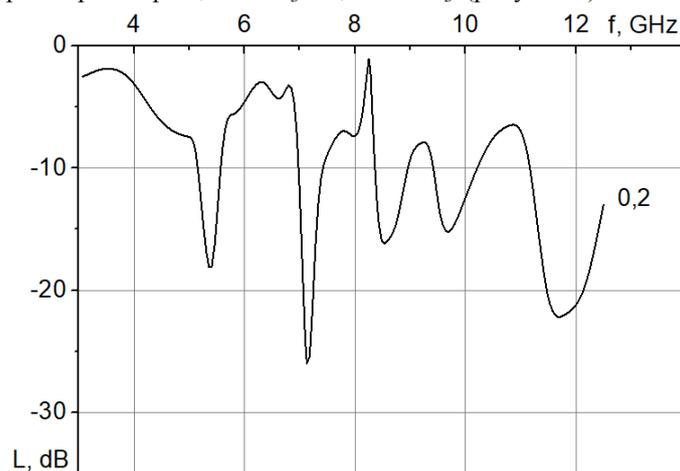


рис.1. Типичный спектр поглощения электромагнитной энергии твердого раствора  $0,8\text{BiFeO}_3 - 0,2\text{LaMnO}_3$  при комнатной температуре.

Спектр интересен из-за наличия в нем на разных частотах больших (до -26 дБ) острых максимумов резонансного характера. Они свидетельствуют о наличии в этом твердом растворе с тетрагональной фазой лабильной доменной структуры. Различные группы подвижных элементов доменной структуры, попадая в переменное электромагнитное поле, совершают вынужденные колебания. В зависимости от степени связи (или эффективной массы) этих элементов резонансные процессы проявляются на различных частотах. В данном спектре резонансные частоты равны 5,3, 7,1, 8,4, 9,6 и 11,6 ГГц. При этом часть энергии электромагнитного поля поглощается и превращается в джоулево тепло. В качестве осцилляторов могут быть доменные стенки механических двойников, имеющихся в большом количестве в доменной структуре сегнетоэлектриков [4].

Кроме того, известно, что во всех керамических и поликристаллических сегнетоэлектриках в области СВЧ частот наблюдается явление диэлектрической дисперсии. Считали, что она вызвана релаксационными процессами. Полученные нами спектры показывают, что свой вклад в диэлектрическую дисперсию вносят не только релаксационные, но и резонансные механизмы.

Часть энергии электромагнитного поля поглощается исследуемым образцом, а часть излучается. Нами получены спектры интегрального излучения напряженности электрического  $E^*$  и индукции магнитного  $B^*$  поля, полученные при комнатной температуре на различных высотах от поверхности исследуемого образца. Для изучения поля были использованы штыревая и петлевая антенны.

Полученные спектры излучения представлены на рисунке 2. На графике  $E^*$  и  $B^*$  - это относительные величины.

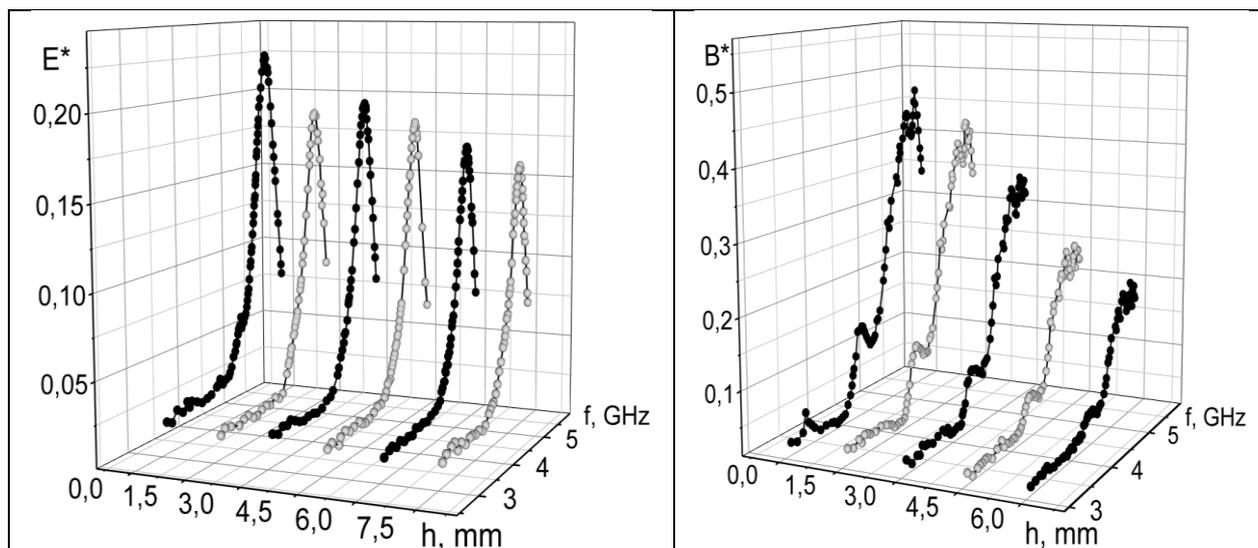


рис.2. Спектры интегрального излучения напряженности электрического  $E^*$  и индукции магнитного  $B^*$  поля на различной высоте от поверхности образца твердого раствора  $0,8\text{BiFeO}_3 - 0,2\text{LaMnO}_3$

В спектрах наблюдается один ярко выраженный максимум на частоте  $\sim 5$  ГГц. Он указывает на то, что используемая система в составе микрополосковой линии с исследуемым образцом цилиндрической формы может выполнять функции узкополосной излучающей антенны. Размеры, форма и СВЧ диэлектрическая проницаемость образца твердого раствора  $0,8\text{BiFeO}_3 - 0,1\text{LaMnO}_3$ , который играет роль цилиндрического диэлектрического резонатора, определяют частоту излучения.

Таким образом, исследуемый твердый раствор со специфическим спектром поглощения энергии может быть перспективным для создания узкополосных заграждающих СВЧ фильтров.

Список публикаций:

- [1] Мультиферроики: получение, свойства, применение. Материалы международной научно-практической конференции под ред. Рубаника В.В. 2019. Витебск, 1–117 с.  
 [2] Rudskaya A.G., Kubrin S.P., Shevchuk A.V., Teslenko N.M., Kabirov Yu.V., Nazarenko A.V., Novikovskiy N.M., Kupriyanov M.F., Rudsky D.I., Kofanova N.B. and Pavlenko A.V. Monograph, *Advanced Materials, Springer Proceedings in Physics*. – 2018. – Vol. 207. – P. 181-193.  
 [3] Sidorenko E.N., Privalov E.E., Demchenko A.A., Kabirov Yu.M., Chebanova E.M., Nathan I.I. // *Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves (RSEMW)* 2019. P.464 – 467 <https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/9493854/proceeding>  
 [4] Sidorenko E.N., Chan Thi Beat Ngoc, Prikhodko G.I., Natkhin I.I., Shloma A.V., Kharchenko D.G. // *Journal of Advanced Dielectrics* Vol. 10, No. 01n02, 2060020 (2020)

## Твердые растворы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x = 0.1 - 0.5$ ) и их структурные особенности

**Бабенко Алина Алексеевна**

*Краснякова Ирина Олеговна, Рудский Даниил Игоревич*

*Южный федеральный университет*

*Рудская Анжела Григорьевна, д.ф.-м.н.*

[alinab0004@gmail.com](mailto:alinab0004@gmail.com)

К ферриту висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) приковано повышенное внимание как к потенциальному бессвинцовому сегнето-пьезоэлектрическому материалу. BFO относится к структурному типу перовскита с полярным искажением кубической ячейки вдоль направления  $[111]$  ниже  $T = 850$  °С и при комнатной температуре характеризуется ромбоэдрической  $R3c$  пространственной группой симметрии. На ячейку приходится шесть формульных единиц  $\text{ABO}_3$ . Параметры ячейки гексагональной установке  $a_H = 5.588$ ,  $c_H = 13.867$  Å [1, 2].

Создание и исследование твердых растворов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  представляет интерес и является актуальным, так как в зависимости от концентрации второго компонента  $\text{BiCoO}_3$  в твердых растворах можно ожидать

образование разных фаз, концентрационным переходам между которыми могут соответствовать резкие изменения физических свойств.

Образцы  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  приготовлены методом твердофазного синтеза из предварительно отожженных в течении 4-х часов при температурах  $T_1 = 850$  и  $T_2 = 920$  °С, соответственно, соединений  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{BiCoO}_3$ . Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа проведено исследование структуры и фазового состава полученных образцов при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометрах ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\theta - 2\theta$ ). Регистрация дифракционных профилей проводилась в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град и временем набора импульсов в каждой точке  $\tau = 2$  с. Обработка рентгенограмм осуществлялась методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерной программы PowderCell, версии 2.3, 2.4 и структурных баз данных PDWin 3.0 и Inorganic Crystal Structure Database.

Выявлено, что при увеличении концентрации второго компонента  $\text{BiCoO}_3$  наблюдается следующая последовательность фаз: ромбоэдрическая фаза  $R3c$  наблюдается в интервале концентраций  $0 < x < 0.20$ , соответствующая  $\text{BiFeO}_3$ , в интервале концентраций  $0.30 < x < 0.40$  обнаружена моноклинная фаза с пространственной группой симметрии  $Cm$  и тетрагональная фаза  $P4mm$  – в интервале концентраций  $0.50 < x < 0.70$ , соответствующая  $\text{BiCoO}_3$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032) , (БА30110/20-3-07ИФ).

Список публикаций:

[1] Назаренко А.В., Разумная А.Г., Куприянов М.Ф., Кабилов Ю.В., Рудская А.Г., Тесленко П.Ю., Кофанова Н.Б. // ФТТ. 2011. Т. 53(8). С. 1523-1525.

[2] Tripathy S.N., Mishra K.K., Sen S., Mishra B.G., Pradhan D.K., Palai R., Pradhan D.K. // J. of Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 144104.

## Структурные фазовые переходы твердых растворов на основе манганита иттрия-лантана в широком диапазоне концентраций

*Вебер Светлана Сергеевна*

*Рудский Даниил Игоревич*

*Южный федеральный университет*

*Рудская Анжела Григорьевна, д.ф.-м.н.*

*[kozarenkosveta@yandex.ru](mailto:kozarenkosveta@yandex.ru)*

В работе изучена система  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  в интервале концентраций  $0.1 \leq x \leq 0.9$ . Особенностью этих твердых растворов является то, что с повышением концентрации ионов La в системе  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  наблюдается реконструктивный переход от структуры гексагонального типа, характерной для  $\text{YMnO}_3$ , в перовскитовую ромбоэдрическую структуру, характерную для  $\text{LaMnO}_3$ , при комнатной температуре.

Из литературы известно, что варьирование термодинамических условий приготовления чистого  $\text{YMnO}_3$  приводит к образованию гексагональной структуры – при обычном твердофазном синтезе, и к образованию перовскитовой орторомбической структуры – при синтезе под давлением. Представляет интерес изучение и сравнение такой реконструкции в чистом  $\text{YMnO}_3$  с реконструкцией при замещении ионов Y на ионы La. При этом, небольшие концентрации вторых компонентов (до 10–15 мол.%) могут привести к понижению температуры синтеза на 200–300 °С. Замещение же большими концентрациями вторых компонентов в разных системах приводят к резким изменениям структурных и физических свойств.

Составы твердых растворов  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  с  $0.1 \leq x \leq 0.9$  и шагом  $\Delta x = 0.1$  приготавливались методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Синтезировались две партии образцов. Первая партия – с использованием двухступенчатого синтеза при температурах  $T_1 = 1000$  °С (3 час.) и  $T_2 = 1100$  °С (3 час.) , вторая партия – при  $T_3 = 1150$  °С в течение 3 часов. Все образцы изучались при комнатной температуре методами РСА и РФА на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni фильтр, метод пошагового сканирования  $\theta - 2\theta$ ).

После обжига при  $T=1000$  °С гексагональная низкотемпературная фаза  $H_{LT}$  переходит в гексагональную высокотемпературную фазу  $H_{HT}$  (рис.1).

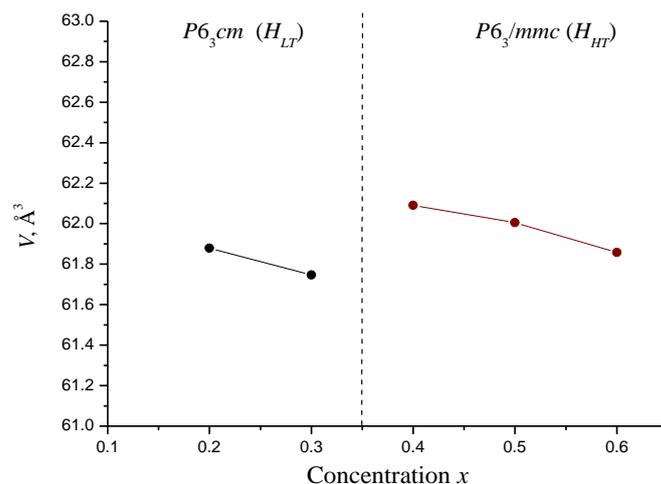


рис. 1. Переход гексагональной низкотемпературной фазы  $H_{LT}$  в гексагональную высокотемпературную фазу  $H_{HT}$

Такому переходу соответствует скачкообразное увеличение объемов  $H_{HT}$  и соответствующие изменения параметров гексагональных ячеек (рис. 2). Уплотнению низкотемпературной фазы  $H_{LT}$  соответствует незначительное уменьшение параметров  $a_H$  ( $\Delta a_H = 0.001 \text{ \AA}$ ) и  $c_H$  ( $\Delta c_H = 0.02 \text{ \AA}$ ). Монотонное уменьшение объемов ячеек высокотемпературной гексагональной фазы  $H_{HT}$  сопровождается незначительным уменьшением параметра  $a_H$  и увеличением  $c_H$  при концентрации  $x = 0.5$ .

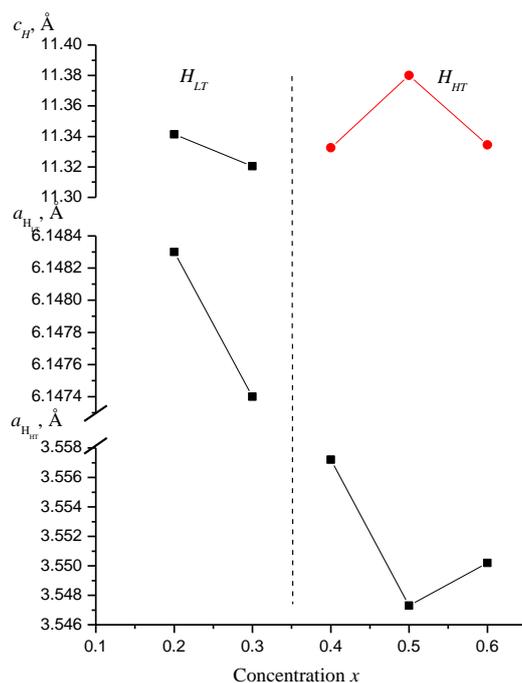


рис. 2. Изменения параметров гексагональных ячеек

После обжига при более высоких температурах данные составы характеризуются увеличением объемов перовскитовых подъячеек, что может соответствовать увеличению беспорядка в размещении Y и La.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032), (БА30110/20-3-07ИФ).

## Исследование гомогенности многокомпонентных материалов методом микро-РСФА

*Галатова Анастасия Олеговна*  
Южный федеральный университет  
Рудская Анжела Григорьевна  
[anastasia.galatova@mail.ru](mailto:anastasia.galatova@mail.ru)

В качестве образцов были использованы: трехкомпонентная система  $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$  с  $x=0.075; 0.1$  (NN-KN-CN); четырехкомпонентная система  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$  с  $x = 0.0 \div 1.0$ ;  $\Delta x=0.2$  (NN-KN-CN-PZ-PT); пятикомпонентная система  $(1-x)((\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3) - x\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$  с  $x=0.05, 0.075$  (NN-KN-CN-PZ-PT) и шестикомпонентная система  $(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{1-2a}\text{Cd}_{1-z}\text{Pb}_z(\text{Nb}_{1-z}\text{Ti}_{z/2}\text{Zr}_{z/2})\text{O}_3$   $y = 0.05, a = 0.025, x = 0.475, z = 0.25$  и  $y = 0.10, a = 0.050, x = 0.425, z = 0.15$  (NN-KN-CN). Все исследованные образцы были получены твердофазным синтезом в две стадии и спеченные с помощью обычной керамической технологии без извне приложенного давления. Были использованы следующие технологические регламенты: PZ-PT-CN –  $T_{\text{синт.1}} = 1170 \text{ K}, \tau_{\text{синт.1}} = 4 \text{ ч.}, T_{\text{синт.2}} = 1220 \text{ K}, \tau_{\text{синт.2}} = 10 \text{ ч.}, T_{\text{спек.}} = 1490 \text{ K}$ ; NN-KN-CN –  $T_{\text{синт.1}} = 1220 \text{ K}, \tau = 5 \text{ ч.}, T_{\text{синт.2}} = 1240 \text{ K}, \tau = 10 \text{ ч.}; T_{\text{спек.}} = (1420 \div 1430) \text{ K}$  в зависимости от состава; NN-KN-CN-PZ-PT –  $T_{\text{синт.1}} = 1220 \text{ K}, \tau_{\text{синт.1}} = 4 \text{ ч.}, T_{\text{синт.2}} = 1250 \text{ K}, \tau_{\text{синт.2}} = 4 \text{ ч.}, T_{\text{спек.}} = 1490 \text{ K}$ ; NN-KN-LN-CN-PZ-PT –  $T_{\text{синт.1}} = 1220 \text{ K}, \tau_{\text{синт.1}} = 4 \text{ ч.}, T_{\text{синт.2}} = 1240 \text{ K}, \tau_{\text{синт.2}} = 4 \text{ ч.}, T_{\text{спек.}} = 1420 \text{ K}$ .

Микро-РСФА был использован для исследования степени гомогенности химического состава образцов сегнетокерамических материалов. Рентгеноспектральный элементный анализ проведен на рентгеновском микрофлуоресцентном спектрометре M4 TORNADO (Bruker).

В работе выполнено экспериментальное исследование группы гетерогенных многокомпонентных образцов. С помощью математической статистики исследована степень гетерогенности химического состава элементов, входящих в состав исследуемых многокомпонентных систем. Также получены данные распределения химических элементов на поверхности. Рекомендовано проведение рентгенофазового анализа для данных образцов для сопоставления с результатами, полученными в рамках данного микро-РСФА метода.

Методами «AutoPoint» и «Acea» (картирования) были исследованы 8 образцов керамики. В колонках таблицы (таблица 1) показаны химические элементы, распределение которых исследовано на поверхности керамических образцов. Использование микро-РСФА и методов математической статистики позволили определить степень гомогенности (гетерогенности) распределения химических элементов на поверхности керамических образцов. Ниже приведены данные, иллюстрирующие полученные результаты, которые позволяют условно разделить все 4 образцов керамики на 2 группы по степени химической гомогенности и особенностям распределения входящих в них компонентов.

Таблица 1. Перечень химических элементов исследованных образцов.

KP2	KP3	P209	P227
K	K	Na	Na
Ti	Ti	K	K
Zr	Zr	Nb	Nb
Nb	Nb	Cd	Cd
Pb	Pb	-	Pb

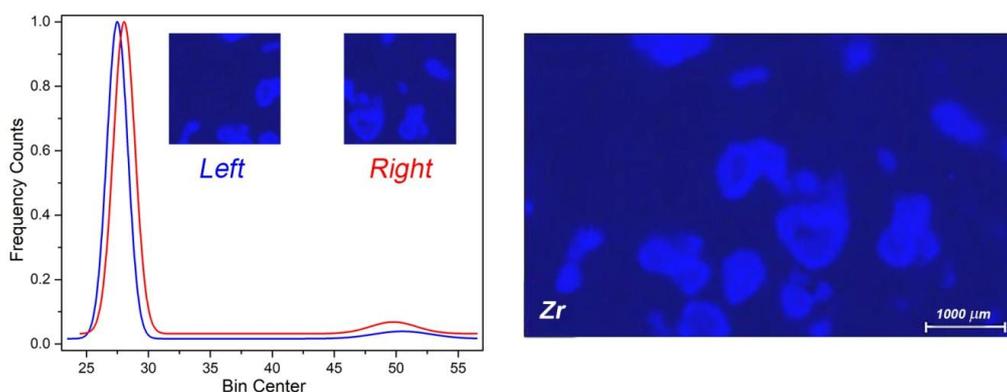


рис. 1. Образец KP2, картирование распределения циркония

Таблица 2. Характеристики образца KP2

Zr	$\sigma$	$F_{\text{расч.}}$	$\bar{x}$	$t_{\text{расч.}}$	$t\sigma/\bar{x} \cdot 100\%$	R	Итог
Left	1.599	1.62	19.14	0.76	17.5	0.888	heterogenic
Right	2.034		17.18		24.9		

В этой группе образцов видны «пятна» – участки неоднородности в распределении концентрации химических элементов. Несмотря на выполнение критериев Фишера и Стьюдента, имеет место большая величина погрешности истинного значения концентрации ( $t\sigma/\bar{x} \cdot 100\%$ ), а также сравнительно низкое значение коэффициента корреляции ( $\sim 0.888$ ). Таким образом, был сделан вывод, что в керамических материалах KP2, KP3 обнаружена химическая гетерогенность. Это подтверждается анализом распределения атомов других химических элементов, входящих в эти образцы.

Ко второй группе относятся образцы P209 и P227. На рисунке 2 и в таблице 3 представлены результаты картирования натрия в образце P227.

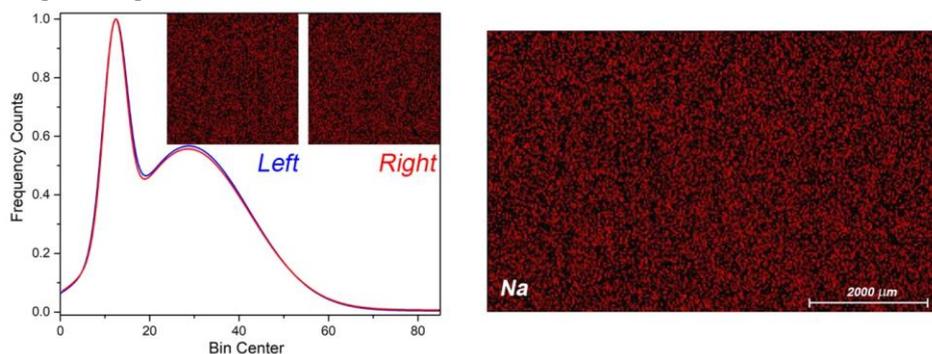


рис. 2. Образец P227, картирование распределения натрия

Таблица 3. Характеристики образца P227

Na	$\sigma$	$F_{\text{расч.}}$	$\bar{x}$	$t_{\text{расч.}}$	$t\sigma/\bar{x} \cdot 100\%$	R	Итог
Left	0.115	1.25	5.96	0.11	4.0	0.998	Heterophasic homogeneous
Right	0.128		5.94		4.5		

«Двугорбая» структура распределения концентрации натрия хорошо воспроизводится обеими половинками исследованной области. Близость кривых хорошо подтверждается довольно высоким значением коэффициента корреляции (0.998). Для этой пары образцов выполняется критерий Стьюдента, т. е. средние значения концентраций двух выборок незначимо различны. На выбранном уровне доверительной вероятности выполняется критерий Фишера, т. е. величины дисперсий имеют незначимые отличия. Сравнительно большая величина  $t\sigma/\bar{x} \cdot 100$  лежит в пределах 5 %, который в данной работе мы полагали приемлемым. Эту пару образцов можно отнести к «гетерофазно-однородным», у которых обе половины имеют идентичные структуры частотного распределения. Однако, двугорбая структура позволяет предположить, что в образцах P209 и P227 существование двух фаз, которые содержат различные концентрации натрия. Представляется полезным для этих образцов проведение рентгенофазового анализа для сопоставления с результатами, полученными в рамках данного микро-РСФА метода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032) , (БА30110/20-3-07ИФ).

Список публикаций:

- [1] L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, A.G. Abubakarov, T.V. Krasnyakova, Binary, Ternary and Four-Component Systems Based on Sodium Niobate: Phase Diagrams of States, the Role of the Number of Components and Defectiveness in the Formation of the Properties, Springer Proceedings in Physics. V. 207 (2018) 3-23.
- [2] Данцигер А. Я., Разумовская О. Н., Резниченко Л. А. и др. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. - Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2001, 2002. Т. 1, 2. - 800 с.
- [3] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Изд-во РГУ, 1983. –156 с.
- [4] L. A. Reznichenko, L. A. Shilkina, O. N. Razumovskaya, S. I. Dudkina, E. S. Gagarina, A. V. Borodin Dielectric and Piezoelectric Properties of NaNbO<sub>3</sub>-Based Solid Solutions // Inorganic Materials. 2003, V.39, №2. pp.139-151. <https://doi.org/10.1023/A:1022194512814>.
- [5] Andryushina, I.N., Reznichenko, L.A., Shilkina, L.A., Andryushin, K.P., Dudkina, S.I. The PZT system (PbTixZr1-xO<sub>3</sub>, 0≤x≤1.0): The real phase diagram of solid solutions (room temperature) (Part 2) // Ceramics International 39 (2013), 1285–1292.
- [6] O. Babushkin, T. Lindbäck, J.-C. Luc, J.-Y. M. Leblais, Reaction sequence in the formation of perovskite Pb(ZrO<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Nb<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution: Dynamic heat-treatment, Journal of the European Ceramic Society. 18 (1998), 137-144.

## О наборе гидростатических параметров нового бессвинцового пьезоактивного композита со связностью 1–0–3

Денисова Алиса Олеговна  
Южный федеральный университет  
Тополов Виталий Юрьевич, д.ф.-м.н.  
[alifived193@mail.ru](mailto:alifived193@mail.ru)

Бессвинцовые пьезоактивные композиты типа 1–3 на основе полидоменных (domain-engineered) сегнетоэлектрических кристаллов [1] представляют интерес вследствие высокой пьезоэлектрической чувствительности и анизотропии, а также больших значений ряда других параметров. Гидростатические параметры данных композитов демонстрируют многочисленные примеры немонотонного концентрационного поведения, что важно учитывать при выборе компонентов и при последующих применениях. Цель настоящего исследования – анализ гидростатических параметров бессвинцового композита со связностью 1–0–3, матрица которого представляет собой 0–3-композит с определенными микрогеометрическими характеристиками. Главный компонент композита – поляризованный вдоль [001] полидоменный кристалл  $[\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}](\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3:\text{Mn}$  (KNNTL-Mn) со структурой типа перовскита, где  $x = 0,06$ ,  $y = 0,1 \dots 0,3$ ,  $z = 0,07 \dots 0,17$ , и допирование Mn составляет 0,25 мол. %.

Исследование проводится в рамках модели пьезоактивного 1–0–3-композита [2]. В нашем случае система стержней из кристалла KNNTL-Mn в форме прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием окружена протяженной 0–3-матрицей "корундовая керамика – полиэтилен", и корундовые включения в матрице имеют форму сфероида (рис. 1, а). Предполагается регулярное расположение стержней и включений в композитном образце. Вектор спонтанной поляризации  $P_s^{(1)}$  каждого кристаллического стержня направлен вдоль [001] перовскитовой ячейки, причем ось  $OX_3$  параллельна [001] и является осью поляризации композита в целом (см. рис. 1, а). Форма включения характеризуется аспектным отношением  $\rho_i = a_1 / a_3$ , где  $a_1$  и  $a_3$  – длины полуосей сфероида. В нашей работе  $\rho_i$  варьируется от 0,01 (сильно вытянутое включение вдоль оси  $OX_3$ ) до 100 (сильно сплющенное включение). Электроды на композитном образце считаются ориентированным перпендикулярно оси  $OX_3$ . Нами применены последовательно метод эффективного поля [3] для расчетов эффективных свойств 0–3-матрицы и матричный метод [3] для расчетов эффективных упругих, пьезо- и диэлектрических свойств композита. Эффективные свойства композита использованы для расчета набора его гидростатических параметров. Этот набор составляют гидростатические

а) пьезокоэффициенты  $d_h^* = d_{33}^* + d_{32}^* + d_{31}^*$  и  $g_h^* = g_{33}^* + g_{32}^* + g_{31}^* = d_h^* / \epsilon_{33}^{*\sigma}$ ;

б) квадрат параметра приема  $(Q_h^*)^2 = d_h^* g_h^* = d_h^* / \epsilon_{33}^{*\sigma}$ ;

в) коэффициент электромеханической связи  $k_h^* = d_h^* / (\epsilon_{33}^{*\sigma} s_h^{*E})^{1/2}$ ,

где  $\epsilon_{33}^{*\sigma}$  – диэлектрическая проницаемость механически свободного образца,  $s_h^{*E}$  – гидростатическая упругая податливость при электрическом поле  $E = \text{const}$ . Эффективные свойства и гидростатические параметры данного композита зависят от объемных концентраций  $m$  и  $m_i$  (см. рис. 1, а), а также от аспектного отношения  $\rho_i$ . Расчеты проведены с использованием измеренных при комнатной температуре электромеханических констант поляризованного вдоль [001] кристалла KNNTL-Mn [4], а также полиэтилена [3] и корундовой керамики [5].

Максимумы гидростатических параметров 1–0–3-композита на основе кристалла KNNTL-Mn наблюдаются при относительно небольших объемных концентрациях  $m$  кристалла, что указывает на важную роль 0–3-матрицы "корундовая керамика – полиэтилен" в формировании гидростатического пьезоэлектрического отклика композита вблизи данных максимумов. Наиболее важным представляется случай 0–3-матрицы с  $\rho_i = 100$ , в которой проявляется большая упругая анизотропия. В частности, при объемной концентрации корунда  $m_i = 0,05 \dots 0,20$  в 0–3-матрице исследованный композит характеризуется значениями  $\max d_h^* \approx (260 \dots 270)$  пКл/Н и  $\max[(Q_h^*)^2] \approx (260 \dots 290) \cdot 10^{-12}$  Па<sup>-1</sup>. Определяемые на основе экспериментальных данных [4] гидростатические параметры кристалла KNNTL-Mn равны  $d_h^{(1)} = 25$  пКл/Н и  $(Q_h^{(1)})^2 = 0,109 \cdot 10^{-12}$  Па<sup>-1</sup>. Гидростатический коэффициент электромеханической связи  $k_h^*$  при  $\rho_i = 100$  вблизи максимума составляет около 0,6 ... 0,7 (см. рис. 1, б), что примерно в пять раз превышает аналогичный параметр кристалла KNNTL-Mn  $k_h^{(1)} = 0,128$ . Наши результаты по гидростатическим параметрам сопоставлены с литературными данными по пьезоактивным композитам типа 1–3. Благодаря большим значениям гидростатических параметров исследованный бессвинцовый композит на основе кристалла KNNTL-Mn может найти применение в качестве активных элементов гидроакустических устройств и систем.

Исследование проведено при финансовой поддержке в рамках Внутреннего гранта Южного федерального университета № ВнГр-07/2020-04-ИМ (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации).

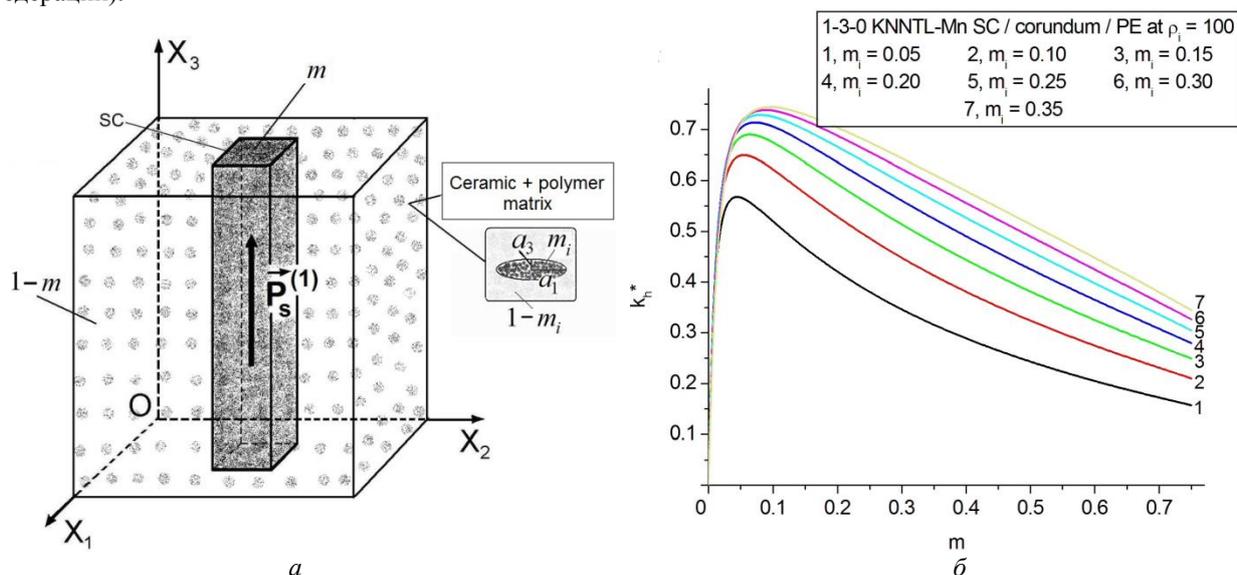


рис. 1. Схематическое изображение 1–0–3-композиата (а) и примеры концентрационных зависимостей гидростатического коэффициента электромеханической связи  $k_h^*$  1–0–3-композиата "кристалл KNNTL-Mn – корундовая керамика – полиэтилен" (б) при  $\rho_i = 100$ .

Список публикаций:

- [1] Zhou D., Lam K. H., Chen Y., Zhang Q., Chiu Y. C., Luo H., Dai J., Chan H. L. W. // *Sens. Actuators A – Phys.* 2012. V. 182. № 1. P. 95.  
 [2] Topolov V. Yu., Isaeva A. N. // *Ferroelectrics Lett. Sec.* 2017. V. 44. №№ 4–6. P. 73.  
 [3] Topolov V. Yu., Bowen C. R., Bisegna P. *Piezo-active composites. Microgeometry – sensitivity relations.* – Cham: Springer Internat. Publ., 2018.  
 [4] Huo X., Zhang R., Zheng L., Zhang S., Wang R., Wang J., Sang S., Yang B., Cao W. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 6. P. 1829.  
 [5] Borzov P. A., Filippov S. E., Topolov V. Yu., Brill O. E., Panich A. E. // *Adv. Compos. a. Hybrid Mater.* 2018. V. 1. № 3. P. 558.

## Определение дефектов в синтетических алмазных пластинах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии

**Кузив Иван Владимирович**

*Долгобородов Дмитрий Александрович*

*Северный(Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова*

[i-kuziv@yandex.ru](mailto:i-kuziv@yandex.ru)

Основной проблемой, ограничивающих использование синтетических алмазов, является необходимость диагностики, анализа и контроля уровня присутствующих в них дефектов. Такие дефекты как вакансии, дислокации, а также примеси и замещения определяют не только механические свойства кристалла, но и в значительной мере влияют на теплофизические, электромагнитные, а также квантовые свойства кристалла.

Проведены исследования синтетических алмазных пластин, выращенных по технологии НТНР используя метод температурного градиента. Для исследования использовалась первая серия синтетических алмазных пластин размерами 3x3 мм с высотой 0,5 мм и 1,5 мм, а также вторая серия синтетических алмазных пластин с произвольной формой.

Для определения дефектов, а также анализа концентрации дефектов использовалась позитронная аннигиляционная спектроскопия. Позитронная аннигиляционная спектроскопия представляет собой уникальный инструмент неразрушающего контроля, в основе которой лежит процесс аннигиляции. В качестве источника позитронов использовался  $^{22}\text{Na}$ . Позитронная аннигиляционная спектроскопия может быть реализована тремя методами, а именно: используя метод измерения времени жизни позитронов, метод доплеровского уширения аннигиляционной линий, а также метод углового распределения аннигиляционных

фотонов [1,2]. В нашем исследовании использовались первые два метода, при этом второй метод (метод доплеровского уширения аннигиляционной линий) был реализован используя непосредственно источник позитронов, а также пучок позитронов с энергиями от 0 до 20 кэВ.

В результате эксперимента были получены данные о времени жизни позитронов в синтетических алмазных пластинах второй серии. Среднее время жизни позитронов в алмазной пластине с концентрацией азота 12,5 ppm составило 197 пс, для алмазной пластины с концентрацией азота 75 ppm составило 215 пс, а для алмазной пластины с концентрацией азота 88 ppm составило соответственно 233 пс. При анализе данных, полученных при измерении среднего времени жизни позитронов в образцах, можно выделить для каждого образца две компоненты времени жизни (таблица 1). Расчет проводился на глубине до 20 мкм.

Таблица 1. Зависимость времени жизни позитронов в образцах от концентрации азота.

Концентрация азота, ppm	$\tau_1$ , ps	$I_1$ , %	$\tau_2$ , ps	$I_2$ , %
12,5	153 ± 1	55,9	258 ± 1	44,1
75	171 ± 1	68,7	332 ± 1	31,3
88	207 ± 1	79,4	350 ± 1	20,6

Все дефекты обнаруженные во второй серии образцов являются дефектами вакансионного типа, а именно моновакансии и кластеры вакансий. Во второй серии образцов все позитроны были аннигилированы в дефектах. Поскольку дефектов в образцах второй серии оказалось много - определить скорость захвата и концентрацию дефектов невозможно.

Исследование первой серии образцов методом доплеровского уширения аннигиляционной линии, реализованным с помощью пучка позитронов показал наличие незначительных дефектов в синтетических алмазных пластинах на глубине до 2 мкм.

Список публикаций:

- [1] I. Prochazka, *Positron Annihilation Spectroscopy // Materials Structure*. 2001, №8(2). p. 55-60  
 [2] P. Horodek, M. Eseev and A. Kobets, // *Nukleonika*. 2015, 60, p. 721-724

## **Кристаллизация тонких пленок нестехиометрического оксида кремния, индуцированная золотом**

**Лунев Никита Александрович**

*Баранов Евгений Александрович, Меркулова Ирина Евгеньевна, Константинов Виктор Олегович*

*Новосибирский государственный университет*

*Замчий Александр Олегович, к.ф.-м.н.*

[nanochirik9@gmail.com](mailto:nanochirik9@gmail.com)

Получение тонких пленок поликристаллического кремния (poly-Si) высокого качества на дешевых подложках, например, стекле, является важной задачей в областях солнечной энергетики и микроэлектроники. Одним распространенных подходов для получения пленок poly-Si является металл-индуцированная кристаллизация (МИК) аморфного материала на стеклянной подложке [1]. В качестве катализатора могут быть использованы различные металлы, такие как алюминий, никель, индий, золото. Основным преимуществом золота по сравнению с другими металлами в приложении к МИК является низкое значение температуры эвтектики системы Au-Si (363 °C) по сравнению с температурой плавления ее составляющих. Зачастую в исходных пленках аморфного кремния имеются примеси кислорода. Поэтому возникает интерес исследовать МИК аморфного нестехиометрического оксида (субоксида) кремния ( $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>), индуцированную золотом. В данной работе изучалось влияние температуры и длительности отжига на процесс МИК  $\alpha$ -SiO<sub>0,2</sub> с использованием золота в качестве катализатора.

Получение исходных образцов осуществлялось следующим образом. Тонкие пленки золота толщиной 30 нм были нанесены на подложки методом термовакуумного напыления. Затем тонкие пленки  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> толщиной 150 нм были осаждены на получившиеся структуры методом газофазного плазмохимического осаждения. Стехиометрический коэффициент был определен методом ИК-Фурье спектроскопии и составил 0.2. Отжиг происходил в печи в высоком (~ 10<sup>-5</sup> Па) вакууме. Полученные образцы отжигались при температурах 320 - 500 °C в течение 8.5 часов и при температуре 350 °C в течение 3 - 20 часов. Структурные характеристики отожженного материала были изучены методами оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, дифракции отраженных электронов (ДОЭ) и просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ). Фазовый состав был исследован с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Элементный состав - методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Данные, полученные с помощью метода ПЭМ в поперечном сечении, позволили подтвердить реализацию механизма обмена слоями [2] для образца, отожженного при 500 °С, в ходе которой диффузия атомов аморфного кремния в толщу металла привела к образованию пленки poly-Si на месте исходной пленки золота (т.е. на подложке). Металл же диффундировал наверх, смешавшись с остаточным  $\alpha$ -SiO<sub>0.2</sub>.

Метод ДОЭ был использован для изучения среднего размера кристаллитов в пленке poly-Si. Для этого верхняя пленка была удалена методом химического травления. Методика показала, что в результате отжига образца при 340 °С средневзвешенный по площади размер кристаллита составил около 20 мкм, а отжиг при 400 °С приводил образования кристаллитов со средневзвешенным размером до 10 мкм. По всей видимости, повышение температуры отжига ведет к ускорению кинетики образования и роста зародышей, что приводит к увеличению их концентрации и, как следствие, к уменьшению среднего размера кристаллита в пленке.

Фазовый состав композитного материала, отожженного в течение 8.5 часов в диапазоне от 320 °С до 400 °С, был исследован методом рентгенофазового анализа (рис. 1). Дифрактограмма образцов до отжига содержит только интенсивный пик от зерен золота без сигнала от кристаллического кремния, что говорит об аморфной структуре осажденного  $\alpha$ -SiO<sub>0.2</sub>. Для образцов, отожженных при 320 °С, проявляются пики метастабильных силицидов Au<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>. Далее с ростом температуры происходит кристаллизация пленки аморфного субоксида кремния, что видно по возникновению сигнала от кристаллической фазы Si. Видно также, что в ходе отжига интенсивность рефлексов, соответствующих силицидам золота различной ориентации, постепенно уменьшается с ростом температуры отжига и полностью исчезают при температуре процесса 400 °С. В работах, посвященных золото-индуцированной кристаллизации аморфного кремния, эти соединения распадаются уже при 200 °С при временах отжига того же порядка, что и в данном исследовании [3].

Таким образом, пленки poly-Si впервые были получены методом золото-индуцированной кристаллизации  $\alpha$ -SiO<sub>0.2</sub>. Кристаллизация происходит при отжиге свыше 320 °С в течение 8.5 часов в результате реализации механизма обмена слоями и образования метастабильных силицидов золота. При этом средний размер кристаллитов составляет от 10 - 20 мкм.

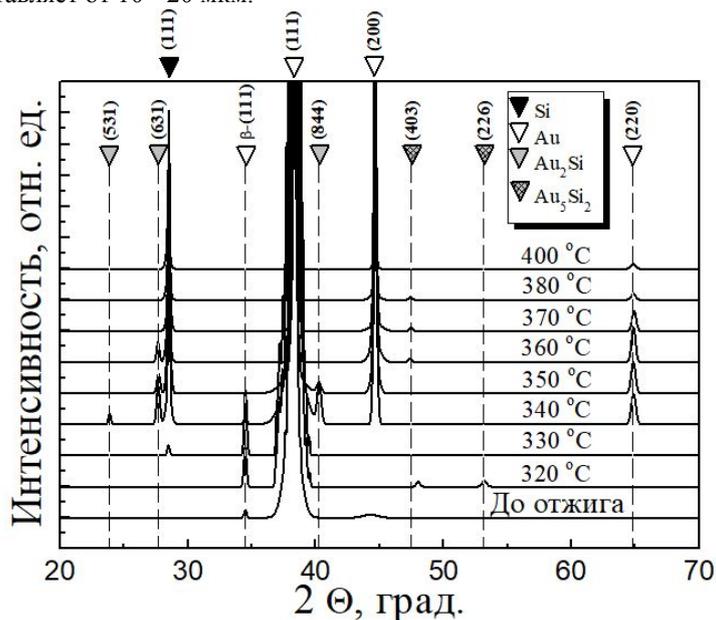


рис.1. Дифрактограммы образцов, отожженных в диапазоне от 320 °С до 400 °С в течение 8.5 часов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10143).

Список публикаций:

- [1] Toko K., Suemasu T. // *J. Phys. D.* 2020. Т. 53. №. 37. С. 373002.
- [2] Nast O // *PhD Thesis. University of Marburg, Germany.* 2000.
- [3] Hultman L. et al. // *J. Appl. Phys.* 1987. Т. 62. №. 9. С. 3647-3655.

## Гетерогенные твердые электролиты с развитой межфазной границей на основе полисурьмяных кислот

Луницкая Юлия Александровна

Захарьевич Дмитрий Альбертович, Коваленко Лилия Юрьевна

Челябинский государственный университет

[lupitskaya@gmail.com](mailto:lupitskaya@gmail.com)

Материалы с протонной проводимостью представляют большой интерес благодаря их возможному практическому применению в электрохимических устройствах, таких как батареи, топливные элементы, электрохромные устройства [1]. В этой связи одним из актуальных научных направлений в сфере водородной энергетики является разработка низко- и среднетемпературных топливных элементов для использования их в качестве альтернативы традиционным источникам тока.

Однако, несмотря на большое количество исследований в области разработки низкотемпературных протонных проводников, за последнее двадцатилетие не было выявлено новых однофазных неорганических материалов, способных работать в составе электрохимических устройств в широких диапазонах внешних условий. В последнее время внимание исследователей привлекли композиционные материалы, одним из компонентов которых является протонный проводник, помещенный в матрицу, обеспечивающую стабильность его химического (фазового состава) и/или выступающую в роли донора различных дефектов. Первые же исследования показали не только перспективность такого подхода, но и поставили ряд вопросов, касающихся механизма увеличения проводимости и способов управления ею [2]. Так, цель настоящей работы - разработка нового класса протонпроводящих материалов в виде композитов с высокопроводящим межфазным слоем (интерфейсом), содержащим повышенную концентрацию подвижных носителей заряда за счет поверхностной химической реакции между компонентами композита. Одним из известных способов получения таких соединений является метод соосаждения из растворов. В данной работе композиционные материалы (полисурьмяная кислота (ПСК) - дигидрофосфат щелочного металла) были получены путем осаждения растворимого гидрофосфата на поверхность нерастворимой твердой кислоты.

Анализ проведенных комплексных физико-химических исследований для широкого набора составов композита с участием гидрофосфатов различных металлов и производных полисурьмяной кислоты показал, что протонный транспорт в полисурьмяной кислоте состава  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$  и ее производных осуществляется по механизму Гроттуса и зависит от степени гидратации  $n$ . В частности, при ( $n = 3$ ) происходит заполнение полостей каркаса молекулами воды, которые принимают участие в переносе протона, и обуславливают значения проводимости до  $10^{-3}$  См/см при комнатной температуре. С ростом степени гидратации ( $n = 5$ ) при комнатной температуре и 100% влажности проводимость осуществляется по поверхности частиц ПСК и достигает  $0,1$  См/см.

Установлено, что в композиционных материалах на основе ПСК, полученных путем осаждения дигидрофосфатов натрия и калия на поверхность частиц ПСК, наблюдается максимум протонной проводимости при содержании фосфата 10-15 (об.%), значение которой при комнатной температуре для состава ПСК/NaDP с объемной долей фосфата 12% достигает  $0,05$  См/см.

Кроме того, в докладе приводится обсуждение способов получения таких композитов, условий образования поверхностного граничного слоя (интерфейса), обогащенного подвижными носителями заряда вследствие ионного обмена между компонентами композита и влияния примесных элементов, входящих в состав полисурьмяной кислоты, на свойства композиционного материала.

Список публикаций:

[1] Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // *Russian Journal of Inorganic Materials*. 2017. Vol. 53. № 4. P. 343.

[2] Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011. Vol. 23. 234110.

## Исследование температурных режимов получения тонких плёнок сульфидида сурьмы методом квазизамкнутого объема

*Макинян Норайр Валерикович*  
*Южный федеральный университет*  
*Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.*  
*[norair.makinyan@yandex.ru](mailto:norair.makinyan@yandex.ru)*

Сульфидида сурьмы (SbSI) обладает широким спектром полезных свойств и является востребованным материалом во многих отраслях промышленности для изготовления датчиков света, влажности и т. д.

На сегодняшний день существуют несколько способов получения плёнок сульфидида сурьмы. Наиболее распространенными являются сонохимический метод [1, 2] из смеси сурьмы, серы и йода, гидротермальное осаждение в автоклаве или химическое осаждение паров при высоких температурах. Эти методы имеют большую продолжительность (от 4 часов и более). В работе [3] был представлен другой, менее продолжительный способ, но реализуемый в 2 этапа. Первый этап предполагает осаждение тонкой плёнки сульфида сурьмы ( $Sb_2S_3$ ) в низкотемпературной химической ванне. На втором этапе осуществляется превращение аморфного  $Sb_2S_3$  в кристаллический SbSI путем испарения соединения-мишени  $SbI_3$  на подложку с осажённой тонкой плёнкой сульфида сурьмы ( $Sb_2S_3$ ) и дальнейшим отжигом в печи. В работе [4] предложен метод импульсного лазерного осаждения (взрывное испарение), суть которого заключается в быстром нагреве смеси компонентов до определенной температуры, которая заведомо выше температуры испарения самого слаболетучего соединения. Результатом процесса является осажённая аморфная плёнка, которую, как и в предыдущем методе, необходимо отжечь для повышения кристалличности.

Метод квазизамкнутого объема [5], впервые предложенный для получения плёнок SbSI в работе [6], предпочтителен тем, что достаточно прост, проводится в условиях, близких к равновесным, имеет малую продолжительность и проводится в одну стадию. Он основан на испарении соединения-источника в квазизамкнутом объеме и конденсации вещества пара на подложке с меньшей температурой. Однако поскольку SbSI испаряется инкогруэнтно: разлагается на два компонента (легко испаряющееся соединение  $SbI_3$  и слаболетучее соединение  $Sb_2S_3$ ), необходимо принимать особые меры для получения плёнок SbSI и правильно подобрать температурный режим этого метода.

Цель настоящей работы заключалась в совершенствовании автоматизированного контроля режима экспериментов и в изучении возможности получения плёнок SbSI в более широком, чем было рассмотрено ранее [7], диапазоне температурных условий.

При использовании данного метода крайне важно контролировать температуру подложки, на которой формируется тонкая плёнка, так как при температуре, отличной от необходимой, возможно, что реакция пройдет не корректно, либо может произойти реиспарение уже образовавшейся плёнки. С этой целью используется цифровая видеосъемка состояния конденсата на стеклянной подложке и автоматизированная запись информации с помощью специально разработанного программно-аппаратного комплекса [8] о напряжении нагревателя и термоэдс термопар, размещенных в области источника и на подложке.

Поскольку термопара, контролирующая температуру подложки, может быть размещена в этом методе только с внешней её стороны, возникла необходимость в оценке поправки температуры на толщину подложки. Это было сделано по видеоконтролю процесса плавления кусочков индия, размещенных на стеклянной подложке по другую сторону от термопары.

В качестве испаряемого материала использовался готовый порошок SbSI, синтезированный в лаборатории химического факультета ЮФУ из водного раствора по методу [9] и легированный во время своего синтеза атомами Сг для повышения температуры фазового перехода. Использование в методе квазизамкнутого объема источника в виде порошка предпочтительно благодаря возможности нагревать его более однородно, нежели отдельные кристаллы SbSI обычно игольчатого вида.

По результатам проведенных экспериментов при максимальных температурах источника в диапазоне от 240 °С до 430 °С выяснено, что появление конденсата на подложке начинается в интервале температур источника от 80 °С до 115 °С. Этот конденсат, судя по его оранжевому цвету, соответствует легколетучему соединению  $SbI_3$ . Образование плёнки SbSI начинается в интервале температур подложки от 120 °С до 140 °С. Этот температурный интервал близок к результатам, описанным в обзоре [10], согласно которым плёнки SbSI формировались методом взрывного испарения в диапазоне температур подложки от 140 °С до 170 °С.

Проведенные эксперименты показали, что при относительно низкой температуре источника (около 240 °С) и медленном нагреве всей испарительной системы, качество плёнок резко ухудшается, несмотря на то, что температура подложки достигает необходимых для образования плёнки значений. Это связано с тем, что

легколетучий компонент ( $\text{SbI}_3$ ) успеваает вновь испариться, и в тот момент, когда  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  начинает конденсироваться на подложке, поверхностная концентрация обоих компонентов различна, что приводит некачественному образованию плёнки или же она вовсе не образуется.

Список публикаций:

- [1] Nowak M., Szperlich P., Bober L., Szala J., Moskal G., Stroz D. Sonochemical preparation of SbSI gel // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008. V.15. P.709-716.
- [2] Mistewicz K., Nowak M., Paszkiewicz R., Guiseppi-Elie A. SbSI nanosensors: from gel to single nanowire devices // *Nanoscale Research Letters*. 2017. V.12, P.97.
- [3] Goedel K. C., Steiner U. Thin film synthesis of SbSI micro-crystals for self-powered photodetectors with rapid time response [Text] // *Nanoscale*. 2016. V.8.
- [4] Surthi S., Kotru S., Pandey R. K. Preparation and electrical properties of ferroelectric SbSI films by pulsed laser deposition [Text] // *Journal of materials science letters*. 2003. V.22, P.591-593.
- [5] Бубнов Ю. З., Лурье М. С., Старос Ф. Г., Филаретов Г. А. Вакуумное нанесение плёнок в квазизамкнутом объеме // *М.: Сов. радио*. 1975. 160 с.
- [6] Гершанов В. Ю., Меринова Е. Г., Рогач Е. Д. Получение и некоторые свойства сегнетоэлектрических плёнок  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и SbSI // *II Всесоюз. конф. по физикохимическим принципам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов*, г. Звенигород. 1983. С.185.
- [7] Дружинина Е. С., Гармаиов С. И. Исследование процесса формирования плёнок сульфидида сурьмы методом квазизамкнутого объема // *Сборник тезисов, материалы Двадцать третьей Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-23, Екатеринбург): материалы конференции, тезисы докладов: Т.1. Екатеринбург-Ростов-на-Дону: Уральское изд-во, издательство АСФ России. 2017. С.415–416.*
- [8] Гармаиов С. И., Терехин К. А., Макинян Н. В., Иришин А. Г. Программно-аппаратный комплекс для контроля режимов управления видеосъемкой при проведении научных экспериментов // *Современные информационные технологии: тенденции и перспективы развития: материалы XXVIII научной конференции (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 13 – 15 мая 2021 г.) [Электронное издание] – Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во Южного фед. ун-та. 2021. С.119-121.*
- [9] Медведева Е. С., Лупейко Т. Г., Свирская С. Н., Лукишина И. А. Анализ известных способов получения сульфидида сурьмы. Оптимизация водного синтеза // *Материалы Пятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» (LFPM-2016), 12–15 сентября 2016 г, г. Ростов-на-Дону –г.Туапсе. –г. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2016. Т.2. С.50–53.*
- [10] Берча Д. М., Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю., Туряница И. Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства) [Текст] // *Львов: Вища школа. Изд-во при Льво. ун-те. 1983. С. 184.*

## **Синтез наночастиц $\text{YVO}_4$ , допированных ионами Yb и Er**

**Митюшкин Евгений Олегович**

**Казанский (Приволжский) федеральный университет**

Леонтьев Андрей Владимирович, к.ф.-м.н.

[m1tyushck1n@yandex.ru](mailto:m1tyushck1n@yandex.ru)

Одной из активно используемых информативных и не инвазивных техник микроскопии давно стала люминесцентная микроскопия. Традиционно в этой технике используются органические красители, квантовые точки, комплексы переходных металлов и различные флуоресцентные белки в качестве люминофоров. Несмотря на обилие люминофоров поиск новых, лучших по каким-либо параметрам материалов для люминесцентной микроскопии представляется актуальным.

В последние десятилетие в качестве материалов для люминесцентной микроскопии стали использовать апконверсионные наночастицы (АКНЧ, UCNP — upconversion nanoparticles), которые представляют собой нанокристаллы, допированные ионами редкоземельных элементов. Созданные таким образом наночастицы поглощают ИК излучение и каскадным образом передают энергию на редкоземельные ионы, которые, в свою очередь, излучают в видимом диапазоне. Типичная матрица —  $\beta\text{-NaYF}_4$ . Однако ионы натрия и фтора могут оказать существенное влияние на протекание биохимических процессов в клетках. Поэтому мы синтезировали наночастицы на основе матрицы  $\text{YVO}_4$ , биологическая и химическая инертность которых, а также форма наночастиц предполагают низкую токсичность готовых люминесцентных материалов.

Наночастицы были синтезированы гидротермальным методом: соли Y, Yb и Er смешивались с водным раствором  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , при этом аморфные наночастицы  $\text{YVO}_4\text{:Yb,Er}$  выпадали в виде осадка. Чтобы превратить аморфные наночастицы в нанокристаллы, осадок просушивался и смешивался с золь-гелем тетраэтилсилоксана. После отвердевания золь-геля под действием этилового спирта формировалась кремниевая мезопористая сетчатая структура, которая предотвращала спекание наночастиц в процессе кристаллизации. После кристаллизации (10 мин при  $1000^\circ\text{C}$ ) кремний растворялся плавиковой кислотой, а нанокристаллы промывались водой и осаждались центрифугированием. Контроль полученных наночастиц осуществлялся с помощью сканирующей электронной микроскопии и конфокальной люминесцентной микроскопии.

# Особенности электронной структуры полианилина и композитов ПАНИ/Ме (Cu, Zr): исследования методами рентгеновской и УФ-видимой спектроскопии

Недоедкова Ольга Вадимовна

Лысенко Виктория Юрьевна

Южный федеральный университет

Шматко Валентика Анатольевна, к.ф.-м.н., Яловега Галина Эдуардовна, д.ф.-м.н.

[nedoedkova@sfedu.ru](mailto:nedoedkova@sfedu.ru)

Материалы на основе органических веществ, имеющие высокую электропроводность, используют для электронных и наноэлектронных устройств (полевых транзисторов, органических солнечных элементов с высокой эффективностью, химических сенсоров). Одним из таких материалов является полианилин (ПАНИ) – самый распространенный представитель класса проводящих полисопряженных полимеров, обладающих собственной проводимостью. ПАНИ представляет собой полимер, состоящий из окисленных и восстановленных фрагментов. В зависимости от степени окисления различают 3 основные формы ПАНИ: полностью окисленная форма ПАНИ – пернигранилин, полностью восстановленная форма ПАНИ – лейкоэмеральдин, ПАНИ с соотношением окисленных и восстановленных фрагментов, равным 1:1 – эмеральдин. Кроме того, варьировать проводящие свойства полианилина, в основе которых лежит его электронная структура, можно путем модификации полимера различными соединениями, в частности солями металлов.

Атомная и электронная структура различных форм полианилина и композитов на его основе ПАНИ/Cu и ПАНИ/Zr исследована спектральными методами: УФ и видимой спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения. Образцы для исследования получены бескислотным методом с последующим термостатированием [1].

Наличие двух полос на УФ-спектрах, соответствующих аминной и хинониминной формам, позволяет сделать вывод, что полианилин в исследуемых образцах находится в частично окисленном состоянии. Легирование полианилина дигидрохлоридом меди и оксидом-дихлоридом циркония привело к смещению полос поглощения, что свидетельствует об изменении формы полианилина в ПАНИ/Cu. Анализ изменений в оптических спектрах ПАНИ и композитов ПАНИ/Zr показал, что чистый ПАНИ находится в форме основания эмеральдина, композиты ПАНИ-Zr при температурах термостатирования 30 °C и 90 °C, имеют одинаковую степень окисления.

Исследование особенностей атомной и электронной структуры различных форм PANI и PANI/Zr проводилось на основе квантово-химических расчетов методом теории функционала электронной плотности и теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения за К-краем углерода с использованием программного комплекса FDMNES. Проведенный расчет плотности электронных состояний (рис. 1), полученных цепочек форм полианилина, показал, что наименьшая ширина запрещенной зоны у эмеральдина, и она примерно равна 0,4 эВ, у лейкоэмеральдина 1,8 эВ, у пернигранилина 0,9 эВ. Все полученные значения соответствуют полупроводникам. Для полианилина характерно наличие незанятых состояний до уровня Ферми.

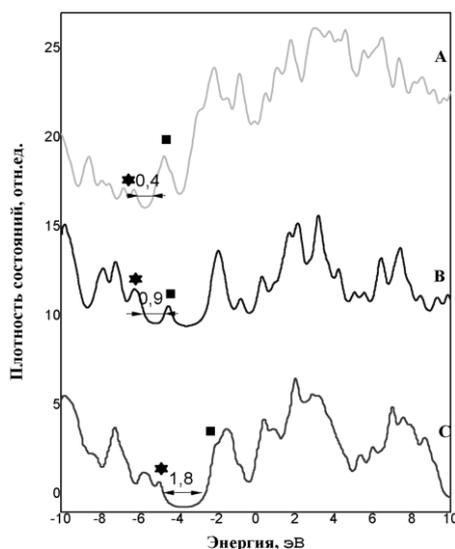


рис. 1 - Плотности электронных состояний: А - эмеральдин, В - пернигранилин, С – лейкоэмеральдин

В ходе геометрической оптимизации композита ПАНИ/Zr при помощи кватерно-химических расчетов методом теории функционала электронной плотности были получены структурные модели и для них проведены теоретические расчёты спектров поглощения.

На основе анализа спектров NEXAFS установлено, что ПАНИ входит в состав нанокompозита Пани-Zr в форме соли эмеральдина. Присутствие циркония в композите вызывает протонирование эмеральдина. Цирконий взаимодействует с полимерной цепью через атомы азота, это говорит о том, что в композите, полученном бескислотным методом, преобладают положительно заряженные иминные группы.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2022 г., № гр. проекта 121100500084-2.

Список публикаций:

[1] Шматко В.А., Мясоедова Т.Н., Яловега Г.Э. Электронная структура полианилина, модифицированного солями меди и циркония//*Оптика и спектроскопия*. 2020. Вып. 5. Стр.617.

## Влияние нестехиометрии на структуру манганита лантана

*Рудский Даниил Игоревич*

*Сохиев Альберт Хасанович, Москалев Кирилл Геннадьевич, Васко Камповерде Хуан Франсиско*

*Южный федеральный университет*

*Вербенко Илья Александрович, д.ф.-м.н.; Рудская Анжела Григорьевна, д.ф.-м.н.*

*[rudskiy@sfedu.ru](mailto:rudskiy@sfedu.ru)*

Поиск и исследования различных сложных систем, которые в перспективе могут быть использованы в виде функциональных материалов, является актуальной задачей материаловедения. При этом возникает ряд проблем, связанных с выбором состава, выбором объектов для исследований, а также проблема технологии приготовления объектов для исследований. Важную роль играют методы характеристики материалов по составу, структуре и их свойствам. Среди различных методов характеристики наиболее важными являются методы структурного анализа материалов на всех этапах их создания. Функциональные материалы особенно интересны в областях фазовых переходов, так как в таких областях проявляются экстремальности физических свойств.

Из литературы известно [1], что в первых работах по исследованию твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  с замещением ионов La на двухвалентные ионы Ca, Sr, Ba выявлен эффект колоссального магнетосопротивления (КМС). Ярче всего эффект КМС проявлялся в твердых растворах с  $x = 0.2-0.4$ . Обычно эффект КМС связывается с существованием в данных твердых растворах ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  с концентрациями соответствующими концентрациям ионов  $\text{La}^{3+}$  и ионов типа  $\text{A}^{2+}$ . Соотношения концентраций ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  определяют механизмы транспортных свойств в магнитных полях.

Приготовление нестехиометрических составов  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-z}$  может приводить к формированию кристаллических фаз с ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в разных концентрациях в зависимости от исходного состава, вида прекурсоров, а также от термодинамической предыстории создания образцов: температур, времен, атмосферы отжига, которые определяют виды и концентрации дефектов. Предполагается, что свойства таких нестехиометрических составов будут подобны свойствам твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A – Ca, Sr, Ba и т.д.) нестехиометрических составов.

Твердофазный синтез  $(1-x)\text{LaMnO}_3-x\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0 - 1$ ;  $\Delta x = 0.1$ ) из стехиометрической смеси оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  проводили при  $T = 1000$  °C в течение 4-х часов. Полученные на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Cu-K $\alpha$ -излучение,  $\theta - 2\theta$ ,  $\Delta 2\theta = 0.02$  °,  $\tau = 2$  с) рентгендифракционные профили образцов при комнатной температуре использовали для РСА и РФА. Определение фазового состава, симметрии структур, а также структурных и атомных параметров проводили с помощью компьютерной программы Powder Cell 2,4, находящуюся в свободном доступе [2]. Для уточнения структурных и атомных параметров использовали модели соединений и исходных оксидов из международных кристаллографических баз данных.

Нестехиометрические составы  $(1-x)\text{LaMnO}_3-x\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$  синтезировали в предположении, что стехиометрический  $\text{LaMnO}_3$  с  $\text{La}^{3+}$  обеспечивает и трехвалентное состояние марганца ( $\text{Mn}^{3+}$ ), а нестехиометрический  $\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$  – четырехвалентное состояние ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Общая химическая формула таких твердых растворов –  $\text{La}_{1-x}(\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y)\text{O}_{3-z}$ . Количественные соотношения La:Mn в образцах подтверждены методом рентгеноспектрального анализа на рентгеновском спектрометре EDAX-DX-95. Определение количества связанного в перовскитовой структуре La осуществляли на стадии уточнения атомных структур  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ .

Установлено, что все изучаемые нестехиометрические составы  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  при комнатной температуре характеризуются ромбоэдрической фазой с пространственной группой  $R\bar{3}c$ , а стехиометрический  $\text{LaMnO}_3$  характеризуется орторомбической фазой с пространственной группой  $Rnma$ . Обработка дифракционных профилей образцов  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  позволила уточнить атомные параметры структур, включая позиционные, параметры факторов Дебая–Валлера в изотропном приближении и параметры заселенности позиций атомами La. Выявленная чувствительность профильного фактора недостоверности ( $R_p$ ) к заселенности перовскитовых структур атомами La позволила установить, что «стартовые» концентрации  $(1-x_1)\text{La}$  в перовскитовой структуре повышаются до  $(1-x_2)\text{La}$ . Если считать, что образцы стехиометричны по кислороду ( $z = 0$ ), то предварительная оценка соотношения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в синтезированных образцах показала, что при  $x_2 = 0.03$   $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.09$ ; при  $x_2 = 0.05$   $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.15$ ; при  $x_2 = 0.06$   $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.18$ ; при  $x_2 = 0.08$   $y(\text{Mn}^{4+}) = 0.24$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032), (БА30110/20-3-07ИФ).

Список публикаций:

- [1] Goodenough, J.B. // *Landolt–Börnstein*. 1970. P. 207–262.  
[2] W. Kraus, G. Nolze // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 29. P. 301–303.

## Нанокompозитные тонкие плёнки PbS-ZnS

*Сабанова Любовь Александровна*

*Закирова Раушания Мазитовна, Крылов Петр Николаевич, Федотова Ирина Витальевна*

*Удмуртский государственный университет*

*Закирова Раушания Мазитовна, к.ф.-м.н.*

*[Luba1998sa@gmail.com](mailto:Luba1998sa@gmail.com)*

Сульфиды свинца и цинка являются одними из базовых материалов, как в микроэлектронике, так и в оптоэлектронике, продолжая быть в центре внимания исследователей. Особый интерес представляют нанокристаллические и нанокompозитные структуры благодаря проявлению квантоворазмерного эффекта и эффекта поверхности или границы раздела фаз. Наночастицы PbS очень нестабильны в окислительных условиях, и их необходимо стабилизировать [1]. Одна из попыток стабилизировать наночастицы PbS – покрыть их внешней оболочкой из более стабильного компонента. Более того, изменяя состав и размер частиц в системах PbS-ZnS можно варьировать величину запрещённой зоны и эффективного показателя преломления. Такого рода системы имеют практический интерес в плане конструирования новых селективных ИК-излучателей, ИК-фотоприемников и узкополостных оптических фильтров, работающих в ближней ИК-области.

Нанокompозитные плёнки PbS-ZnS были получены методом ВЧ магнетронного распыления на установке Катод-1М. Подложки поочередно проходили над соответствующими мишенями определенное число раз. Напыление PbS проводили при мощности магнетрона 125 Вт, а напыление ZnS – 175 Вт. Предельное давление составляло  $P_{\text{пред}} = 4 \times 10^{-3}$  Па. Напыление проводили на предварительно очищенную стеклянную подложку, в среде аргона при рабочем давлении  $P_{\text{раб}} = 3.6 \times 10^{-1}$  Па. Температура подложек составляла 200 °С.

Соотношения толщин слоев сульфидов свинца  $h_{\text{PbS}}$  и сульфидов цинка  $h_{\text{ZnS}}$  были выбраны таким образом, чтобы можно было реализовать три типа нанокompозитных пленок:

- нанокompозитные пленки PbS-ZnS ( $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$  и  $h_{\text{ZnS}} = 7.5, 15 \text{ \AA}$ ; островковый рост одновременно сульфидов свинца и цинка),
- квантовые точки узкозонного полупроводника в широкозонной матрице ( $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$  и  $h_{\text{ZnS}} = 30, 45, 60, 120 \text{ \AA}$ ; островки сульфидов свинца, закрытые сплошным слоем сульфидов свинца),
- гетероструктуры ( $h_{\text{PbS}} = 140 \text{ \AA}$  и  $h_{\text{ZnS}} = 135 \text{ \AA}$ ; пленки сульфидов свинца и цинка становятся сплошными).

Исследования структуры тонких пленок PbS-ZnS проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0. Измерение оптических характеристик выполняли с помощью спектрофотометра СФ-56. Топографию пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на исследовательском комплексе Centaur U HR.

Тонкие пленки PbS-ZnS являются текстурированными. Фазовый состав изменяется от PbS (для пленки с  $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 7.5 \text{ \AA}$  и  $h_{\text{PbS}} = 140 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 135 \text{ \AA}$ ) до ZnS (для пленок с  $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 30-120 \text{ \AA}$ ) в зависимости от соотношения толщин сульфидов свинца и цинка.

Пленки PbS-ZnS с толщиной слоев  $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$  и  $h_{\text{ZnS}} = 7.5-120 \text{ \AA}$  имеют пропускание  $\sim 75\%$ . Край поглощения смещается в сторону коротких длин волн с ростом толщины слоев ZnS 7.5 до 45  $\text{\AA}$ , при  $h_{\text{ZnS}} = 60$  и 120  $\text{\AA}$  край поглощения слегка смещается в длинноволновую область. Пропускание гетероструктурных плёнок PbS-ZnS меньше 50% и край поглощения является пологим.

Показатель преломления пленок PbS-ZnS  $n$  (на длине волны  $\lambda = 587 \text{ нм}$ ) изменяется от 2.30 до 3.02.

Ширина запрещенной зоны изменяется от 2.54 до 3.77 эВ. Ширина запрещенной зоны для нанокompозитных пленок PbS-ZnS ( $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 7.5 \text{ \AA}$ ) имеет значение 2.55 эВ, плёнок, представляющих квантовые точки ( $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 120 \text{ \AA}$ ) – 3.53 эВ, а гетероструктурных пленок PbS-ZnS ( $h_{\text{PbS}} = 140 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 135 \text{ \AA}$ ) – 3.10 эВ.

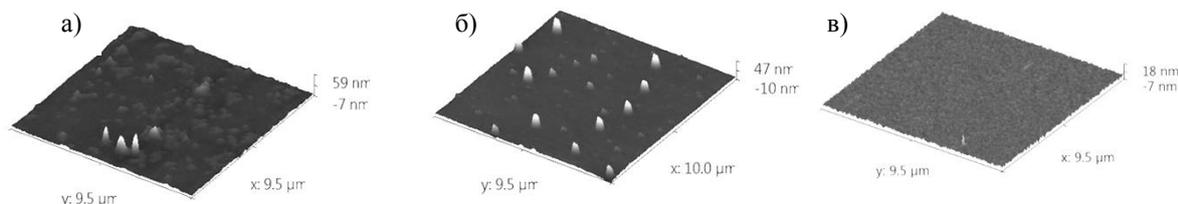


рис. 1 АСМ-изображения поверхности плёнок PbS-ZnS с толщинами  $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$  и  $h_{\text{ZnS}}$ : а) 7.5  $\text{\AA}$ , б) 15  $\text{\AA}$ , в) 60  $\text{\AA}$

На поверхности плёнки PbS-ZnS с толщинами  $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 7.5 \text{ \AA}$  видны образования неправильной формы высотой до  $\sim 5 \text{ нм}$  и округлые частицы диаметром 2-5 мкм и высотой 20-40 нм (рис. 1). На поверхности пленки PbS-ZnS с толщинами  $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 15 \text{ \AA}$  наблюдаются только округлые частицы,

более крупные с диаметром  $\sim 5 \text{ мкм}$  и высотой до 40 нм и мелкие – диаметром  $\sim 2 \text{ мкм}$  и высотой до 7 нм. Далее, с ростом толщины  $h_{\text{ZnS}}$  число частиц по количеству и размерам уменьшается, а при  $h_{\text{ZnS}} = 60, 120 \text{ \AA}$  не наблюдаются. На гетероструктурных плёнках частиц также не наблюдается. Т.е. нанокompозитные и гетероструктурные плёнки PbS-ZnS являются гладкими.

Среднеарифметическая шероховатость  $R_a$  уменьшается при переходе типа плёнок от нанокompозитных к гетероструктурам.  $R_a$  изменяется от 2.25 до 0.90 нм с ростом толщины  $h_{\text{ZnS}}$  от 7.5 до 120  $\text{\AA}$  при  $h_{\text{PbS}} = 8.75 \text{ \AA}$ . Для гетероструктурной плёнки ( $h_{\text{PbS}} = 140 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{ZnS}} = 135 \text{ \AA}$ )  $R_a$  имеет значение 1.04 нм.

Список публикаций:

[1] Serrano T., Vazquez A., Gómez I. // *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. 2013. Т. 47. № 2. Р. 102.

## Оптические свойства многослойных плёнок CdS-PbS

*Сабанова Любовь Александровна*

*Иванова Дарья Александровна, Крылов Петр Николаевич,  
Закирова Раушания Мазитовна, Федотова Ирина Витальевна*

*Удмуртский государственный университет*

*Закирова Раушания Мазитовна, к.ф.-м.н.*

*[luba1998sa@gmail.com](mailto:luba1998sa@gmail.com)*

Плётки твёрдых растворов замещения в системе CdS-PbS востребованы в качестве фоточувствительных материалов ждя видимой и ИК областей спектра. Их используют в датчиках температурного контроля технологических процессов, спектрофотометрии, приборах экологического мониторинга, они перспективны в качестве преобразователя солнечного излучения [1].

Многослойные плётки CdS-PbS получены методом ВЧ магнетронного распыления на модернизированной установке Катод-1М. Предельное давление составляло  $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Распыление проводили в среде аргона при рабочем давлении  $3.6 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ . Температура подложек поддерживалась  $200^\circ\text{C}$ . Осаждение проводили на предварительно очищенные подложки из стекла и кварца. Подложки поочерёдно проходили определённое число раз над мишенями PbS и CdS. Мощность разряда мишени PbS составляла 125 Вт, ZnS – 200 Вт.

Пленки представляли собой многослойные структуры из чередующихся слоев PbS и CdS. Количество пар слоев менялось, так чтобы теоретически рассчитанная толщина составляла 4500 Å. Были получены плёнки, у которых толщина подслоев PbS составляла 5 Å, а толщина подслоев CdS составила 12, 24, 36, 48, 72, 96 и 192 Å. Исследовали оптические свойства и структуру многослойных плёнок CdS-PbS.



рис. 1. Спектры пропускания многослойных структур CdS-PbS с толщиной подслоев CdS: 1 – 12

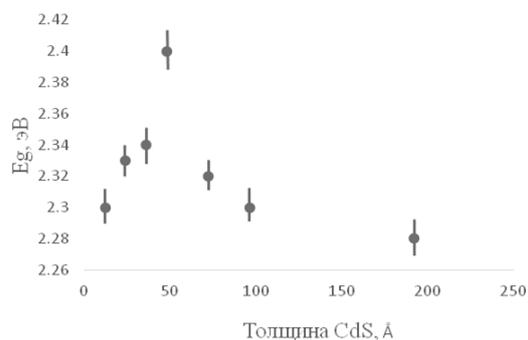


рис. 2. Зависимость ширины запрещённой зоны многослойных структур CdS-PbS от толщины подслоев CdS

Спектры пропускания плёнок CdS-PbS получены на спектрофотометре СФ-56. Пропускание плёнок 65-75%, с увеличением толщины подслоев CdS прозрачность пленок увеличивается (рис. 1). Пропускание плёнок CdS-PbS с толщиной подслоя CdS 12 Å 60% и имеет пологий край поглощения, происходит сдвиг пропускания в сторону больших длин волн и уменьшение окна прозрачности пленок.

По спектрам пропускания были определены дисперсии показателя преломления  $n$ , а по краю поглощения методом Тауца – ширина запрещенной зоны  $E_g$ . Главные показатели преломления  $n_d$ ,  $n_f$ ,  $n_c$  многослойных плёнок CdS-PbS уменьшаются с ростом толщины подслоев CdS. Ширина запрещённой зоны плёнок увеличивается от 2.30 до 2.40 эВ с увеличением толщины подслоев CdS от 12 до 48 Å, а затем с ростом подслоев CdS до 192 Å уменьшается до 2.30 эВ.

Рентгенодифракционный анализ проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в Fe-Kα излучении. Многослойные плёнки являются текстурированными с преимущественной ориентировкой кристаллитов вдоль направления [111], перпендикулярного к поверхности образца.

Размеры ОКР пленок PbS-CdS увеличиваются от 99 до 238 Å при росте толщины подслоя CdS до 36 Å, далее убывают до 80 Å при росте толщины подслоя до 192 Å.

#### Список публикаций

[1] Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Прогнозирование состава твёрдых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  моделированием процесса соосаждения сульфидов свинца и кадмия. Вестник ЮУрГУ, Серия Химия, 2013, т.5, №1, с. 35-39.

## Сравнительное исследование закономерностей избирательной коррозии бинарных наночастиц

Савина Ксения Геннадьевна

Григорьев Роман Евгеньевич, Богданов Сергей Сергеевич

Тверской государственный университет

Сдобняков Николай Юрьевич, к.ф.-м.н.

[kseniya.savina.g@yandex.ru](mailto:kseniya.savina.g@yandex.ru)

Известно, что наиболее характерные морфологии, которые могут создаваться с помощью избирательной коррозии (ИК), отвечают структурам «ядро-оболочка», «полное ядро-оболочка», и пористые наночастицы. Ранее нами в [1, 2] исследовались закономерности ИК в бинарных наночастицах Au-Ag и Cu-Pt. Однако остается не вполне ясной роль ИК в формировании структур «ядро-оболочка»: усиливает ли ИК тенденцию к самоорганизации такого рода структур, связанную с поверхностной сегрегацией. Кроме того, предстоит еще выяснить роль размерного несоответствия атомов и различия между значениями энергии связи компонентов.

Целью данной работы является выяснение закономерностей избирательной коррозии в бинарных наночастицах Ni-Al, а также проведение сравнительного анализа особенностей, характерных именно для

данной бинарной системы, по сравнению с изученными нами ранее [1, 2] (см. рис. 1). В качестве потенциала взаимодействия выбран потенциал сильной связи [3]. Перекрестные параметры находились по правилу Лоренцо-Бертло, апробированного, например, в [4]. На рис. 2 и 3 представлена эволюция энергетических и геометрических параметров бинарной наночастицы Ni1500-Al1500 в процессе избирательной коррозии. Установлено, что для бинарной системы Ni-Al удельная потенциальная энергия увеличивается в процессе моделирования, при этом сохраняется кристаллическая структура конечной наночастицы, в то время как для бинарных наночастиц Au-Ag [1] наблюдался процесс деградации поверхности и образование поверхностных дефектов, а для бинарных наночастиц Cu-Pt [2] наблюдались потеря кристалличности и глубокие объемные дефекты в сочетании с уменьшением удельной потенциальной энергии при удалении атомов.

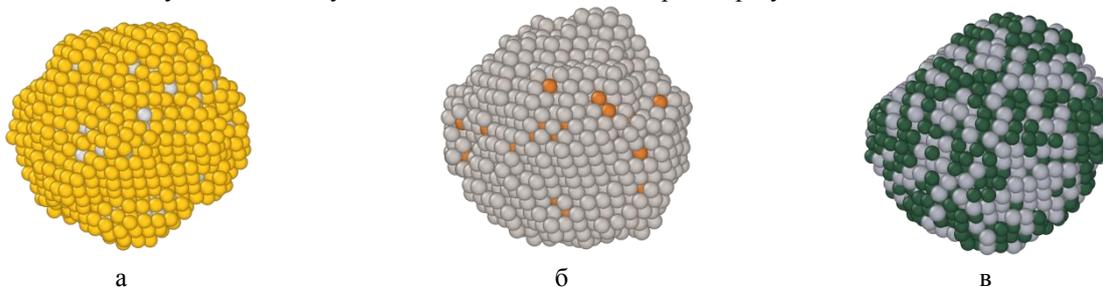


рис. 1. Сравнение конечной структуры бинарных наночастиц в процессе избирательной коррозии: а – Au-Ag (желтые атомы – Au, светло-серые – Ag), б – Cu-Pt (оранжевые – Cu, серые – Pt), в – Ni-Al (темно-зеленые – Ni, серо-голубые – Al).

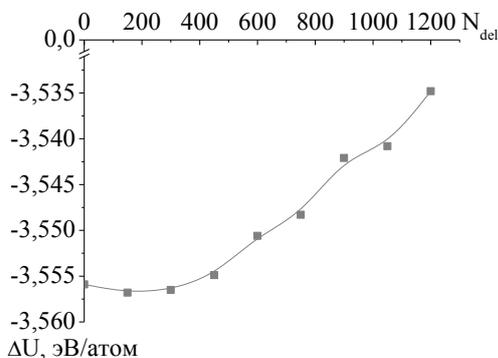


рис. 2. Изменение удельной потенциальной энергии нанокластера Ni-Al при избирательной коррозии.

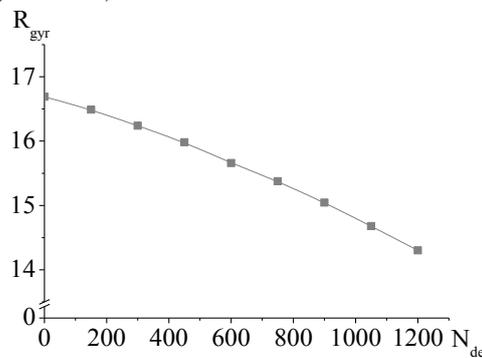


рис. 3. Зависимость радиуса гирации нанокластера Ni-Al при избирательной коррозии.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 20-33-90192).

Список публикаций:

- [1] Мясниченко В.С., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 487.  
 [2] Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu. et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1658. P. 012048.  
 [3] Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22.  
 [4] Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. Тверь: ТвГУ, 2021. 168 с.

## Механизмы роста графенового слоя при термическом газофазном осаждении на меди

Смовж Дмитрий Владимирович

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

[smovzh@itp.nsc.ru](mailto:smovzh@itp.nsc.ru)

Графен один из самых перспективных материалов современного мира. В настоящий момент сфера его применения в реальных секторах экономики не очень высока, но все прогнозы предсказывают экспоненциальный рост в ближайшие несколько лет. В современной научной литературе экспериментально апробированы прототипы большинства бытовых устройств с использованием графена или его производных. Широкий спектр возможных применений обусловлен возможностью контроля свойств графенового слоя

управлением параметрами при росте и путем обработки графеновых материалов после синтеза. К наиболее актуальным задачам синтеза графенового слоя относятся вопросы контроля размера кристалла, количества дефектов, скорости роста и взаимодействия графенового слоя с каталитической подложкой.

В настоящем докладе представлен узкий класс теплообменных устройств на основе графен-полимерных композитов. Сформулированы требования к параметрам графенового покрытия и обсуждены способы их достижения в современной технологии химического осаждения. Описаны способы контроля скорости формирования зародышей кристаллической фазы, скорости роста 2D графенового кристалла, контроля количества графеновых слоев и их взаимодействия с каталитической подложкой, на базе экспериментальных результатов полученных в Институте теплофизики СО РАН. В заключении представлена дорожная карта развития графеновой индустрии в мире и России.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00213).

## Исследование физико-механических характеристик поверхностных слоев чугунов СЧ-20, ВЧ-40

*Яникаева Полина Эрнстовна*

*Шушков Андрей Александрович*

*Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова*

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УРО РАН*

*Шушков Андрей Александрович, к.т.н.*

*[yanikaeva.polia@yandex.ru](mailto:yanikaeva.polia@yandex.ru)*

На сегодняшний день физические, механические свойства чугунов СЧ-20 и ВЧ-40 на макро уровне полностью исследованы [1,2]. Однако изучению физико-механических характеристик чугунов СЧ-20 и ВЧ-40 в приповерхностных слоях до 200 нм не уделено должного внимания. Важным является рассмотрение физико-механических свойств чугунов СЧ-20 и ВЧ-40 на микро, и особенно, на нано уровне, так как во многих изделиях на основе изучаемых образцов именно поверхностный слой представляет собой рабочую поверхность, которая в большей степени подвержена коррозии и механическим деформациям. Выявление физико-механических характеристик чугунов СЧ-20 и ВЧ-40 в нано масштабе является скачком для усовершенствования области применения исследованных образцов в деталях, используемых в области нанотехнологий. Поэтому тема работы актуальна. Самым распространенным способом исследования механических характеристик поверхностных слоев материалов и тонких пленок является метод наноиндентирования [3].

Изучены физико-механические характеристики поверхностных слоев до 200 нм чугунов марок СЧ-20 и ВЧ-40. На некоторых участках исследуемой поверхности двух образцов обнаружена «сильно твердая» фаза с одинаковыми «большими» значениями твердости, по сравнению со средними значениями твердости самих образцов. Среднее значение твердости, исследуемой «сильно твердой» области образца ВЧ 40  $H_{ВЧ\ 40} = 34,71 \pm 12,23$  ГПа, СЧ 20  $H_{СЧ\ 20} = 34,57 \pm 14,56$  ГПа. Выявлено среднее значение твердости образца СЧ 20 без учета областей с «сильно твердой» фазой  $H_{СЧ\ 20} = 8,96 \pm 6,93$  ГПа, что на 65 % выше среднего значения твердости образца ВЧ 40  $H_{ВЧ\ 40} = 5,43 \pm 2,57$  ГПа, также без учета областей с «сильно твердой» фазой (рис. 1).

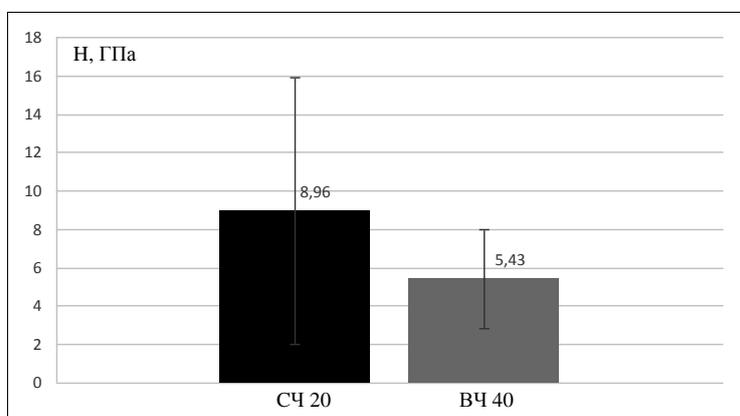


рис. 1. Средние значения твердости  $H$ , (ГПа) образцов чугуна СЧ 20, ВЧ 40 без учета значений «сильно твердой» фазы

По результатам проведенных испытаний выявлено что, поверхность образца чугуна ВЧ 40 немного более пластична, а именно на 9 % по сравнению с образцом СЧ-20 без учета значений «сильно твердой» фазы.

Средние значения приведенного модуля упругости образцов СЧ 20 и ВЧ 40 без учета «сильно твердой» фазы практически одинаковы  $E_{г\ СЧ\ 20, ВЧ\ 20} \approx 200 \pm 55$  ГПа, с разницей в 5 %.

Обнаружено, что результаты исследований твердости на нано уровне, а именно отношение твердости образца СЧ-20 к твердости образца ВЧ-40 совпадает с отношением, измеренным по Роквеллу на макро уровне.

Список публикаций:

[1] Балакин С.М., Беляева Л.А., Хлямов Н.А., Петров В.А. Термоциклическая прочность чугуна СЧ 20 при высокотемпературных теплосменах // Вопросы материаловедения. 2020. № 2 (102). С. 50-61.

[2] Болдырев Д.А., Попо Л.И., Прасолов С.Г., Давыдов С.В. О качественной идентификации чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом // Литейщик России. 2019. № 11. С. 20-25.

[3] Шушков А.А., Вахрушев А.В. Методы определения механических свойств наноструктур // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Т. 20, № 1. С. 57-71.