

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

- Артишевский Кирилл Витальевич, 4 курс  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет  
**Исследование влияния графенового покрытия на смачиваемость поверхностей методом молекулярной динамики**  
Андрющенко Владимир Андреевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [k.artishevskii@g.nsu.ru](mailto:k.artishevskii@g.nsu.ru) стр. 247
- Бетке Игорь Андреевич, 2 курс  
Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, физический факультет  
**Влияние высыхающих капель на проводящие характеристики графена**  
Андрющенко Владимир Андреевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [i.betke@g.nsu.ru](mailto:i.betke@g.nsu.ru) стр. 247
- Богомолова Александра Ильинична, магистрант 1 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет  
**Сенсорные свойства CVD-графена в различных атмосферах**  
Смовж Дмитрий Владимирович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [a.bogomolova1@g.nsu.ru](mailto:a.bogomolova1@g.nsu.ru) стр. 248
- Богословцева Алена Леонидовна, аспирант 2 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет  
**Влияние доли азота на получение пленок AlN методом импульсного магнетронного распыления**  
Гейдт Павел Викторович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [a.bogoslovtseva@g.nsu.ru](mailto:a.bogoslovtseva@g.nsu.ru) стр. 249
- Диденко Екатерина Алексеевна, 3 курс  
Дубна, Государственный университет «Дубна», факультет естественных и инженерных наук  
**Стохастические процессы электрических свойств в сложных многокомпонентных системах CIS**  
Александр Сергеевич Дорошкевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [dea.@uni-dubna.ru](mailto:dea.@uni-dubna.ru) стр. 250
- Донских Катерина Георгиевна, магистрант 1 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук  
**Особенности РФЭС-исследования каталитических систем [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub>-L-SiO<sub>2</sub>**  
Нартова Анна Владимировна, к.х.н.  
e-mail: [katerinoso@yandex.ru](mailto:katerinoso@yandex.ru) стр. 251
- Дружинин Александр Владимирович, н.с.  
Черноголовка, Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН,  
лаб. поверхностей раздела в металлах  
**Кинетика диффузионного массопереноса серебра в многослойных структурах системы Ag/AlN**  
e-mail: [druzhinin@issp.ac.ru](mailto:druzhinin@issp.ac.ru) стр. 252
- Коваленко Дарья Артемьевна, м.н.с.  
Екатеринбург, Институт Металлургии УрО РАН, отдел физической химии  
**Кинетика кристаллизации высокоэнтропийного сплава GdHoScAlCo**  
Куликова Татьяна Владимировна, к.х.н.  
e-mail: [darya.k.2000@list.ru](mailto:darya.k.2000@list.ru) стр. 253
- Кокотов Дмитрий Георгиевич, 3 курс  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Инженерная школа новых производственных технологий  
**Многослойная YSZ/YAG люминесцентная керамика, активированная ионами редкоземельных элементов**  
Валиев Дамир Талгатович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [dgk12@tpu.ru](mailto:dgk12@tpu.ru) стр. 254

Комлина Софья Владиславовна, 2 курс  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет  
**Исследование смачиваемости медь-графеновых поверхностей**  
Андрющенко Владимир Андреевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [s.komlina@g.nsu.ru](mailto:s.komlina@g.nsu.ru) стр. 255

Малецкий Александр Витальевич, стажер-исследователь  
Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, лаборатория нейтронной физики  
**Исследование процесса массопереноса на начальной стадии спекания и его влияние на структуру ZTA композитной керамики**  
Константинова Татьяна Евгеньевна, д.ф.-м.н.  
e-mail: [sashamalecki097@gmail.com](mailto:sashamalecki097@gmail.com) стр. 255

Марков Егор Игоревич, 3 курс  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический факультет  
**Термомиграция жидких включений в кристалле KDP**  
Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [emarkov@sfedu.ru](mailto:emarkov@sfedu.ru) стр. 257

Никифоров Ярослав Александрович, аспирант 1 года обучения  
Новосибирск, Институт химии твердого тела и механохимии  
**Связь непараболической кинетики твердофазных реакций с ростом зерен**  
Бакланова Наталья Ивановна, д.х.н.  
e-mail: [y.nikiforov@g.nsu.ru](mailto:y.nikiforov@g.nsu.ru) стр. 258

Нуриахметов Заур Наилевич, 6 курс  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, физический факультет  
**Исследование электродинамических свойств композитов на основе ОУНТ и графена в диапазоне частот от 2 до 4 ГГц**  
Черноусов Юрий Дмитриевич, к.т.н.  
e-mail: [zaur.nuriakhmetov@gmail.com](mailto:zaur.nuriakhmetov@gmail.com) стр. 260

Рыгина Мария Евгеньевна, м.н.с.  
Томск, Институт сильноточной электроники СО РАН, лаб. плазменной эмиссионной электроники  
**Обработка заэвтектического силумина импульсным электронным пучком с последовательным снижением плотности энергии пучка электронов доклада**  
e-mail: [ryginame@opee.hcei.tsc.ru](mailto:ryginame@opee.hcei.tsc.ru) стр. 261

Свирков Александр Сергеевич, аспирант 1 года обучения  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ИШФВП  
**Исследование процесса спекания LiZn феррита, изготовленного методом 3D печати**  
Лысенко Елена Николаевна, д.т.н.  
e-mail: [svirkov@tpu.ru](mailto:svirkov@tpu.ru) стр. 262

Сорокин Дмитрий Владимирович, аспирант 1 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, Институт теплофизики СО РАН, физический  
**Фотопроводимость графена с наночастицами титана**  
Смовж Дмитрий Владимирович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [sorokindima0507@gmail.com](mailto:sorokindima0507@gmail.com) стр. 263

Суворкова Екатерина Витальевна, инженер-исследователь  
Екатеринбург, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, отдел наноспинтроники  
**Структура и магнитные свойства наночастиц FeNi@C по данным ЯМР и мессбауэровской спектроскопии**  
Михалев Константин Николаевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [e.v.suvorkova@mail.ru](mailto:e.v.suvorkova@mail.ru) стр. 264

Царенко Андрей Васильевич, магистрант 1 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, Институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Получение и исследование двумерных систем на основе наночастиц золота**  
Лукьяненко Анна Витальевна, к.ф.-м.н.  
e-mail: [tsarienko.2001@mail.ru](mailto:tsarienko.2001@mail.ru) стр. 265

## **Исследование влияния графенового покрытия на смачиваемость поверхностей методом молекулярной динамики**

**Артишевский Кирилл Витальевич**

*Новосибирский государственный университет*

*Андрющенко Владимир Андреевич, к.ф.-м.н.*

*[k.artishevskii@g.nsu.ru](mailto:k.artishevskii@g.nsu.ru)*

Смачиваемость [1-3] - это одно из важнейших свойств поверхностей. Зная механизмы формирования этого свойства, можно управлять смачиваемостью различных устройств [4]. На смачиваемость влияют геометрия, материал поверхности, а также наносимые на поверхность покрытия. Степень смачиваемости определяют при помощи измерения контактного угла. При изучении смачиваемости классическими способами возникают проблемы, связанные со сложностью создания однородной по всей площади поверхности и экспериментальным измерением контактного угла. В данной работе эти проблемы обходятся путем моделирования изучаемой системы методом молекулярной динамики.

Целью работы является исследование влияния текстуры, а также наличие графенового покрытия на смачиваемость различных поверхностей.

Для работы с методом молекулярной динамики был выбран пакет LAMMPS. Смачиваемость поверхности определялась путем наблюдения за растеканием капли воды на ее поверхности. Тип молекул воды, используемый в моделях – TIP4P. Рассматривались подложки из меди, графита или медь-графенового композита, с гладкой или текстурированной поверхностью (построенной по уравнению:  $z(x) = \alpha \cdot \sin(2\pi x/\beta)$ ). Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  принимали целочисленные значения 2, 4, 6 и 20, 40, 60 соответственно и задавали максимальную высоту и периодичность выступов.

В ходе работы были получены следующие результаты: на медной подложке контактный угол составлял  $\sim 10^\circ$ , на графите  $\sim 85^\circ$ . При нанесении на медную подложку графена, контактный угол увеличивался. При одном слое угол составлял  $\sim 30^\circ$ , при нанесении двух слоев  $\sim 60^\circ$ , при трех слоях значение контактного угла становилось равным значению угла на графите. При увеличении значений параметра  $\alpha$ , величина контактного угла увеличивалась. При увеличении параметра  $\beta$ , контактный угол как увеличивался, так и уменьшался. Также различалась динамика растекания капли на подложках из различных материалов. На подложке из графита капля перемещалась по всей поверхности. На медной подложке капля сохраняла горизонтальное положение центра масс и растекалась вдоль шероховатостей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00260).

Список публикаций:

- [1] Macko J., Podrojzkova 'N., Orinakova R., Orinak A. *New insights into hydrophobicity at nanostructured surfaces:  $\sim x$ -eriments and computational models* // *Nanomaterials Nanotechnol.* 2022. V. 12. 18479804211062316.
- [2] Chen L., Wang S. Y., Xiang X., Tao W. Q. *Mechanism of surface nanostructure changing wettability: A molecular dynamics simulation* // *Comput. Materials Sci.* 2020. V. 171. 109223.
- [3] Liao M. J., Duan L. Q. *Dependencies of surface condensation on the wettability and nanostructure size differences* // *Nano-materials.* 2020. V. 10, N 9. 1831.
- [4] Shafiq M., Anjum S., Hano C., et al. *An overview of the applications of nanomaterials and nanodevices in the food industry* // *Foods.* 2020. V. 9, N 2. 148.

## **Влияние высыхающих капель на проводящие характеристики графена**

**Бетке Игорь Андреевич**

*Новосибирский государственный университет*

*Андрющенко Владимир Андреевич*

*[i.betke@g.nsu.ru](mailto:i.betke@g.nsu.ru)*

Известно, что графен, гексагональная решётка  $sp^2$  гибридованных атомов углерода, изменяет свои проводящие свойства при погружении в водную среду [1]. На основе данного эффекта в настоящее время создаются манометры и датчики истечения, не изменяющие свойства исходных потоков. В данной работе исследуется наличие подобного эффекта в процессе высыхания водных капель на поверхностях, покрытых графеном.

Цель работы - провести серию экспериментов, измерить скорость изменения контактного угла, площади контакта высыхающей капли с поверхностью и сопротивление графенового чипа на непроводящей подложке, а также установить основные взаимосвязи между этими величинами.

В экспериментах используется графен, синтезированный на медной фольге методом CVD при атмосферном давлении и перенесенный на подложки SiO<sub>2</sub> через водную среду. Ранее было показано, что данный метод одновременно обладает высокой воспроизводимостью и хорошим качеством переносимого графена [2].

В работе рассматриваются подложки SiO<sub>2</sub> с разными значениями шероховатости, на которых выявлены различные характеры высыхания капель. На более шероховатых образцах капля постепенно увеличивает радиус кривизны при неизменной площади контакта, что объясняется сильным поверхностным взаимодействием. На гладких напротив, капля равномерно сжимается при неизменном контактном угле.

Установлено, что для режима высыхания на более гладкой поверхности, зависимость проводимости образца от площади капли с высокой точностью линейна. Данное обстоятельство будет полезно при развитии приборов, использующих сенсорные свойства графена. Эффект изменения сопротивления в среднем составляет 6-7% от общего сопротивления композита (подложки, покрытой графеном) для капли объемом 0.5 мкл и графенового чипа площадью 0.5 см<sup>2</sup>. Повышение сопротивления образца при высыхании капли можно объяснить легированием образца всевозможными органическими примесями.

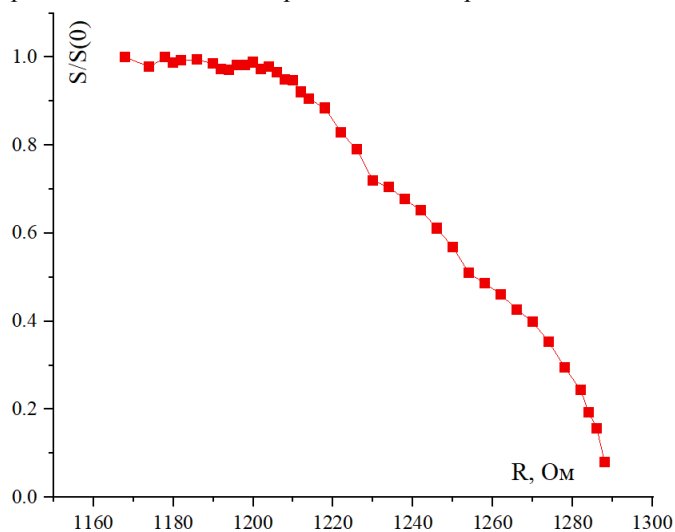


рис.1. Зависимость сопротивления шероховатого графенового чипа от площади контакта высыхающей капли

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00260).

Список публикаций:

- [1] Andryushchenko V.A. et al. Graphene-polymer composite conductivity in air and water // *Applied Surface Science*. 2021. V. 567. P. 150843.
- [2] Andryushchenko V.A., Sorokin D.V., Betke I.A., ... & Smovzh D.V. Control of graphene adhesion to substrate during transfer through liquid // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. V. 395. P. 123827.

## Сенсорные свойства CVD-графена в различных атмосферах

*Богомолова Александра Ильинична*

*Новосибирский государственный университет*

*Смовж Дмитрий Владимирович, д.ф.-м.н.*

*[a.bogomolova1@gsu.ru](mailto:a.bogomolova1@gsu.ru)*

Графен - это двумерный материал, состоящий из моноатомного слоя углерода. Графен обладает уникальными свойствами, такими как высокая электропроводность, механическая прочность и удельная поверхность. Благодаря этим свойствам графен является превосходным материалом для создания чувствительных и высокоэффективных газовых датчиков. Графеновые газовые датчики обладают высокой чувствительностью, селективностью и быстрым временем реагирования на изменения концентрации газов в окружающей среде. Они находят применение в различных областях, включая медицину, промышленность, экологию и безопасность, для обнаружения токсичных и загрязняющих веществ. Благодаря своим уникальным электронным свойствам, графеновые газовые датчики также обладают потенциалом для создания портативных

и миниатюрных устройств, которые могут быть интегрированы в различные устройства микроэлектроники и электромеханические системы для мониторинга окружающей среды.

Целью настоящего исследования является изучение сенсорных свойств ХОГФ графена и их зависимости от структуры графенового покрытия. Синтез графена производился методом химического парового осаждения из метана на медной подложке. В качестве подложек, на которые осуществлялся перенос, были использованы пластины кремния. Газочувствительные свойства полученных датчиков исследовались на специализированной газовой установке. В состав установки входят газопроводы для анализируемых газов: диоксида азота и газа-носителя синтетического воздуха. Скорость потока газовой смеси, подаваемой в измерительную ячейку для контакта с газовыми датчиками, составляла 200 мл/мин. Поток газа-аналита меняли таким образом, чтобы полученная смесь имела определенную концентрацию газа (25–100 ppm). Измерения проводили по следующей методике: первым шагом было измерение базовой линии, при этом газ-носитель подавался в течение 50 минут со скоростью потока 200 мл/мин. Затем в ячейку в течение 10 мин подавался газ-аналит определенной концентрации, далее в течение 10 мин подавался чистый газ-носитель для продувки системы и восстановления сенсора. Сенсорные свойства газовых датчиков исследовались при комнатной температуре ( $25 \pm 3$  °C). Данные измерений были импортированы в Origin® 2018b (OriginLab Corporation) и обработаны далее для компенсации отклонения базовой линии.

Показано что максимальной чувствительностью графеновые чипы обладают к содержанию в атмосфере диоксида азота, при этом отклик  $R/R_0$  составляет 4,5% при концентрации газа-аналита 25 ppm. Таким образом, предложенный в работе способ позволяет создавать графеновые сенсоры, для повышения чувствительности и селективности которых можно использовать функционализацию наночастицами металлов.

## **Влияние доли азота на получение пленок AlN методом импульсного магнетронного распыления**

*Богословцева Алена Леонидовна*

*Новосибирский государственный университет*

*Гейдт Павел Викторович, к.ф.-м.н.*

*[a.bogoslovtseva@ngsu.ru](mailto:a.bogoslovtseva@ngsu.ru)*

AlN активно применяется в микроэлектронике благодаря пьезоактивности, высокой скорости звука в нем ( $\sim 11$  км/с), большой ширины запрещенной зоны (6,2 эВ) и совместимости с комплементарными структурами металл-оксид-полупроводник (КМОП). Для того, чтобы обладать пьезоактивностью AlN должен иметь гексагональную структуру в направлении оси  $c$ , которую можно получить методом магнетронного распыления. Однако подбор параметров, позволяющих получать пленки нитрида алюминия с высокой скоростью осаждения и гексагональной структурой, по-прежнему остается нетривиальной задачей. В представленной работе изучается влияние доли азота на скорость роста и структуру пленок AlN. Эксперименты по получению пленок AlN проводились на установке магнетронного распыления с применением ассиметричного биполярного источника постоянного тока, работающего в импульсном режиме постоянного тока с частотой 100 кГц и длительностью положительного импульса 3 мкс. Поверхность подложки располагается параллельно поверхности мишени на расстоянии 80 мм от нее. Монокристаллический кремний (Si)  $p$ -типа, легированный бором (B) с кристаллографической ориентацией (111), применялся в качестве подложки во всех экспериментах. Во время осаждения пленок AlN варьировались значения суммарного потока аргона (Ar) и азота (N) и доля азота в газовой смеси. Значения суммарного потока принимали значения в 60, 80 и 100 мл/мин, а доля азота – 20, 30 и 40 %. Остальные параметры осаждения оставались постоянными. Мощность магнетрона составляла 150 Вт, температура подложки составляла 200 °C. Полученные пленки изучались с применением рентгенофазового анализа (РФА), эллипсометрии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). При фазовом анализе с помощью РФА было установлено, что все пленки являются однофазными, поскольку на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы (002) и (004), что является характерной картиной для поликристаллического AlN, ориентированного строго перпендикулярно подложке в направлении оси  $c$ . При анализе морфологии было выявлено, что вне зависимости от потока газа на поверхности пленки не возникает значительных особенностей. При анализе элементного состава было установлено, что он не зависит от суммарного потока и доли азота. Содержание азота составляет от 51 до 53 ат. %, алюминия от 45 до 47 ат. %, кислорода и углерода меняется в пределах от 0 до 2 ат.%. Таким образом изменение состава от образца к образцу не превышает погрешность метода. Толщина пленок и показатель преломления определялась с использованием эллипсометрии. Показатели преломления определялись в приближении модели однослойной пленки. Значения находятся в интервале 1,9-2,1 без каких-либо явных корреляций с параметрами процесса осаждения пленок. Данные значения характерны для ориентированных в направлении оси  $c$ , хорошо текстурированных пленок AlN. При анализе скорости роста

пленки (Рисунок 1) было определено, что с увеличением как суммарного потока, так и доли азота в газовой смеси происходит падение скорости роста. Скорость роста считалась линейной и определялась как величина прямо обратная толщине пленки и обратно пропорциональная времени осаждения. При увеличении суммарного потока газовой смеси скорость роста пленок падает, поскольку увеличивается давление в области магнетронного разряда. Рост давления приводит к снижению длины свободного пробега распыляемых частиц, которые рассеиваются на атомах и молекулах газовой смеси и теряют кинетическую энергию. За счет этого меньшее число распыляемых частиц достигает подложки, и скорость роста пленок падает. Увеличение доли азота ведет к увеличению в смеси газов более легких ионов азота, которые обладают более низкой эффективностью распыления и скоростью осаждения.

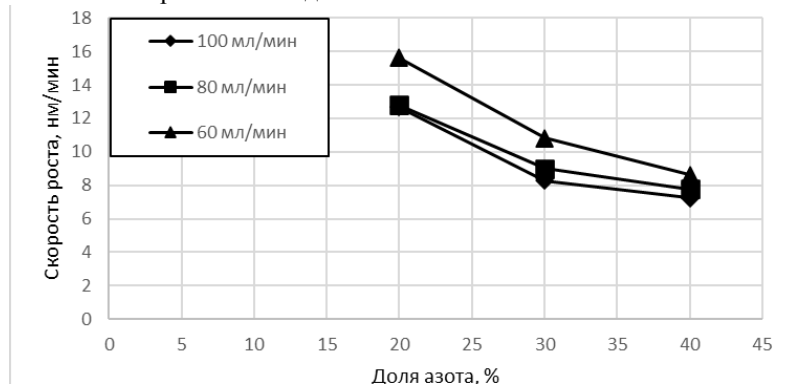


рис.1. Зависимость скорости роста пленки от доли азота в газовой смеси

Работа выполнена на базе приборного парка ЦКП «ВТАН» НГУ и финансово поддержана проектом ГосЗадания МНВО РФ № FSUS-2024-0020.

Список публикаций:

[1] Shayapov, V. R., Bogoslovtseva, A. L., Chepkasov, S. Y., Asanov, I. P., Maksimovskiy, E. A., Kapishnikov, A. V., Mironova, M. I., Lapega, A. V., Geydt, P. V. // *Coatings*. 2023. V. 13. №. 7. P. 1281.

## Стохастические процессы электрических свойств в сложных многокомпонентных системах CIS

*Диденко Екатерина Алексеевна*

*Дорошкевич Александр Сергеевич, Самедова Улькар Фаррух кызы, Оксенгендлер Борис Леонидович*

*Государственный университет «Дубна»*

*Дорошкевич Александр Сергеевич, к.ф.-м.н.*

*[dea.21@uni-dubna.ru](mailto:dea.21@uni-dubna.ru)*

Проблема возобновляемых источников энергии актуальна в настоящий момент и в аспекте возобновляемой энергетики актуальна разработка устройств, функционирующих на основе новых физических принципов, в частности, активно разрабатываются новые материалы для адсорбционной электроэнергетики. Разработке и использованию приборов преобразования химической энергии адсорбции воды и света в электрический вид посвящено множество работ из передовых научных центров во всем мире. Одним из таких конвертеров является тройное соединение состава  $\text{CuInSe}_2$  (CIS), которое характеризуется высокой эффективностью фотоэлектрической конверсии и является перспективным материалом для использования в фотовольтаике [1].

Материалы на основе  $\text{CuInSe}_2$  являются наиболее перспективными среди полупроводников 21-века, так как могут быть использованы в солнечных элементах [2]. Полупроводниковые соединения на основе селенидов редкоземельных (In, Ga) и переходных металлов (Cu) наиболее предпочтительные как тонкопленочные солнечные элементы, обладающие низкой стоимостью и многообещающей тенденцией в повышении эффективности [3]. Они способны совместить в себе свойства как преобразователей адсорбции молекул воды, так и фотоконвертеров. Варьирование структуры и химического состава  $\text{CuInSe}_2$  путем изменения условий синтеза и добавления легирующих элементов позволяет изготавливать материалы с широким спектром различных физических характеристик.

Таким образом, изучение электрических свойств и структурных особенностей кристаллов на основе  $\text{CuInSe}_2$  с добавлением разных концентраций легирующих добавок было целью данной работы.

В качестве исследуемых объектов использовались соединения состава  $x\text{мол.}\% \text{MeSe}-(100-x)\text{мол.}\% \text{CuInSe}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Mn/Fe}$ ,  $x = 5, 3, 7, 10$ .

Исследование фазового состава кристаллов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М, в отфильтрованном медном излучении с получением результатов в оцифрованном виде (рис. 1). Исследование структуры поверхности проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-200A (фирмы JEOL). Вольт-амперные характеристики были получены в режиме линейной развертки на устройстве P-20X ("Elinns"). В качестве осветителя использовалась галогеновая лампа мощностью 50Вт.

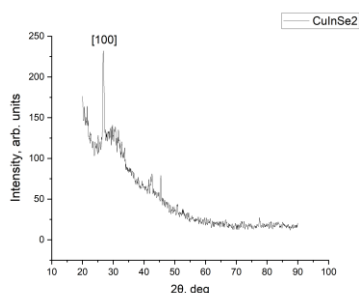


рис. 1. Дифрактограмма кристалла состава  $\text{CuInSe}_2$ .

В ходе работы установлена зависимость вольт-амперных характеристик исследуемых систем от воздействия фотонов и степени гидратированности атмосферы. Электрические параметры материалов имеют накопительный характер: наблюдается циклический процесс возрастания и уменьшения проводимости образцов, среднее время всех полученных циклов составило 60 мин. Отмечено, что время воздействия внешних факторов не влияет на вид кривой. Ранее для поликристаллических систем наблюдались немонотонности в виде неравномерных скачков тока в темновом режиме при высокой степени гидратированности атмосферы ( $\eta > 75\%$ ), такие скачки сохраняются при длительном воздействии влажности и также они подавляются при переходе на световой режим.

Благодарность. Исследование было выполнено в рамках проектов сотрудничества Сербии и ОИЯИ № 373 2023, пункты 4 и 5, проектов сотрудничества Сербии и ОИЯИ № 178, пункты 7 и 8, проектов сотрудничества Беларуси и ОИЯИ № 308, пункты 21 и 22.

Список публикаций:

[1] Гременок В.Ф., Тиванов М.С., Залесский В.Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов // АЭЭ. 2009. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/solnechnye-elementy-na-osnove-poluprovodnikovyh-materialov>.

[2] Sh. M. Gasanly, A. A. Abdurragimov, and U. F. Samedova. The Electric and Thermoelectric Properties of  $\text{CuInSe}_2$ -based Chalcopyrite // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2012, Vol. 48, No. 5, pp. 439–443, 1068–3755, DOI 10.3103/S106837551205004.

[3] Гременок В., Тиванов М. Современные тонкопленочные фотоэлектронпреобразователи на основе халькогенидных материалов // Наука и инновации. – 2023. – №. 11. – С. 57-62.

## Особенности РФЭС-исследования каталитических систем $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L-SiO}_2$

Донских Катерина Георгиевна

Квон Рэн Ил, Ковтунова Лариса Михайловна, Нартова Анна Владимировна

Новосибирский государственный университет

Нартова Анна Владимировна

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

Одноцентровые закрепленные катализаторы являются одной из передовых областей современного гетерогенного катализа [1]. Активными центрами в них выступают атомы переходного металла, входящие в состав комплексов, закрепленных через линкеры – органические цепочки разного состава – на оксидных носителях.

Комплекс  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (COD – 1,5 – циклооктадиен) используется в качестве активного компонента одноцентровых нанесенных катализаторов гидрирования алкенов с активным центром  $\text{Ir}^{1+}$ . Данный комплекс закрепляется на носителе  $\text{SiO}_2$  с помощью линкеров методом пропитки [1]. В работе использовались линкеры состава:  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3$  (а),  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  (б),  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$  (с). Варьируя состав линкера можно влиять на характеристики катализатора, в частности, количество закрепленного комплекса и его стабильность.

Так как система  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L-SiO}_2$  субмонослойная, наиболее информативным методом её изучения является РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). В ранних исследованиях экспериментально

показано, что комплекс деградирует под воздействием рентгеновских лучей [2]. Следовательно, необходимо разработать особые подходы к процедурам записи РФЭС-спектров изучаемых систем. С целью минимизировать влияние рентгеновского излучения на образцы были отработаны методики быстрой записи РФЭС-спектров. В ходе экспериментов показано, что количественный анализ РФЭС-данных целесообразно проводить в течение первых 5 минут экспозиции рентгеновского излучения, закладывая на хлор 2 скана по 0.5 секунд в точке. При данных параметрах падение концентрации хлора незначительно. Запись аналогичного спектра спустя 30 минут после включения пушки показывает потерю хлора в среднем 10%. Данная методика позволяет использовать отношение Ir/Cl в качестве критерия целостности закрепления комплекса.

Отдельно был оценен вклад поверхностных атомов кремния в РФЭС-спектр линию Si2p, который составил 12% для всех вышеперечисленных систем. Это позволило уточнить атомные отношения N/Si для носителей L-SiO<sub>2</sub>: 0.87 (а), 0.30 (б), 0.55 (с) и для носителей с закрепленным комплексом: 0.90 (а), 0.29 (б), 0.57 (с). Данные значения показывают, что количество линкера на поверхность оксидного носителя не меняется при введении комплекса, следовательно, все использованные линкеры стабильны в условиях нанесения активного компонента. При этом, в случае линкера C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub> достигается максимальная степень покрытия SiO<sub>2</sub> линкером, что коррелирует с максимальной загрузкой активного компонента. Также были посчитаны отношения Ir/Si: 1.07 (а), 0.39 (б), 0.52 (с) и отношения Ir/N: 1.18 (а), 1.34 (б), 0.90 (с). Тот факт, что отношение Ir/N > 1, говорит о том, что комплекс может связываться с линкером с сохранением димера, координируясь к линкеру через один Ir. Анализ экспериментальных спектров Ir4f указывает на разницу в форме РФЭС-линий в зависимости от линкера. При этом согласно атомным отношениям Ir/Cl во всех случаях предполагается сохранение целостности закрепления комплекса [Ir(COD)Cl]. Апроксимация пиков Ir4f и Si2p функциями Гаусса-Лоренца позволила выявить уширение спектров в случаях с ликером (б) и (с). Причиной уширения может служить как дифференциальная подзарядка, так и наличие дополнительного химического состояния иридия. Анализ полученных данных указывает на то, что во всех случаях иридий находится в состоянии Ir<sup>1+</sup>, а изменение формы линии определяется особенностями образцов, связанными с закреплением линкера на оксидном носителе.

Таким образом, в данной работе продемонстрированы возможности метода РФЭС как инструмента, позволяющего установить влияние природы линкера на активный компонент закрепленного одноцентрового катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032), а также при поддержке Программы Приоритет-2030.

Список публикаций:

[1] Nartova A.V., Kvon R.I., Kovtunova L.M., Skovpin I.V., Koptuyug I.V. and Bukhtiyarov V.I. // XPS and HR TEM elucidation of the diversity of titania-supported single-site Ir catalysts performance in spin-selective propene hydrogenation // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023, 24.

[2] Fernando N. K., Cairns A. B., Murray C. A., Thompson A. L., Dickerson J. L., Garman E. F., Ahmed N., Ratcliff L.E., Regoutz A. *Structural and Electronic Effects of X-ray Irradiation on Prototypical [M(COD)Cl]<sub>2</sub> Catalysts*. *J. Phys. Chem. A* 2021, 125, 34, 7473–7488

## Кинетика диффузионного массопереноса серебра в многослойных структурах системы Ag/AlN

Дружинин Александр Владимирович<sup>1</sup>  
Claudia Cancellieri<sup>2</sup>, Jolanta Janczak-Rusch<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук

<sup>2</sup>Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology

[druzhinin@issp.ac.ru](mailto:druzhinin@issp.ac.ru)

Исследование эволюции микроструктуры многослойных структур (МС), вызванной тепловым воздействием, имеет принципиальное значение для расширения области промышленного применения таких материалов. Одним из отличительных механизмов термической деградации МС является отток одного из компонентов на поверхность структуры [1]. Этот процесс происходит при температурах существенно более низких, чем температура плавления компонента, что предоставляет новые возможности для создания твердофазных припоев на их основе.

В данной работе представлен экспериментально-модельный подход для количественного исследования кинетики диффузионного массопереноса серебра из объема многослойной структуры системы Ag/AlN на ее поверхность. МС системы Ag/AlN были получены методом магнетронного распыления мишени. Толщина



каждого слоя 10 нм, число повторений каждого слоя в структуре 20 (т.е. количество бислоев Ag+AlN). Экспериментальный анализ основан на *in situ* анализе эволюции интенсивности сигнала рентгеновской дифракции, полученной от фазы серебра на поверхности МС, в геометрии скользящего пучка при одновременном отжиге при температурах 230, 330, 425°C в потоке азота. Для анализа экспериментальных данных была разработана диффузионная модель, где в качестве основной движущей силы диффузии серебра рассматривается стремление системы уменьшить (сжимающие) остаточные механические напряжения в слоях серебра, которые появляются в процессе напыления последних. На начальной стадии отжига в объеме МС системы Ag/AlN появляются каналы диаметром порядка 20 нм, формирование которых связано с термическим травлением границ зерен серебра [2,3]. В процессе отжига атомы серебра диффундируют на поверхность МС по стенкам каналов. При выбранных температурах отжига кинетика массопереноса серебра на поверхность МС определяется преимущественно диффузией серебра вдоль межфазных границ раздела Ag/AlN (объемная самодиффузия серебра пренебрежительно мала): кинетика массопереноса лимитируется кинетикой диффузии серебра в объеме слоя, т.к. диффузия по стенке канала (механизм поверхностной диффузии) является наиболее быстрой. Исходя из полученной модели, были определены коэффициенты диффузии ( $1.98 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$  при 230°C,  $3.04 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  при 330°C,  $1.28 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$  при 425°C) и энергия активации диффузии ( $0.57 \pm 0.01 \text{ эВ}$ ) серебра вдоль межфазных границ раздела Ag/AlN. Полученная температурная зависимость коэффициента диффузии имеет следующий вид:  $D = (4.40 \pm 0.48) \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{(0.57 \pm 0.01) \text{ эВ}}{kT}\right) \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00006 (<https://rscf.ru/project/22-72-00006/>) «Термическая стабильность многослойных структур системы Ag/AlN».

Список публикаций:

- [1] A. V. Druzhinin, D. Ariosa, S. Siol, N. Ott, B. B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L. P. H. Jeurgens, Cancellieri // *Materialia*. 2019. T. 7. C. 100400.  
 [2] W. W. Mullins // *Journal of Applied Physics*. 1957. T. 28. C. 333–339.  
 [3] A. V. Druzhinin, C. Cancellieri, E. A. Klyatskina, A. A. Mazilkin, N. N. Khrapova, B. B. Straumal, J. Janczak-Rusch // *Surf. Coatings Technol.* 2023. T. 471. C. 129880.

## Кинетика кристаллизации высокоэнтропийного сплава GdHoScAlCo

Коваленко Дарья Артемьевна

Быков Виктор Анатольевич, Куликова Татьяна Владимировна

Институт Металлургии УрО РАН

Куликова Татьяна Владимировна

[darya.k.2000@list.ru](mailto:darya.k.2000@list.ru)

Высокоэнтропийные сплавы являются относительно новыми материалами, для которых механизмы кристаллизации, термические и кинетические характеристики до сих пор остаются малоизученными. В качестве объекта исследования был выбран состав GdHoScAlCo, так как аморфные сплавы на основе Sc-Al-Co обладают уникальными прочностными и коррозионными характеристиками [1]. Кроме того, добавки редкоземельных элементов (Gd, Ho) заметно влияют на стеклообразующую способность этих сплавов и их механические свойства [1]. Поэтому с целью получения материалов с заданными свойствами было проведено комплексное исследование кинетики кристаллизации сплава GdHoScAlCo в неизотермических и изотермических условиях.

Дифференциальная сканирующая калориметрия в неизотермических условиях обнаруживает сложную четырехступенчатую кристаллизацию аморфного сплава при различных скоростях нагрева. Согласно построенной нелинейной кинетической модели, процесс кристаллизации протекает как комбинированная реакция автокатализа в виде двух параллельных реакционных путей в соответствии с гетерогенной реакцией n-го порядка с автокатализом по уравнению Камала-Сорора.

Исследование в изотермических условиях показало, что время инкубации и кристаллизации сокращается с увеличением температуры отжига. Рассчитанный локальный индекс Аврами  $n$  находился в пределах  $1,5 < n < 2,5$ , что говорит о преобладании в процессе кристаллизации диффузионно-контролируемого трехмерного роста с уменьшающейся скоростью зародышеобразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00100).

Список публикаций:

- [1] K. Gao, X. G. Zhu, L. Chen, W. H. Li, X. Xu, B. T. Pan, W. R. Li, W. H. Zhou, L. Li, W. Huang, Y. Li. // *Recent development in the application of bulk metallic glasses // Journal of Materials Science & Technology*. 2022. 131. 115–121.

# Многослойная YSZ/YAG люминесцентная керамика, активированная ионами редкоземельных элементов

Кокотов Дмитрий Георгиевич

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Валиев Дамир Талгатович, к.ф.-м.н.

[dgk12@tpu.ru](mailto:dgk12@tpu.ru)

Многослойная люминесцентная керамика представляет собой тип керамического материала, для которого характерно скачкообразное пространственное изменение физико-механических свойств, в связи со слоистой структурой, состоящей из различных керамических материалов [1]. Интерес в исследовании таких материалов заключается в возможности направленной коррекции, или активации центров свечения, с целью изменения оптико-люминесцентных свойств и в последующем использовании в качестве преобразователя излучения. В настоящее время наиболее перспективными являются наноструктурированные керамики на основе иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ , YAG) и кубического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). Выбор прозрачных керамик на основе YAG и YSZ в качестве компонентов функционально-градиентных керамик (ФГК), обусловлен комплексом их высоких физико-механических и оптико-люминесцентных свойств. Целью данной работы является исследование структурных и люминесцентных свойств многослойной керамики состава YSZ/YAG, активированной ионами редкоземельных элементов.

Объектом исследования является многослойная люминесцентная керамика состава YSZ/YAG, активированная ионами церия, полученная методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), технологический процесс получения подробно описан в [2] и схематично представлен на рисунке 1а. В результате спекания были получены слоистые образцы ФГК цилиндрической формы, толщиной ~2 мм, диаметром ~14 мм. Для проведения исследований из центральной части образцов вырезали пластинки шириной 13 мм, толщиной 1 мм. Консолидированная методом электро-импульсного спекания многослойная керамика и микрофотография структуры представлены на рисунке 1б. Исследование катодо- и фотолюминесцентных свойств образцов ФГК проводилось при использовании интегрирующей сферы и калиброванного спектрофотометра AvaSpec-ULS3648 с временем интегрирования 1 с., в качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовался лазерный диод с длиной волны 445 нм, катодолюминесценция возбуждалась потоком ускоренных электронов ( $E_{cp}=250$  кэВ,  $t_{1/2}=15$  нс).

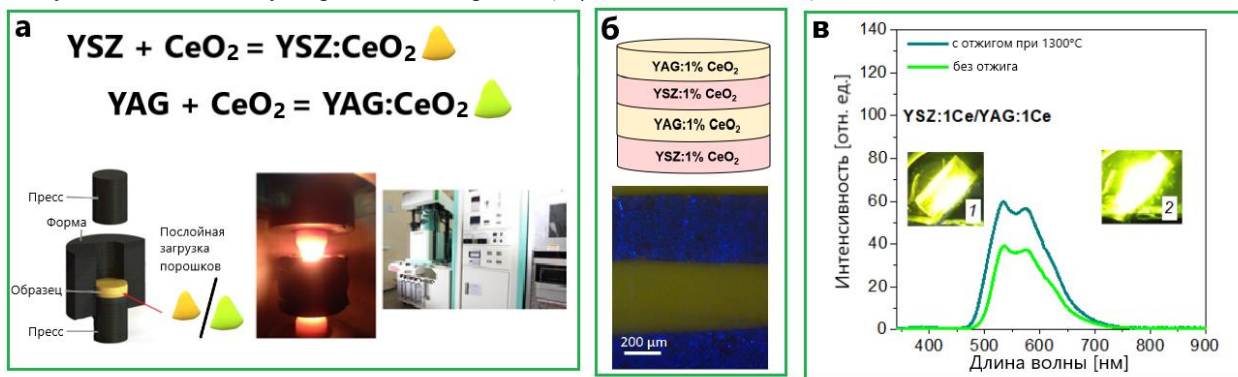


рис. 1 Схема эксперимента (а); модель размещения слоев и микрофотография среза YAG/YSZ керамики (б); спектры катодолюминесценции (в)

В спектрах катодолюминесценции (рис.1в) при возбуждении потоком ускоренных электронов регистрируется широкая полоса свечения в диапазоне 480-750 нм. Данная полоса люминесценции может быть разложена на две полосы гауссовой формы с максимумами при 530 и 560 нм и связана с  $5d_1-4f_1$  ( $^2F_{5/2}$ ) и  $5d_1-4f_1$  ( $^2F_{7/2}$ ) переходами ионов  $Ce^{3+}$ .

В результате проведенных исследований была изготовлена люминесцентная многослойная керамика состава YSZ:CeO<sub>2</sub>/YAG:CeO<sub>2</sub> методом ЭИПС. Исследованы микроструктура и оптико-люминесцентные характеристики полученных образцов люминесцентной многослойной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№. 21-73-10100). В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список публикаций:

- [1] Dongjiang Wu, Jing Shi, Fangyong Niu, et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2022 – Vol. 42., Is. 6. P. 2957-2973  
[2] D. Valiev, S. Stepanov, V. Paygin, et al. // *Ceramics International*. 2023. – Vol. 49., Is. 21. P. 33557-33565

## Исследование смачиваемости медь-графеновых поверхностей

*Комлина Софья Владиславовна*

*Новосибирский государственный университет*

*Андрющенко Владимир Андреевич, к.ф.-м.н.*

*[s.komlina@g.nsu.ru](mailto:s.komlina@g.nsu.ru)*

Графен – это моноатомный слой  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Обладая рекордно высокими характеристиками теплопроводности, переноса зарядов, механической прочности и химической стабильности, он нашёл широкое применение во множестве сфер – от биоинженерии до микроэлектроники [1]. Одной из актуальных задач современной науки является создание поверхностей с заданными свойствами. Такие поверхности могут быть «настроены» под конкретные задачи, обеспечивая оптимальные условия для различных процессов. Графен, благодаря своей уникальной структуре и свойствам [2], представляет собой идеальный материал для создания подобных поверхностей. Исследование бифильных покрытий на основе графена может привести к разработке новых материалов с широким спектром применения и улучшенными характеристиками.

Цель работы – отработать методику синтеза бифильных поверхностей и исследовать характер изменения контактного угла в зависимости от процента покрытия образца графеном.

Для создания образцов применялся метод парофазного осаждения на медную фольгу при атмосферном давлении с использованием метана в качестве углеводорода. Время стандартного синтеза однослойного графена составляет 10 минут [3]. В данной работе этот параметр варьировался от 1 до 30-ти минут, изменяя в диапазоне от 1 до 10 минут процент покрытия образца графеном, а после – число графеновых слоёв. Синтезировано несколько образцов, на каждом из которых измерялся контактный угол после вынесения в атмосферу и до момента стабилизации (в среднем не менее двух часов).

Показано, что начальный контактный угол линейно возрастает с увеличением времени синтеза от  $\sim 13^\circ$  для 1.5 мин до  $\sim 87^\circ$  для 30 минут. Также установлено, что контактный угол увеличивается со временем и после первого часа измерений практически стабилизируется, выходя на нейтральные значения, близкие к собственному контактному углу графита. По изображениям поверхности образцов, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, оценены скорость роста графена и доля покрытия образца графеновой плёнкой. Наблюдаемый характер изменения контактного угла может быть связан со степенью покрытия образца графеном – чем выше доля графена на поверхности, тем больше контактный угол – и его структурой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00260).

Список публикаций:

[1] Dias da Silva, A., Paschoalino, W. J., Damasceno, J. P. V., & Kubota, L. T. *Structure, properties, and electrochemical sensing applications of graphene-based materials* // *ChemElectroChem*. 2020. V. 7(22). 202001168

[2] Saqib Shams S., Zhang R., Zhu J. *Graphene synthesis: a Review* // *Materials Science-Poland*. 2015. V. 33. P. 566-578.

[3] Kondrashov, I., Komlenok, M., Pivovarov, P., Savin, S., Obratsova, E., & Rybin, M. *Preparation of copper surface for the synthesis of single-layer graphene* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11(5). 1071.

## Исследование процесса массопереноса на начальной стадии спекания и его влияние на структуру ZTA композитной керамики

*Малецкий Александр Витальевич<sup>1,2</sup>*

*Дорошкевич Александр Сергеевич<sup>2</sup>, Константинова Татьяна Евгеньевна<sup>1</sup>,*

*Беличко Данил Романович<sup>1</sup>, Волкова Галина Кузьминична<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.А. Галкина*

<sup>2</sup>*Объединенный институт ядерных исследований*

*Константинова Татьяна Евгеньевна, д.ф.-м.н.*

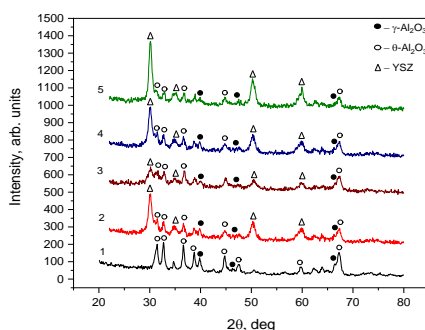
*[Sashamalecki097@gmail.com](mailto:Sashamalecki097@gmail.com)*

В настоящее время существует ряд методов, и активно разрабатываются новые подходы, направленные на оптимизацию технологии получения керамики  $Al_2O_3$ , а также направленные на модернизацию структуры и физико-механических свойств корундовой керамики [1-3]. Одним из способов улучшения свойств  $Al_2O_3$  является создание на ее основе композитной керамики, в частности, широкое применение нашла ZTA керамика [4]. Матрицей ZTA керамического композита служит  $\alpha-Al_2O_3$ , а наполнителем является стабилизированный тремя молярными процентами иттрия диоксид циркония ( $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$  (YSZ)). Добавка YSZ в матрицу  $\alpha-Al_2O_3$  способствует повышению прочности и плотности композитной керамики, однако, при концентрации

YSZ  $\geq 10$  вес.% происходит агломерация зерен  $ZrO_2$  в матрице  $\alpha-Al_2O_3$ , что приводит к разупрочнению керамического композита и ухудшению его физико-механических свойств [5]. Недавние исследования показали, что перспективным методом получения керамики системы ZTA является использование метастабильных фаз оксида алюминия в качестве основы для получения композитной керамики. Такой подход позволяет получать керамические композиты системы  $Al_2O_3 + n\%$  YSZ с высокими физико-механическими свойствами при значительно меньших температурах спекания в сравнении с системой на основе стабильного  $\alpha-Al_2O_3$ . Также, использование полиморфных фаз оксида алюминия в связке с обработкой компактов высоким гидростатическим давлением препятствует процессу образования агломератов зерен диоксида циркония в матрице оксида алюминия [1].

В данной работе приведены результаты исследования влияния механизма массопереноса на начальной стадии спекания смеси метастабильных нанопорошков состава  $\gamma+\theta-Al_2O_3 + n\%$  YSZ ( $n = 0, 1, 5, 10, 15$  вес.%) на структуру керамического композита  $\alpha-Al_2O_3 + n\%$  YSZ ( $n = 0, 1, 5, 10, 15$  вес.%), в зависимости от концентрации легирующей примеси YSZ и обработки порошков высоким гидростатическим давлением (ВГД) (300 и 700 МПа).

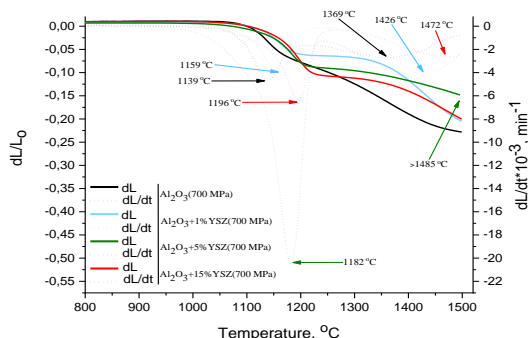
Методом РСА в указанных системах установлен “эффект взаимной защиты от кристаллизации” порошковых смесей, который наиболее полно проявляется в системе  $\gamma+\theta-Al_2O_3 + 5$  вес.% YSZ. Дифрактограммы указанных порошковых смесей приведены на *рис. 1*.



*рис. 1. Дифрактограммы порошковых смесей, отожженных при 1000 °С:*

1 -  $Al_2O_3 + 0\%$ YSZ, 2 -  $Al_2O_3 + 1\%$ YSZ, 3 -  $Al_2O_3 + 5\%$ YSZ, 4 -  $Al_2O_3 + 10\%$ YSZ и 5 -  $Al_2O_3 + 15\%$ YSZ

Поведение нанопорошков на начальной стадии спекания исследовали методом дилатометрии при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин, в диапазоне температур от 20 °С до 1500 °С. Установлено, что спекание композитной системы  $\gamma+\theta-Al_2O_3 + n\%$  YSZ ( $n = 0, 1, 5, 10, 15$  вес.%) происходит в две стадии с торможением процесса усадки между стадиями. На первой стадии происходит уплотнение метастабильных фаз оксида алюминия, после чего начинается фазовый переход метастабильного оксида алюминия в стабильную форму  $\alpha-Al_2O_3$  с торможением процесса усадки, затем следует вторая стадия уплотнения  $\alpha-Al_2O_3$ . Полученные дилатометрические данные свидетельствуют, что ключевую роль в получении плотной композитной керамики играет вторая стадия спекания, которая соответствует уплотнению  $\alpha-Al_2O_3$  (*рис. 2*).



*рис. 2. Температурные зависимости изменения линейных размеров и скорости изменения линейных размеров в системах  $\gamma+\theta-Al_2O_3 + n\%$  YSZ ( $n = 0, 1, 5, 15$  вес.%) скомпактированных при ВГД 700 МПа*

Исследование структуры композитной керамики состава  $\alpha-Al_2O_3 + n\%$  YSZ ( $n = 0, 1, 5, 10, 15$  вес.%) показало, что в зависимости от величины механической обработки и концентрации легирующей примеси реализуется два типа структуры: агрегатно- и дисперсно-упрочненная структура. Для ННП < 500 МПа и YSZ  $\geq 5$  вес.% характерна агрегатно-упрочненная структура с малым распределением зерен  $Al_2O_3$  по размерам,

которая реализуется по зернограничному механизму спекания с параметром  $n = 1/3$ . Для  $\text{ННР} \geq 500$  МПа и  $\text{YSZ} \geq 5$  вес.% реализуется дисперсно-упрочненная структура, которой характерно бимодальное распределение зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по размерам и переход от зернограничной диффузии зерен к объемной диффузии с  $n = 1/2$ . Установлено, что системы с  $\text{YSZ} < 5$  вес.% имеют агрегатно-упрочненную структуру и спекаются по механизму объемной диффузии с  $n = 1/2$  независимо от величины ВГД.

Список публикаций:

[1] Maletskyi A.V. et al. // *Ceramics International*, 49, 10, 2023, 16044-16052

[2] Drevet R. et al. // *Vacuum*, 221, 2024, 112881

[3] Dmitriev K. I. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 369, 2024, 113025

[4] Moraes M. et al. // *Materials Research-iberro-american Journal of Materials - MATER RES-IBERO-AM J MATER.* 7.

[5] Maletsky A.V. et al. // *Ceramics International*, 47, 14, 2021, 19489-19495,.

## Термомиграция жидких включений в кристалле KDP

*Марков Егор Игоревич*

*Южный федеральный университет*

*Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.*

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

В настоящее время кристаллы группы дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , сокращенное название – KDP) привлекают большое внимание в силу своих оптических свойств, таких как нелинейность и высокое двулучепреломление. Возникновение метода скоростного роста кристаллов KDP [1] открыло новые перспективы для возможности модификации кристаллов введением примесей различной природы и исследования влияния этих примесей на свойства кристалла [1, 2]. Но использование данного способа роста может приводить к формированию нежелательных включений [3].

Известно, что включениями в кристаллах можно управлять и, в частности, заставить их перемещаться в кристалле под действием градиента температуры в результате так называемого явления термомиграции включений [4, 5].

Поэтому целью данной работы являлось выяснение возможности реализации процесса термомиграции включений в кристалле KDP как способа удаления нежелательных включений из кристалла, возникших во время его роста, а также способа локального введения примесей с помощью движущихся включений.

Для этого, прежде всего, была поставлена серия экспериментов по искусственному созданию свободных жидких включений в кристалле KDP. Было рассмотрено несколько вариантов формирования и герметизации полости в кристалле для последующего образования из неё системы микровключений под действием градиента температуры : через трещины в кристалле, через глухие/сквозные отверстия с последующей их герметизацией, через заполнение раствором KDP свежего скола и дальнейшего его сращивания. Оптимальным способом было выбрано формирование глухих отверстий с последующим заполнением их насыщенным раствором кристалла KDP и герметизацией эпоксидной смолой.

Для проведения экспериментов по термомиграции использовалась ранее изготовленная установка, включающая цифровой микроскоп, хромель-алюмелевые термопары для измерения температуры и определения ее градиента и мощный резистор в качестве нагревательного элемента. Для улучшения качества наблюдений включений при проведении экспериментов возникла необходимость в полировке граней кристалла, которая осуществлялась на специально разработанной полировальной установке.

Для формирования свободных жидких микровключений в кристалле KDP из полости с раствором был использован метод термомиграции : путём нагрева мощным резистором одной из граней кристалла в нём создавался градиент температуры, под действием которого полость деформировалась и частично фрагментировалась. На *рис. 1а* представлена микрофотография образовавшейся группы включений.

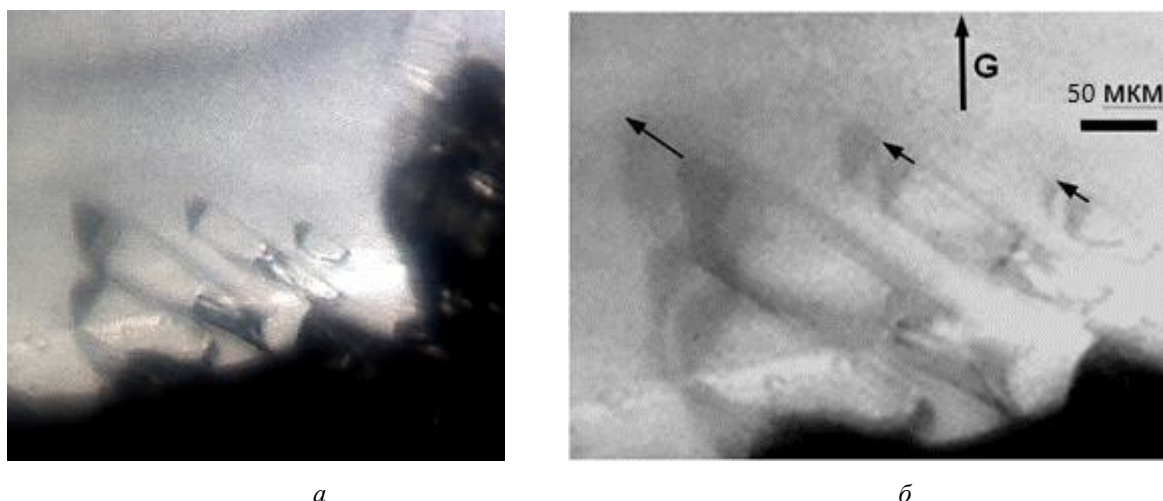


рис.1. Полученная группа включений (а) и их смещение (отмечено стрелками) в результате термомиграции в кристалле KDP в течение 10 часов под действием градиента температуры  $G$  (б)

Исследование миграции созданной группы включений проводилось под действием градиента температуры величиной около 12 К/см. Видеосъемка с помощью цифрового микроскопа показала, что включения действительно перемещаются в кристалле в направлении увеличения температуры, но с некоторым отклонением от направления градиента температуры из-за анизотропии свойств кристалла, прежде всего, анизотропии межфазной кинетики. На рис. 1б представлены фотографии включений в разные моменты времени (с интервалом в 10 часов), наложенные друг на друга для оценки скорости их движения. По сделанным оценкам, скорость термомиграции в рассмотренных условиях составила ~ 3-5 мкм/ч. Увеличение скорости движения включений возможно за счет повышения градиента температуры, однако такие условия термомиграции требуют дополнительного исследования, поскольку могут приводить к росту вероятности появления механических напряжений и дефектов в кристалле.

Список публикаций:

- [1] Раишквич Л.Н. // Соросовский образовательный журнал. 1996. №3. С. 95.
- [2] Грабовский С.В., Шнайдитейн И.В., Струков Б.А. // Физика твердого тела, 2003. Т. 45. № 3. С. 518.
- [3] Верезуб Н.А., Волошин А.Э., Маноменова В.Л., Простомолотов А.И. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 654.
- [4] Леммлейн, Г.Г. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 2. С. 325.
- [5] Anthony T.R. Cline H.E. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 3380.

## Связь непараболической кинетики твердофазных реакций с ростом зерен

**Никифоров Ярослав Александрович**

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*

*Бакланова Наталья Ивановна, д.х.н.*

*[y.nikiforov@g.nsu.ru](mailto:y.nikiforov@g.nsu.ru)*

Явление так называемой аномальной диффузии наблюдается в широком спектре систем, от пористых геологических пород до движения белков в клетках и до аморфных сред. Для нее характерна нелинейная зависимость среднего квадрата смещения частиц от времени,  $\langle x^2 \rangle \sim t^\alpha$  при  $\alpha \neq 1$ . Она объясняется временной эволюцией диффузионной среды и изменением транспортных характеристик частиц во времени. В области химии твердого тела аномальная диффузия проявляет себя в так называемой непараболической кинетике реакций. Такая кинетика характеризуется увеличением толщины слоя продуктов в реакции  $A + B = IL$  по степенному закону  $l = kt^{1/n}$ , где  $n > 2$ , в отличие от обычного диффузионного режима ( $l \sim t^{1/2}$ ) или режима, определяемого скоростью реакции на границе ( $l \sim t$  при  $t \rightarrow 0$ ). В литературе непараболическую кинетику объясняют ростом зерен, происходящим параллельно протеканию химической реакции. Однако на данный момент справедливость данной гипотезы продемонстрирована лишь в частном случае тонкого слоя.

Целью данной работы является установление связи между ростом зерен продукта твердофазной реакции с непараболической кинетикой реакции.

Мы рассматриваем реакцию  $A + B = IL$ , предполагая, что подвижность атомов  $A$  существенно выше подвижности атомов  $B$ . В таком случае,  $A$  является основным диффундирующим компонентом внутри фазы продукта  $IL$ , граница  $A/IL$  остается неподвижной, реакция протекает на границе  $IL/B$ , которая при этом является



подвижной. Кроме того, мы рассматриваем случай диффузионного контроля, при котором концентрации компонентов на границах остаются постоянными, а любой бесконечно малый избыток компонента А на границе  $IL/B$  приводит к мгновенному образованию дополнительного количества фазы  $IL$ . Такая система описывается набором уравнений:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x, t) \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad 0 \leq x \leq \ell \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tilde{V}} \frac{d\ell}{dt} = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\ell} \quad (2)$$

$$C(0, t) = C_{max}, \quad C(\ell, t) = C_{min}, \quad \ell(0) = 0 \quad (3)$$

где  $C$  — концентрация диффундирующего компонента,  $C_{max}$  — концентрация атомов А в фазе  $IL$  на границе  $A/IL$ ,  $C_{min}$  — концентрация атомов А в фазе  $IL$  на границе  $IL/B$ ,  $D$  — коэффициент химической диффузии,  $\ell$  — координата движущейся границы,  $\tilde{V}$  — объем фазы продукта, приходящийся на один атом диффундирующего компонента.

Рост зерен описывается степенным законом:

$$L^m = \kappa t \quad (4)$$

где  $L$  — средний диаметр зерна,  $\kappa$  — константа роста зерен. Влияние размера зерен проявляется при большом вкладе зернограничной диффузии в общий процесс транспорта атомов:

$$D = gD_{GB} + (1 - g)D_B \quad (5)$$

где  $D_{GB}$  — коэффициент зернограничной диффузии,  $D_B$  — коэффициент объемной диффузии,  $g$  — эффективная объемная доля зернограничных областей, обратно пропорциональная среднему диаметру  $L$ . В случае преобладания зернограничной диффузии ( $gD_{GB} \gg D_B$ ) изменение среднего размера зерен продукта приводит к тому, что изменение толщины слоя продуктов подчиняется степенному закону. А именно, если рост зерен описывается уравнением (4), то рост слоя продуктов описывается уравнением  $l \sim t^{1/n}$ , а показатели степени в этих уравнениях связаны соотношением:

$$\frac{1}{m} + \frac{2}{n} = 1 \quad (6)$$

Уравнение (6) также объясняет, почему экспериментально наблюдаемые значения  $n$  находятся в пределах от 2 до 4. Значение  $n = 2$  (обычная диффузия) получается при  $m \rightarrow \infty$ , т. е. отсутствии роста зерен. В свою очередь  $n = 4$  получается при  $m = 2$ , минимальному зафиксированному показателю степени в степенном законе (4), соответствующему нормальному росту зерен.

Полученная теоретическая зависимость (6) также была проверена экспериментально для реакции  $ZrC + 3Ir = ZrIr_3 + C$  при  $1600^\circ\text{C}$ . Полученные кинетические кривые роста зерен и толщины слоя продуктов (рис. 1) позволяют оценить сумму в уравнении (6) как  $(1/m + 2/n) = 1.05 \pm 0.07$ , что согласуется с предложенной теоретической моделью.

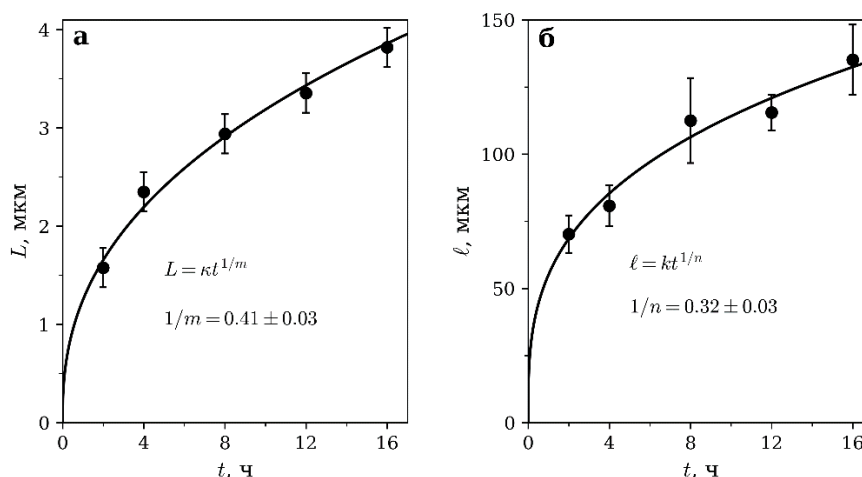


рис. 1 Кинетические кривые для реакции в системе  $ZrC-Ir$  при  $1600^\circ\text{C}$ : а – зависимость среднего размера зерен продукта  $ZrIr_3$  вблизи границы с  $Ir$  от времени; б – зависимость средней толщины слоя продуктов от времени

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 23-19-00212.

# Исследование электродинамических свойств композитов на основе ОУНТ и графена в диапазоне частот от 2 до 4 ГГц

Нуриахметов Заур Наилевич<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

<sup>2</sup>Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН

Черноусов Юрий Дмитриевич, к.т.н.

[zaur.nuriakhmetov@gmail.com](mailto:zaur.nuriakhmetov@gmail.com)

Целью данной работы является исследование свойств ЭМ-экранирования композитов на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и графена в S диапазоне СВЧ излучения (2-4 ГГц). Для получения тонких пластин из композита применен метод аэрографического распыления суспензии ОУНТ на подложку с последующим удалением растворителя. Исследованы два вида ОУНТ: с примесями металлических частиц (остатками катализатора синтеза ОУНТ) и без них. Измерены коэффициенты отражения и пропускания плоских пластин в S диапазоне СВЧ. Измерения проводились следующим образом: пластина из исследуемого композита помещалась в поперечном сечении прямоугольного волновода, затем с помощью векторного анализатора измерялись S11 и S21 характеристики, отвечающие за коэффициенты отражения и прохождения соответственно. На основе этих данных было произведено вычисление проводимости композитов используя стандартную TRL методику. В работе также предложена методика измерения проводимости тонких плёнок, основанная на измерении добротности резонатора, часть поверхности которого выполнена из изучаемых пластин. Проведено сравнение результатов измерения проводимостей исследуемых композитов двумя методиками.

Исследуемые композиты обладают высокими значениями коэффициента отражения (сравнимыми с медью) и низкими значениями коэффициента пропускания. На *рис. 1* приведены значения коэффициента ЭМ-экранирования (TSE) для различных образцов композита. Показано, что для достижения максимальной эффективности ЭМ-экранирования рекомендуется использовать очищенные от катализатора ОУНТ, а также растворитель с минимальным поверхностным натяжением и отсутствием ПАВ. Проводимость полученных образцов композитов находится в диапазоне от 0,015 до 0,200 МСм/м. Результаты данной работы могут быть использованы для разработки материалов эффективно экранирующих ЭМ-волны.

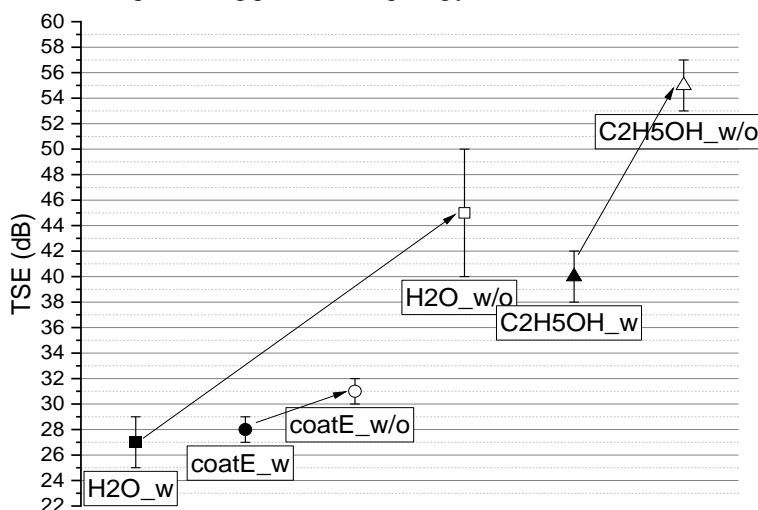


рис. 1 Коэффициент электромагнитного экранирования композитов на основе различных матриц и ОУНТ. Символы w и w/o указывают на наличие или отсутствие металлических примесей в ОУНТ



## Обработка заэвтектического силумина импульсным электронным пучком с последовательным снижением плотности энергии пучка электронов

*Рыгина Мария Евгеньевна<sup>1</sup>*

*Петрикова Елизавета Алексеевна<sup>1</sup>, Иванов Юрий Федорович<sup>1</sup>, Воробьев Максим Сергеевич<sup>1</sup>, Москвин Павел Владимирович<sup>1</sup>, Прудников Александр Николаевич<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН*

*<sup>2</sup>Сибирский государственный индустриальный университет*

*[L-7755me@mail.ru](mailto:L-7755me@mail.ru)*

Модификация поверхности концентрированными электронными пучками позволяет производить высокоскоростную кристаллизацию поверхностного слоя образцов различных металлов и сплавов. Формирующаяся субмикро- наноразмерная структура находится в неравновесном состоянии, характеризуется высокими механическими и трибологическими свойствами. Заэвтектический силумин - сплав на основе алюминия, вторым компонентом которого является кремний, имеет высокую коррозионную стойкость, малый удельный вес, из-за высокого содержания кремния (более 12 вес.%) обладает низким коэффициентом термического расширения. Данный сплав является перспективным для изготовления подшипников качения, а также деталей поршневой группы. В свою очередь наличие в структуре заэвтектического силумина кристаллов первичного кремния значительных размеров приводит к охрупчиванию материала и делает невозможным применение данного сплава в исходном состоянии без использования различных легирующих элементов и модифицирующих добавок, приводящих к увеличению стоимости конечного изделия [1].

Исследования образцов заэвтектического силумина, облученных импульсным электронным пучком при различных режимах воздействия выявили кратное увеличение твердости и износостойкости сплава, снижение его прочностных характеристик. Так сплав АК 20, модифицированный импульсным электронным пучком (18 кэВ, (15 - 70) Дж/см<sup>2</sup>, 0,3 с<sup>-1</sup>, 150 мкс, 3 имп. в остаточной атмосфере аргона при давлении 0,02 Па) [2] продемонстрировал, вследствие частичного растворения кристаллов первичного кремния, увеличение твердости сплава более чем в 2,5 раза, износостойкости в 3,9 раза (30-50 Дж/см<sup>2</sup>, 0,3 с<sup>-1</sup>, 150 мкс), при этом временное сопротивление разрыву материала снизилось в 1,3 раза. Данные сканирующей электронной микроскопии показали наличие нерастворившихся кристаллов первичного кремния в приповерхностном слое, расположенных на различной глубине в зависимости от режима модификации, которые являются концентраторами напряжения, снижая характеристики прочности и пластичности. Следует также отметить, что облучение силумина импульсным электронным пучком, независимо от режима воздействия, сопровождается искажением геометрии изделий [3].

Предложен способ модификации поверхности образцов в едином вакуумном цикле многократной обработкой при ступенчатом снижении плотности энергии пучка электронов по схеме (50+30+15+10) Дж/см<sup>2</sup> (0,3 с<sup>-1</sup>, 150 мкс, 3 имп., 0,02 Па), который позволяет сохранить геометрию изделия и произвести полировку облучаемой поверхности. После обработки твердость образцов увеличивается в 1,5 раза по сравнению со сплавом в исходном состоянии. Отметим, что данный способ воздействия обладает хорошей повторяемостью результатов. Последовательность обработки обусловлена постепенным снижением толщины обрабатываемого слоя, тем самым энергия, отводимая в основной объем материала, будет инициировать отпуск нижележащих слоев, приводя к снятию напряжений, возникших при взаимодействии поверхности заэвтектического силумина с импульсным электронным пучком, дополнительно воздействуя на кристаллы первичного кремния и частично их растворяя в основе.

Предлагаемый способ обработки силумина импульсным электронным пучком может быть применен при изготовлении деталей поршневой группы, подшипников скольжения, не приводя к значительному увеличению стоимости конечного продукта.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10015-П).

Список публикаций:

[1] Иванов Ю.Ф., Ереско С.П., Клопотов А.А., Рыгина М.Е., Петрикова Е.А., Тересов А.Д. // Сибирский аэрокосмический журнал. 2021. Т. 22. № 2. С. 371.

[2] Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Известия вузов. Физика. - 2008. - Т. 51. - № 5. - С. 60-70.

[3] Рыгина М.Е., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Иванов Ю.Ф. // Вестник Московского авиационного института. 2018. Т. 25. № 4. С. 248.

# Исследование процесса спекания LiZn феррита, изготовленного методом 3D печати

Свирков Александр Сергеевич

Лысенко Елена Николаевна, Николаев Евгений Владимирович, Власов Виталий Анатольевич

Томский политехнический университет

Лысенко Елена Николаевна, д.т.н.

[svirkov@tpu.ru](mailto:svirkov@tpu.ru)

В последнее время бурно развиваются аддитивные технологии изготовления материалов, которые уже широко используются для изготовления изделий сложной формы из пластмасс, металлов и сплавов. Достижения в области аддитивного производства открывают новые возможности для изготовления керамики, которые могут обеспечить более высокую эффективность и производительность при меньших затратах. Некоторые исследования уже были проведены, и они показали практическую возможность аддитивного получения и использования ферритов на основе NiZn, Sr и Ba [1-5].

Цель настоящей работы заключается в исследовании методом дилатометрии и сканирующей электронной микроскопии процесса спекания ферритовой керамики, полученной аддитивным методом, основанном на экструзионном нанесении ферритовой пасты и последующего высокотемпературного спекания.

В качестве объекта исследования выбран литий-цинковый феррит состава  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ , который широко используется в электронной технике и биомедицине. Схема спекания ферритовой керамики включает следующие технологические цепочки: синтез феррита твердофазным методом при температуре 900 °С с использованием карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оксида цинка  $\text{ZnO}$ ; смешение ферритового порошка с оксидом висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1, 2 вес.%); изготовление ферритовой пасты с определенной вязкостью (феррит/связка в весовом соотношении 80/20) с использованием шаровой мельницы; экструзионное нанесение ферритовой пасты на подложку и формирование образца в виде таблетки определенной толщины; спекание образцов в дилатометре при 1100°С.

В качестве связующего для получения ферритовой пасты в работе использовался раствор этилцеллюлозы в терпинеоле (ЭЦТ). Экструзионная печать пастой проводилась на принтере Voltera V-one. Принцип действия данного принтера основан на непрерывном поршневом дозировании материала через сопло с малым внутренним диаметром. Перемещение поршневого дозатора системой позиционирования по координатам, заданным цифровым файлом, позволял создавать рисунок на поверхности подложки.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Исследование процессов усадки образцов в процессе их спекания проводилось при термическом нагреве с помощью высокочувствительного дилатометра Netzsch DIL 402C.

Методом дилатометрического анализа показано, что скорость и температура интенсивной усадки при спекании образцов зависит от концентрации вводимой легкоплавкой добавки в синтезированные ферритовые порошки перед их спеканием. При этом плотность ферритов увеличивается, а пористость уменьшается с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в образцах. Результаты исследования СЭМ изображений показали, что наилучшая плотность спеченной ферритовой керамики достигается в случае добавления в ферритовый порошок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в количестве 2 вес.%. Относительная плотность таких образцов составила 85.5%. Рентгенофазовый анализ показал, что все спеченные образцы являются монофазным продуктом и соответствуют химической формуле литий-цинковой феррошпинели исследуемого состава.

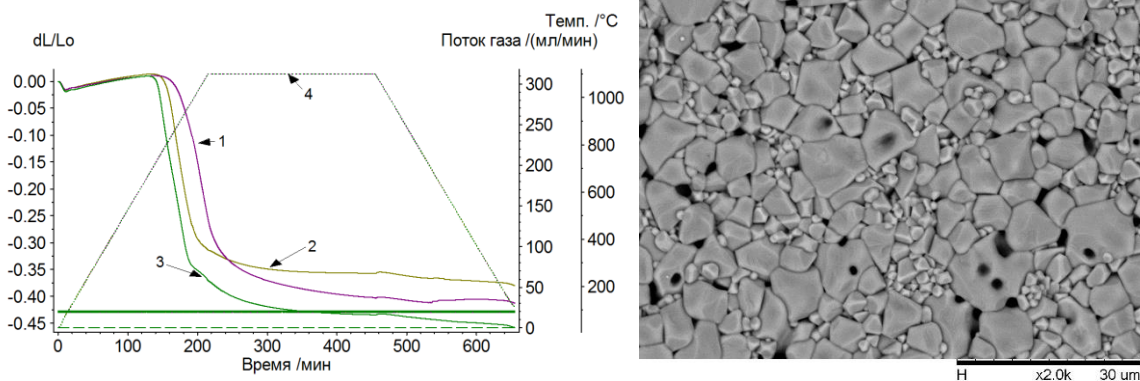


рис.1. Данные дилатометрического и СЭМ анализов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-19-00183).

Список публикаций:

- [1] An, T. et al. // *Ceramics International*. 2020. V.46. P.6469-6476.  
[2] Bissanagari, M. et al. // *Ceramics International*. 2015. V.41. P.8023-8027.  
[3] Wei, X. et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. V.42. P.1522-1529.  
[4] Yang, F. et al. // *Ceramics International*. 2018. V.44. P.22370-22377.  
[5] Wei, X. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. V.493. P.165664.

## Фотопроводимость графена с наночастицами титана

Сорокин Дмитрий Владимирович

Гареев Тимур Ильясович, Зайцев Олег Валерьевич

Институт теплофизики СО РАН

Смож Дмитрий Владимирович, д.ф.-м.н.

[d.sorokin@g.nsu.ru](mailto:d.sorokin@g.nsu.ru)

Нулевая ширина запрещенной зоны в графене и независимость величины поглощения света от длины волны в широком спектре делают графен многообещающим материалом в фотонных приложениях [1]. Например, фотоприемники на основе кремния ограничены длиной волны около 900 нм из-за ширины запрещенной зоны 1,1 эВ. Кроме того, однослойный графен демонстрирует высокий коэффициент оптического поглощения ( $7 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) в широком диапазоне от 300 до 2500 нм, что значительно выше, чем у обычных полупроводниковых материалов [2]. В то же время двумерная структура графена позволяет управлять его коэффициентом поглощения, варьируя количество слоев или функционализируя его поверхность элементами с различной степенью поглощения света. Это качество двумерного материала открывает многообещающие перспективы для использования графена в различных оптических устройствах, таких как светодиоды, солнечные элементы, фотокатализаторы, биосенсоры и фотоприемники.

Данная работа посвящена изучению фотопроводимости графена, модифицированного наночастицами титана. В литературе выделяют три механизма образования фотопроводимости: фототермоэлектрический, болометрический и фотоэлектрический. Первые два механизма основаны на нагреве графеновых структур внешним излучением. Третий механизм, фотоэлектрический, основан на поглощении электронами в валентной зоне фотонов, и тем самым образовывании электронно-дырочной пары. В результате при приложенной разности потенциалов на контактах возникает изменение проводимости, т. е. разделение полученной электронно-дырочной пары и образования фототока. В данном исследовании эксперименты проводились на графене, синтез которого методом CVD на медной подложке подробно описан в [3]. Далее медь стравливалась и графеновая пленка переносилась на кремний. Проводящие контакты были изготовлены методом магнетронного распыления и состояли из адгезивного слоя титана толщиной 1 нм и слоя меди толщиной 300 нм. Нанесение наночастиц на поверхность графена осуществлялось в режиме импульсного распыления титановой мишени с временами 2, 4, 8 секунд. В результате получена зависимость изменения сопротивления графена при облучении светодиодом от времени распыления титановой мишени. Таким образом, нанесение наночастиц титана методом магнетронного распыления на поверхность графена позволяет повысить его фотопроводимость.

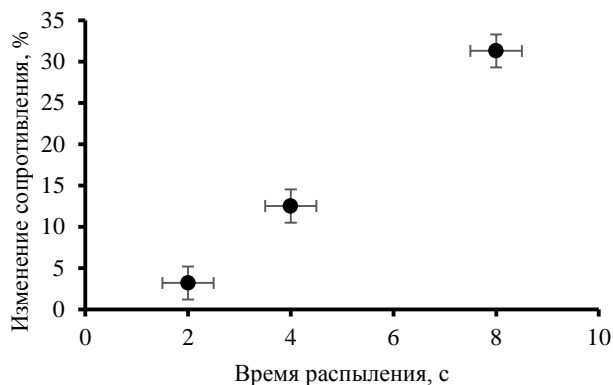


рис.1. Зависимость изменения сопротивления графена от времени распыления наночастиц титана

Список публикаций:

- [1] F. Xia, H. Yan, P. Avouris, *Proceedings of the IEEE*, 101, 1717, (2013).  
[2] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, *Nature photonics*, 4, 611, (2010).  
[3] I. A. Kostogrud, E. V. Boyko, D. V. Smovzh, *Materials Chemistry and Physics*, 219, 67, (2018).

## Структура и магнитные свойства наночастиц FeNi@C по данным ЯМР и мессбауэровской спектроскопии

Суворкова Екатерина Витальевна

Гермов Александр Юрьевич, Уймин Михаил Александрович, Ермаков Анатолий Егорович  
Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
Михалев Константин Николаевич  
[e.v.suvorkova@mail.ru](mailto:e.v.suvorkova@mail.ru)

На протяжении многих лет остаются неясными на локальном уровне процессы магнитного перехода вблизи инварного состояния в железоникелевых сплавах. Традиционные методы исследования материалов, как, например, рентгеновская дифракция, малоэффективны при работе с мелкими наночастицами, поскольку регистрируют только одну основную фазу. В связи с этим в данной работе использовались резонансные методики, а именно: ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и мессбауэровская спектроскопия, позволяющие изучать локальное атомное окружение, напрямую определяя фазовый состав.

Наночастицы Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>@C (x=0.25, 0.50, 0.75) были получены газофазным синтезом [1] с использованием проволоки чистого никеля и железа. Часть образцов была подвержена температурному отжигу при T = 400 °C в течение 4 часов с целью получения однородного состава. Все исследуемые частицы имеют средний размер 5 нм, согласно ПЭМ и измерениям удельной поверхности (метод БЭТ). Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о ГЦК структуре, которая также подтверждается кольцевой дифракцией электронной микроскопии. Кривые намагничивания соответствуют суперпарамагнитному состоянию с температурой блокировки ниже комнатной. Также для сравнения были изучены аналогичные наночастицы без углеродной оболочки размером 21 нм.

Были получены спектры ЯМР <sup>57</sup>Fe, <sup>61</sup>Ni в локальном поле при T = 4.2 K и мессбауэровские спектры <sup>57</sup>Fe при комнатной температуре в трансмиссионной геометрии, в том числе в поле H = 6 кЭ. В модели, учитывающей только первую координационную сферу из 12 атомов, сверхтонкие поля определяются следующим образом [2,3]:

$$H_{Ni} = a\mu_{Ni} + b\bar{\mu}(c), \quad (1)$$

где  $\mu_{Ni}$  – магнитный момент атома никеля,  $a = -16.7$  кЭ/ $\mu_B$  и  $b = -118.7$  кЭ/ $\mu_B$  – коэффициенты, определенные с учетом данных ЯМР, а  $\bar{\mu}(c)$  – средний магнитный момент при концентрации  $c$  никеля:

$$\bar{\mu}(c) = c\mu_{Ni} + (1 - c)\mu_{Fe}. \quad (2)$$

Сверхтонкие поля на железе определяются аналогичным образом с коэффициентами  $a = -80$  кЭ/ $\mu_B$  и  $b = -75$  кЭ/ $\mu_B$ . В диапазоне от 5 до 12 атомов никеля в ближайшем окружении в простом приближении магнитные моменты никеля и железа считаем постоянными и равными  $0.6 \mu_B$  и  $2.7 \mu_B$  соответственно. При понижении концентрации никеля менее ~50% средний магнитный момент сплавов FeNi демонстрирует отклонение от кривой Слейтера-Полинга, в связи с возникновением антиферромагнитного взаимодействием между атомами железа.

Обычно при концентрациях никеля менее ~30% в сплавах FeNi реализуется ОЦК структура, что наблюдается в более крупных исследуемых образцах без углеродной оболочки Fe<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub> и в литературных данных, однако наночастицы Fe<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>@C имеют ГЦК структуру. Это связано с внедрением атомов углерода из оболочки, а также, возможно, наноразмерностью, как, например, в случае кобальта, в котором при переходе к наномасштабам становится предпочтительней ГЦК, а не ГПУ структура, согласно прошлым экспериментальным данным. Полученные значения сверхтонких полей также превышают литературные значения, ввиду однодоменности частиц, за счет вклада размагничивающего поля.

Анализ результатов комплекса методов показал, что наночастицы всех составов представляют собой неоднородные неупорядоченные сплавы. В соответствии с данными ЯМР, исходные составы содержат небольшое количество карбидов железа, которые распадаются после отжига, и выделившийся углерод, по всей видимости, выходит из ядра частиц и включается в оболочку. Упорядоченный сплав в составе частиц при помощи отжига получить не удалось. Помимо этого, при комнатной температуре значительная доля частиц находится в суперпарамагнитном состоянии, о чем свидетельствует мессбауэровская спектроскопия.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Функция», Г.р.№ 122021000035-6).

Список публикаций:

- [1] Tsurin V. A. et al. // *Physics of the Solid State*. 2014. Т. 56. №. 2. С. 287.
- [2] Покатилов В. С. и др. // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 238. №. 6. С. 1336.
- [3] Erich U. et al. // *Journal of Applied Physics*. 1969. Т. 40. №. 3. С. 1491.

## Получение и исследование двумерных систем на основе наночастиц золота

Царенко Андрей Васильевич

Сибирский федеральный университет

Лукьяненко Анна Витальевна, к.ф.-м.н.

[tsarienko.2001@mail.ru](mailto:tsarienko.2001@mail.ru)

В данной работе представлено получение планарных систем на основе самоорганизованных двумерных массивов наночастиц (НЧ) золота. В таких двумерных системах могут наблюдаться локализованные поверхностные плазмоны, т.е. колебания свободных электронов вблизи проводящей поверхности. Такие системы сейчас широко начинают использоваться в таких областях и устройствах, как фотоэлектрические элементы, плазмонные лазеры, биомедицинские и телекоммуникационные приложения и др [1]. Особенно важно применение локализованных поверхностных плазмонов в биосенсорах, что обусловлено высокой чувствительностью частоты плазмона к диэлектрической проницаемости химической среды, окружающей наноструктуру. Большая часть биосенсоров на наличие разнообразных белковых и иных молекул, построены на основе локализованных поверхностных плазмонов. Наличие канала проводимости между металлическими наночастицами приводит к появлению плазмонов с переносом заряда (ППЗ), при котором заряды периодически перемещаются между наночастицами по проводящему каналу. Из-за наличия конечного расстояния между наночастицами и движения носителей между ними по узкому каналу частота ППЗ плазмонов обычно лежит в ИК или терагерцовой области. Применения ППЗ в биосенсорах ИК диапазона является перспективным, так как такое излучение, в отличие от видимого диапазона, может глубоко проникать в биологические ткани. Кроме того, фотоповреждения клеток и тканей в ИК (или терагерцовом диапазоне) несравненно меньше по сравнению с видимым диапазоном.

С помощью химического синтеза [2] были получены системы, состоящие из одиночных наночастиц (НЧ) в воде. В ходе простого одностадийного процесса разложения водного раствора золотосодержащей кислоты  $\text{HAuCl}_4$  под действием цитрата натрия ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ) были получены Au НЧ. Когда температура синтеза поддерживалась в районе  $100^\circ\text{C}$  образовывались наночастицы диаметром 21,4 нм. Точный размер и форма синтезированных Au наночастиц были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

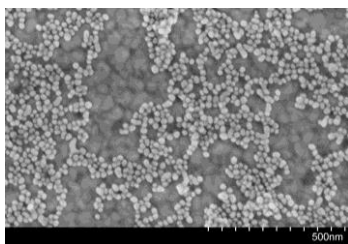


рис. 1. СЭМ – изображение золотых наночастиц на подложке Au/Si(100)

Были получены упорядоченные массивы из НЧ Au на слоях золота, осаждённого на кремниевую подложку (Au/Si(100)), тонкая плёнка золота была получена физическим осаждением. Осаждение НЧ на подложку происходило по методу схожему с методом Ленгмюра-Блоджетт, он также использует самоорганизацию и образование монослоя наночастиц на поверхности раздела двух сред [3]. Формировалась плёнка из Au НЧ на границе раздела воздух-жидкость и переносилась на подложку Si, покрытую Au. Для формирования слоя частиц, предварительно, коллоидный раствор частиц выпаривался в сушильном шкафу в течение 4 часов при температуре  $T = 50^\circ\text{C}$ . Для характеристики полученных Au НЧ на подложке Au/Si были использованы методы АСМ (рис.2) и СЭМ (рис.1). Как видно из СЭМ (рис.1) поверхность полученной подложки имеет большую зернистость, что приводит к неравномерному распределению золотых НЧ по поверхности. Это связано с тем, что подложка (Au/Si) была получена магнетронным осаждением. Из АСМ данных было определено, что из-за морфологии подложки некоторые НЧ ложатся 2-ым слоем, а относительная общая площадь, занимаемая Au НЧ составляет  $S_{\text{отн}} \sim 85 - 90\%$ .

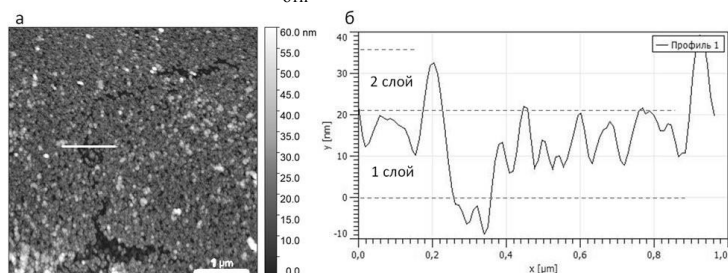


рис.2 а) АСМ-изображение наночастиц на подложке Au/Si, и б) профиль сечения

Также было снято несколько оптических спектров отражения (рис.3). Спектры снимались из разных областей образца (1,2,3,4) так как при осаждение НЧ золота на подложку полученный слой НЧ на поверхности подложки распределялся неравномерно, и образовались области с разным удельным количеством НЧ золота. В местах снятия спектра также были сделаны оптические снимки поверхности, данные снимки по своему виду хорошо согласуются с данными СЭМ (рис.1). Из полученных изображений было найдено, что относительная общая площадь, занимаемая Au НЧ, составляет  $S^1_{отн} \sim 80\%$ ,  $S^2_{отн} \sim 42\%$ ,  $S^3_{отн} \sim 6\%$ , а в области 4 золотых НЧ не было совсем ( $S^4_{отн} = 0\%$ ) и оптический спектр соответствует Au плёнке [4]. Из полученных данных можно увидеть постепенную эволюцию спектра. Видно, что вид спектра коррелирует со значением относительной общей площади, занимаемой НЧ.

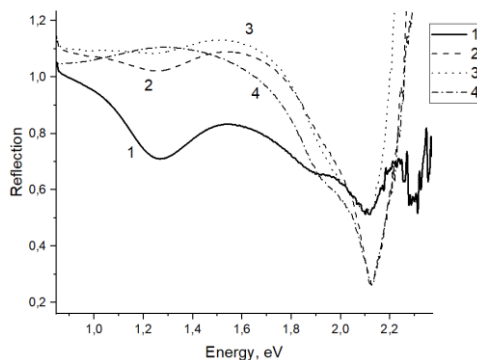


рис.3 Оптический спектр отражения, где 1,2,3,4 обозначают области, в которых были сняты спектры

Таким образом, в данной работе представлен метод получения двумерных систем на основе наночастиц золота, которые могут обладать ППЗ. Для полученной планарной системы были получены данные с АСМ, СЭМ, оптические спектры отражения. Были найдены относительная общая площадь, занимаемая Au НЧ, для различных мест полученной двумерной системы, так как полученная пленка золотых НЧ, осаждалась неравномерно из-за метода получения подложки. Также была представлена корреляция оптических спектров отражения от  $S_{отн}$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 23-12-2007, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-исследовательской деятельности, соглашение № 256.

#### Список литературы:

- [1] Fedorov A. S. et al. //The Journal of Chemical Physics. 2024. Т. 160. №. 8.
- [2] Дыкман Л. А., Богатырев В. А. //Успехи химии. 2007. Т. 76. №. 2. С. 199-213.
- [3] Guo Q. et al. //Langmuir. 2016. Т. 32. №. 18. С. 4530-4537.
- [4] Babar S., Weaver J. H. //Applied Optics. 2015. Т. 54. №. 3. С. 477-481.