

УДК 536: 539.2:548:549
ББК 22.37

21-й Международный междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ОДРО-21, Ростов-на-Дону – Москва - пос. Шепси, 4-9 сентября 2018г. Труды симпозиума.- Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2018. Выпуск 21. Том 1. 196 с

**При поддержке Российского фонда фундаментальных исследований
*грант 18-02-20050***

ISBN 978-5-6041447-5-6

**УДК 536.7: 539.2:548:549
ББК 22.37**

© Научно-исследовательский институт физики
ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет»

ОРГАНИЗАТОРЫ СИМПОЗИУМА

- Российская Академия Наук (РАН),
- Научно исследовательский институт физики
ФГАОУ ВО Южного федерального университета
(НИИ Физики ЮФУ),
- ФГБУН Институт радиотехники и электроники
им. В.А.Котельникова РАН
(ИРЭ РАН),
- ФГБУН Институт металлургии УрО РАН
(ИМЕТ УрО РАН),
- Институт физики им. Л.В.Киренского
ФИЦ КНЦ СО РАН
- Региональная общественная организация
работников науки и образования
(РОО РОН)

при финансовой поддержке

- *Российского Фонда Фундаментальных Исследований
(грант 18-02-20050г)*

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ СИМПОЗИУМА ОДРО-21

Ю.В. Гуляев - академик РАН, ФГБУН ИРЭ РАН председатель. Москва
А.Ю. Гуфан - д.ф.-м.н, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» НИИ физики,
Ростов-на-Дону - зам. Председателя, Ростов-на-Дону
В.Г. Шавров - д.ф.-м.н наук, профессор ФГБУН ИРЭ РАН, зам. Председателя, Москва
Ю.М.Гуфан – д.ф.-м.н, профессор ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
НИИ физики, Ростов-на-Дону - зам. Председателя
С.А. Никитов – член-корр РАН, ФГБУН ИРЭ РАН зам. Председателя, Москва
В.Ф. Балакирев – член-корр РАН, ФГБУН ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург
И.А. Вербенко - д.ф.-м.н, профессор ФГАОУ ВО ЮФУ, НИИ физики Ростов-на-Дону
В.А.Голенищев-Кутузов-д.ф.-м.н, профессор ФГБОУ ВПО «Казанский
государственный энергетический университет», г. Казань
И.И. Чусов - кфмн, ИРЭ ФГБУН РАН, Москва
В.Д. Бучельников - д.ф.-м.н, ФГАОУ ВО Челябинский государственный университет
И.В. Бычков - д.ф.-м.н, ФГАОУ ВО Челябинский государственный университет
С.В. Тарасенко - д.ф.-м.н ДонФТИ им. А.А.Галкина НАНУ, Донецк.
М. А. Гуфан - ученый секретарь симпозиума, ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет» НИИ физики, Ростов-на-Дону
О.В. Наскалова – ФГАОУ ВО Чеченский государственный университет, г. Грозный
И.В. Павлык – зам.генерального директора АО «Энергеик», п. Шепси
К.С. Пинигина – НИИФ ЮФУ Ростов-на-Дону
Б.М. Хуболов – к.ф.-м.н. ФГАОУ ВПО КБГУ, г. Нальчик
А.М. Швецов – техническое обеспечение, НИИФ ЮФУ, Ростов-на-Дону
Н.А. Швецова- бухгалтер, НИИФ ЮФУ Ростов-на-Дону

**ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ СИМПОЗИУМА
ОДРО-21**

- Ю.В. Гуляев** - академик РАН, ФГБУН ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
г. Москва Председатель.
- В.Г. Шавров** - д.ф.-м.н, профессор ФГБУН ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
г. Москва, Зам. председателя.
- С.А. Никитов** – член-корр ФГБУН ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
г. Москва Зам. председателя.
- Ю.М. Гуфан** – д.ф.-м.н, профессор ФГАОУ ВО ЮФУ, НИИ физики
г. Ростов-на-Дону, Зам. председателя.
- А.А. Ахкубеков** - д.ф.-м.н, профессор, ФГБОУ ВПО КБГУ Нальчик.
В.Д. Бучельников - д.ф.-м.н, ФГБОУ ВПО
«Челябинский государственный университет», Челябинск.
И.В. Бычков - д.ф.-м.н, ФГБОУ ВПО
«Челябинский государственный университет», Челябинск.
В.В. Вальков - д.ф.-м.н, профессор ФГБУН
«Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН» г. Красноярск
В.А. Голенищев-Кутузов - д.ф.-м.н, профессор ФГБОУ ВПО
«Казанский государственный энергетический университет», г. Казань
А.Ю. Гуфан – д.ф.-м.н., доцент ФГАНУ «НИИ СПЕЦВУЗАВТОМАТИКА»
г. Ростов-на-Дону.
- Б.С. Карамурзов** - д.т.-н, профессор, ФГБОУ ВПО КБГУ, Нальчик.
- В.В. Коледов** – д.ф.-м.н., ФГБУН ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва.
- Н.А. Конева** - д.ф.-м.н, профессор, ФГБОУ ВПО ТГАСУ, г. Томск
- С.В. Тарасенко** - д.ф.-м.н ДонФТИ им. А.А.Галкина НАНУ, Донецк, Украина
- Л.А. Резниченко** - д.ф.-м.н, профессор, ФГАОУ ВО ЮФУ НИИ физики.
- В.А. Созаев** - д.ф.-м.н, профессор, ФГБОУ ВПО КБГУ, г. Нальчик.
- Х.Б. Хоконов** - д.ф.-м.н, профессор, ФГБОУ ВПО КБГУ КБГУ, г. Нальчик.
- K.Nakamura** – Professor, Institute for Metals, Tsukuba, (Japan)
I.Vitebskii – Professor, University of Texas, S. Antonio (USA)
A. Chabanov – Professor, University of Texas, S. Antonio (USA)
Zhengkuan Jiao – Professor, Zhejiang University, (China)
- М. А. Гуфан** - ученый секретарь симпозиума, ФГАОУ ВО ЮФУ НИИ физики
г. Ростов-на-Дону

Научное издание

ТРУДЫ

21 МЕЖДУНАРОДНОГО МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО СИМПОЗИУМА

«ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И СВОЙСТВА ОКСИДОВ»

**ОДРО-21, г. Ростов-на-Дону – Москва - пос. Шепси
4-9 сентября 2018г.**

ВЫПУСК 21. ТОМ 1

*Научный редактор доктор физ-мат наук, профессор Гуфан Ю.М.
Техническое редактирование Пинигина К.С.*

Сдано в набор 22.08.18.

Печать офсетная, гарнитура Times New Roman. Усл. Печ.л. 16,1

Формат 60x90/8. Тираж 500 экз. Заказ №194

Отпечатано в типографии

ООО «Фонд науки и образования»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая,111

тел. 8-918-570-30-30

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО КАРБИДА ГАФНИЯ МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ МЕХАНОКОМПОЗИТА ГАФНИЙ/УГЛЕРОД ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ФОТОНОВ

А.И. Анчаров^{1,2}, Т.Ф. Григорьева¹, Г.Н. Грачев³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия
e-mail: grig@solid.nsc.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерной физики им Г.И. Будкера СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт лазерной физики СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 15Б, Новосибирск, 630090, Россия

Плавленный карбид гафния получен из порошков карбида гафния и механокомпозиата гафний/углерод путем обработки высокоинтенсивным потоком фотонов. По результатам исследований механокомпозит является более предпочтительным и может использоваться в качестве прекурсора для получения изделий из плавленного карбида гафния методом аддитивных технологий.

PRODUCING A MOLTEN HAFNIUM CARBIDE BY PROCESSING MECHANOCOMPOSITE Hf/C WITH HIGH-INTENSITY FLUX OF PHOTONS

A.I. Ancharov^{1,2}, T.F. Grigoreva¹, G.N. Grachev³

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS,
18 Kutateladze ul., 630128 Novosibirsk, Russia
e-mail: grig@solid.nsc.ru

²Budker Institute of Nuclear Physics, SB RAS,
11, Acad. Lavrentieva Pr., 630090, Novosibirsk, Russia

³Institute of Laser Physics, SB RAS,
15B, Acad. Lavrentieva Pr., 630090, Novosibirsk, Russia

Fused hafnium carbide is obtained from the powders of hafnium carbide and mechanocomposite hafnium/carbon by high-intensity photon flux processing. According to the results of studies, mechanocomposite is more preferable and can be used as a precursor for the obtaining products from fused hafnium carbide by the method of additive technologies.

Карбиды гафния являются самым тугоплавкими из известных на сегодняшний день материалов. По последним данным температура плавления карбида гафния определена как 3965 ± 50 °С, карбида тантала 3768 ± 40 °С, карбида тантала гафния Ta_4HfC_5 3905 ± 40 °С [1]. Кроме того, они являются одними из самых твердых материалов. Развитие современной техники требует создания изделий из материалов, способных выдерживать высокие температуры и обладающих высокой стойкостью к окислению при этих температурах. Кроме высокой температуры плавления карбид гафния обладает высокой твердостью, химической стабильностью, низким давлением пара, хорошим сопротивлением тепловому удару, т.е. свойствами, необходимыми материалам для современной аэрокосмической техники. Карбид гафния обладает низкой работой выхода электронов 2.04 эВ. Для сравнения, широко используемый для изготовления катодов гексаборид лантана имеет работу выхода электрона 2.66 эВ и температуру плавления 2740 °С. Таким образом, из карбида гафния можно изготавливать самые эффективные катоды для крупных ускорителей заряженных частиц.

Изделия из карбида гафния получают методом порошковой металлургии. Так как карбиды плохо прессуются из-за своей высокой твердости, изделия, получаемые при спекании, имеют высокую пористость. Для уменьшения пористости используются методики горячего прессования [2, 3] и с использованием искровой плазмы [4, 5]. Большинство современных работ посвящено способам получения карбида гафния в высокодисперсном состоянии, что позволяет уменьшить пористость и улучшить спекание порошка.

Целью работы было изучение процессов, которые обеспечили бы возможность получения изделий из карбида гафния путем их плавления.

Для решения поставленной задачи использовали метод обработки механокомпозита гафния и углерода высокоинтенсивными потоками электронов и фотонов, дающий возможность быстро разогреть ограниченный объем образца до высокой температуры (свыше 6000 °С). Столь высокие температуры позволяют не только инициировать процесс образования карбида гафния, но и расплавить его.

Были проведены два эксперимента по получению плавного карбида гафния: из порошка карбида гафния и из механокомпозита гафний /углерод при воздействии на образцы высокоинтенсивного лазерного излучения. Навеска образца помещалась в графитовый тигель с внутренним диаметром 9 мм и уплотнялась прессованием. Образец двигался на двухкоординатном столике таким образом, что пучок лазерного излучения освещал образец по спирали, сходящейся к центру. Как видно на рис. 1, образование расплава карбида гафния из механокомпозита начинается раньше, чем из порошка карбида гафния. Дифрактограммы обоих образцов идентичны и совпадают с эталонными для HfC.



Рис. 1. Образцы плавного карбида гафния, полученные из порошка карбида гафния (слева) и из механокомпозита гафния и углерода (справа) в одинаковых условиях.

Толщина слоя плавного карбида гафния, находящегося на слое спеченного, составляет около 0.3 мм.

Из вышеупомянутого можно сделать вывод, что порошки механокомпозита гафния и углерода, как материал для получения изделий из плавного карбида гафния методом аддитивных технологий, более предпочтительны.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы Сибирского отделения РАН «Интеграция и развитие» (проект 73.3).

Список цитируемой литературы

1. *Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K., et. al.* // Scientific reports. 2016. V. 6, № 37962.
2. *Ramqvist L.* // Powder Metallurgy. 1966. V. 9, № 17. P. 26-46.
3. *Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Deason D.M.* // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90, № 2. P. 393-401.
4. *Sciti D., Guicciardi S., Nygren M.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91, № 5. P. 1433-1440.
5. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33, № 8. P. 1479-1484.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОДИФИКАЦИЮ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Л.Б. Атлуханова¹, Г.В. Козлов²

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный медицинский университет»,
367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, пл. Ленина, 1
E-mail: bremovna77@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Показано влияние относительного содержания межфазных областей на уровень межфазной адгезии на примере нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки. Степень дальнего действия поверхности углеродных нанотрубок в модификации полимерной матрицы определяется указанным уровнем. В свою очередь, структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице играет решающую роль в этих процессах.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, структура, межфазная адгезия, межфазные области.

THE INFLUENCE OF SURFACE OF CARBON NANOTUBES ON MODIFICATION OF POLYMER MATRIX

L.B. Atlukhanova¹, G.V. Kozlov²

¹Dagestan State Medical University,
1 Lenina pl., 367000 – Makhachkala, Republic Dagestan, Russian Federation
E-mail: bremovna77@mail.ru

²Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University,
173 Chernyshevski st., 360004 – Nal'chik, Kabardino-Balkarian Republic, Russian Federation
E-mail: i_dolbin@mail.ru

The influence of relative content of interfacial regions on the level of interfacial adhesion on the example of nanocomposites polyurethane/carbon nanotubes was shown. The long-distance action degree of carbon nanotubes surface in modification of polymer matrix is defined by the indicated level. In its turn, the structure of carbon nanotubes in polymer matrix plays the decisive role in these processes.

Key words: nanocomposite, carbon nanotubes, structure, interfacial adhesion, interphase regions.

В настоящее время хорошо известна аномально высокая степень усиления полимерных нанокompозитов при ультрамалых содержаниях углеродных нанотрубок [1, 2]. Обычно этот эффект объясняют модификацией полимерной матрицы поверхностью нанонаполнителя на расстояния, значительно превышающие размер самого нанонаполнителя. Целью настоящего сообщения является аналитическое описание этого эффекта, учитывающее структуру углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита.

В качестве матричного полимера использован сшитый полиуретан – мочевиный эластомер (ПУ). Форполимер получен взаимодействием макродиизоцианата Адипрен L-100 на основе олиготетраметиленаоксида ($M_n=1400$) и 2,4-толуилендиизоцианата с эквимольным по отношению к группам NCO количеством ϵ -капролактама. После охлаждения к олигомеру добавляли отвердитель 1-этил-2,6-диаминобензол в соотношении $NH_2:NCO=0,95-1,0$ [2].

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ), полученные дуговым методом на катализаторе Ni/Y. После очистки нанотрубки находятся в сильно агломерированном состоянии в виде жгутов диаметром ~ 75 нм и длиной ~ 1 мкм [2].

Для получения нанокompозитов ПУ/УНТ углеродные нанотрубки диспергировали в дихлорэтане под действием ультразвука. Полученную суспензию добавляли при

перемешивании к форполимеру и смесь вакуумировали для удаления растворителя. Отверждение ПУ проводили при температуре 413 К в течение 6 часов [2].

Механические испытания образцов в форме «гантелей» выполнены на приборе Zwick TC-FR010TH Material Testing Machine при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [2].

Общее перколяционное уравнение для определения модуля упругости нанокомпозитов имеет вид [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), φ_n и φ_{mf} – относительные объемные доли нанонаполнителя и межфазных областей, соответственно.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [3]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_{УНТ}}, \quad (2)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_{УНТ}$ – плотность углеродных нанотрубок, которая в случае наночастиц оценивается следующим образом [3]:

$$\rho_{УНТ} = 188(D_{УНТ})^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (3)$$

где $D_{УНТ}$ – диаметр углеродной нанотрубки, который дается в нм.

Оценки согласно уравнениям (2) и (1) показали вариацию $\varphi_n = (0,063-2,27) \times 10^{-4}$ и $\varphi_{mf} = 0,092-0,270$, т.е. величина φ_{mf} превышает φ_n на 3-4 порядка, что позволяет записать соотношение (1) в упрощенном виде:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_{mf})^{1,7}. \quad (4)$$

Еще одним методом теоретического описания степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки является уравнение [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n b_\alpha)^{1,7}, \quad (5)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель.

Параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_\alpha > 1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [3]. Оценки согласно уравнению (5) дали значения b_α в интервале 17950-476 при вариации W_n в пределах 0,0005-0,018 масс. %, что является очень высокими величинами b_α [3]. Для сравнения отметим, что для дисперсно-наполненных нанокомпозитов при $W_n \geq 1,0$ масс. % максимальное значение $b_\alpha \approx 15$ [3].

Очевидно, что параметр b_α характеризует интенсивность межфазных взаимодействий на межфазной границе полимерная матрица-поверхность углеродных нанотрубок. Еще одной характеристикой указанных взаимодействий может служить отношение φ_{mf}/φ_n . На рис. 1 приведено сравнение параметров b_α и φ_{mf}/φ_n в двойных логарифмических координатах, которое показало их примерное равенство. Это равенство подтверждает, что параметр b_α является характеристикой межфазных взаимодействий.

Рассмотрим взаимосвязь параметров b_α или φ_{mf}/φ_n со структурой углеродных нанотрубок. Как известно [4, 5], УНТ формируют в полимерной матрице нанокомпозита кольцеобразные структуры радиуса $R_{УНТ}$, который можно определить с помощью уравнения [5]:

$$\varphi_n = \frac{\pi L_{УНТ} r_{УНТ}^2}{(2R_{УНТ})^3}, \quad (6)$$

где $L_{УНТ}$ и $r_{УНТ}$ – длина и радиус углеродных нанотрубок, соответственно.

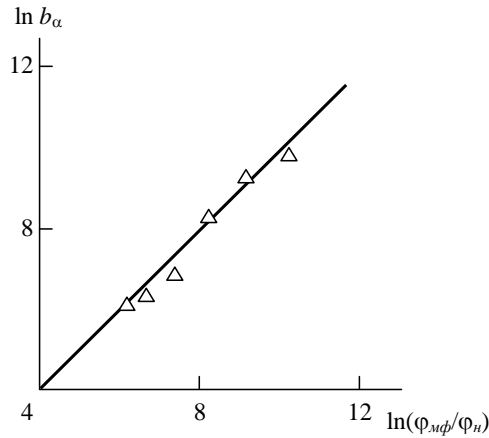


Рис. 1. Соотношение параметров b_α и φ_{mf}/φ_n в двойных логарифмических координатах для нанокомпозитов ПУ/УНТ.

На рис. 2 приведена зависимость $(\varphi_{mf}/\varphi_n)^{1/3}$ от $R_{УНТ}$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линейризации) для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, наблюдается очень сильная зависимость φ_{mf}/φ_n (или b_α) от $R_{УНТ}$, которая аналитически выражается следующим образом:

$$\varphi_{mf} / \varphi_n = 141R_{УНТ}^3, \quad (7)$$

где $R_{УНТ}$ дается в мкм.

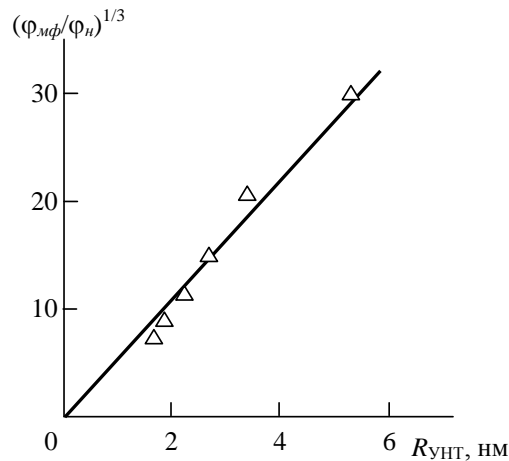


Рис. 2. Зависимость отношения φ_{mf}/φ_n от радиуса кольцеобразных структур УНТ $R_{УНТ}$ для нанокомпозитов ПУ/УНТ.

Оценим величину E_n/E_m при достаточно больших содержаниях УНТ, например $W_n=10$ масс. %. При плотности $\rho_{УНТ}=873$ кг/м³ согласно уравнению (3) получим $\varphi_n=0,115$ согласно уравнению (2), а расчет $R_{УНТ}$ согласно уравнению (6) дает величину 0,204 мкм. Затем согласно уравнению (7) получим $\varphi_{mf}/\varphi_n=1,20$ и, используя соотношение (1), получим $E_n/E_m=2,06$. Примерно такую же степень усиления ($E_n/E_m=2,19$) можно получить при $W_n=0,002$ масс. %, т.е. при содержании УНТ в 5000 раз меньше [2].

И в заключение рассмотрим очень показательную эволюцию соотношения (1) по мере изменения размера и содержания наполнителя. Так, в случае микрокомпозитов (композитов с наполнителем микронных размеров) соотношение (1) имеет вид [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1,7}, \quad (8)$$

при достаточно больших W_n порядка 10-50 масс. %.

Для нанокомпозитов с промежуточным содержанием нанонаполнителя ($W_n=1-10$ масс. %) применяется соотношение (1), а для нанокомпозитов с малыми $W_n < 0,1$ масс. % справедливо

уравнение (4). Следовательно, уменьшение и размеров, и содержания наполнителя для полимерных композитов определяют рост влияния межфазных областей и межфазных взаимодействий вообще в усилении этих материалов.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что степень дальнего действия поверхности углеродных нанотрубок в случае модификации структуры полимерной матрицы определяется уровнем эффективной межфазной адгезии. В свою очередь, последний параметр обнаружил очень сильную зависимость от структуры углеродных нанотрубок в матрице полимерного нанокомпозита.

Список цитируемой литературы

1. *Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И. и др.* //Высокомолек. соед. А, **53**, 5 (2011).
2. *Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Грищук А.А. и др.* //Высокомолек. соед. А, **54**, 4 (2012).
3. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* //Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009.
4. *Schaefer D.W., Justice R.S.* //Macromolecules, **40**, 24 (2007).
5. *Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М. и др.* //Механика композиционных материалов и конструкций, **18**, 1 (2012).
6. *Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И.* //Синергетика композитных материалов. Липецк, НПО ОРИУС, 1994.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

О.А.Лещева, И.В.Бажин

*Донской государственный технический университет,
пл. Гагарина 1, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: ib_rnd@mail.ru*

В рамках Density Functional based Tight Binding (DFTB) подхода изучена геометрическая и электронная структура комплексов состоящих из ряда простейших молекул и полиакрилонитрила. Изучено влияние отдельных атомов и молекул на особенности химической связи и электропроводность полиакрилонитриловых комплексов.

MODELING OF ADSORPTION AND ELECTRIC CONDUCTIVITY PROPERTIES OF POLYACRYLONITRYLILE COMPLEXES

O.V. Leshchova, I.V.Bazhin

*Don State Technical University,
1 Gagarin Sq., Rostov-on-Don, Russia,
e-mail: ib_rnd@mail.ru*

Within the framework of Density Functional based Tight Binding (DFTB) approach, the geometric and electronic structure of complexes consisting of a series of simplest molecules and polyacrylonitrile has been studied. The effect of individual atoms and molecules on the features of the chemical bond and the electrical conductivity of polyacrylonitrile complexes was studied.

Комплексы на основе акрилонитрила и его полимеризованных соединений обладают рядом уникальных характеристик, которые объясняет повышенный интерес к экспериментальному и теоретическому исследованию подомных структур. До недавнего времени полиакрилонитриловые (ПАН) волокна использовались как сырье для получения других полимерных структур. Однако, на основе полиакрилонитрила возможно создание различных датчиков, в частности, электрохимических и других устройств молекулярной электроники.

На рис. 1 показан процесс создания полимеризованных структур на основе ПАН.

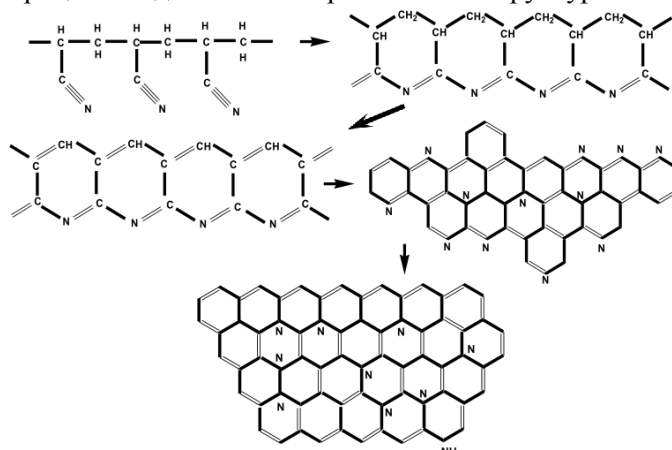


Рис. 1. Изменения структуры ПАН в процессе пиролиза.

Из рис. 1 видно, что комплексы на основе ПАН являются перспективными структурами наравне с графеном и нанотрубками.

В данной работе изучена геометрическая и электронная структура полиакрилонитриловых комплексов с рядом простых молекул (H_2 , H_2O , CO , NO_2 и NH_3). Моделирование равновесной геометрической структуры и электронной энергетической структуры проведено с использованием метода DFTB в приближении локального обменно-корреляционного функционала.

Впервые установлены параметры комплексов (потенциалы ионизации, распределение электронной плотности, длины связей и углы между ними, а также дипольные моменты) замещенных и бициклических нитрилов с адсорбированными молекулами в сравнении с данными, полученными для незамещенных нитрилов.

Нитрильная группа $C\equiv N$ изоэлектронна – она имеет две вырожденные π -орбитали, локализованные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Квантово-химические расчеты и экспериментальные данные, полученные методами фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии, свидетельствуют, что верхней заполненной орбиталью, является молекулярная π -орбиталь, а орбиталь, заполненная неподеленной парой, расположена ниже [1-3].

В результате расчетов были определены значения порядков связей, расстояния между атомами, валентные углы, углы между узлами, дипольные моменты молекул и распределение электронов по уровням молекулярных орбиталей.

На рис. 2 приведена оптимизированная структура фрагмента ПАН, который использовался для моделирования процесса адсорбции малых молекул на его поверхность и пример адсорбции молекулы NH_3 на поверхности пиролизованного ПАН.

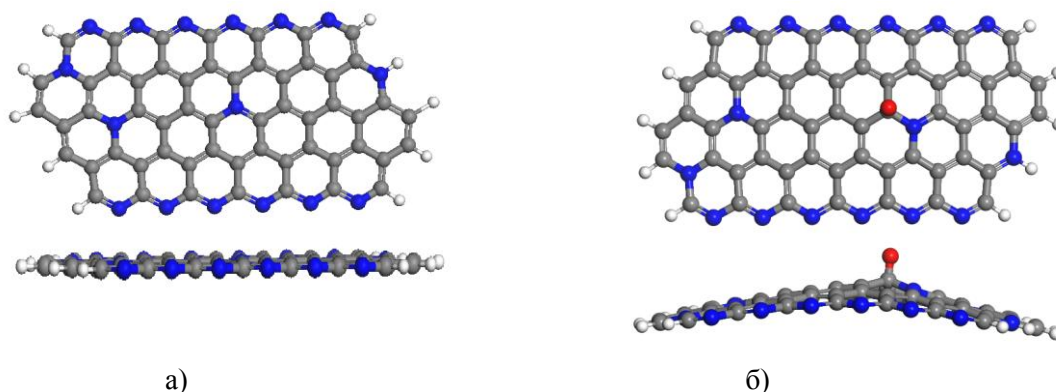


Рис.2. Различные варианты пиролизованного полиакрилонитрила, вид сверху и сбоку (после оптимизации параметров): а) монослой; б) монослой с молекулой CO .

Так как пиролизованные ПАН обладают полупроводниковыми свойствами, они могут использоваться в устройствах молекулярной электроники. В свою очередь, основной характеристикой электронных компонентов является вольт-амперная характеристика (ВАХ). Второй задачей данной работы было овладение методикой расчета ВАХ наноразмерных структур. В настоящее время, появились различные квантово-механические и квантовохимические пакеты программ, которые позволяют моделировать ВАХ наноструктур “из первых принципов”.

В работе [4] проведено моделирование ВАХ родственного соединения – полицианацетелена с помощью пакета Atomistix ToolKit [5]. Мы в данной работе провели моделирование ВАХ пиролизованного ПАН с помощью пакета DFTB+ [6]. Для расчета электропроводящих свойств полиакрилонитрила была сконструирована молекулярная структура, приведенная на рис. 3.

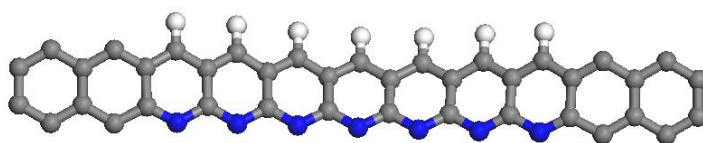


Рис. 3. Молекулярная структура для моделирования ВАХ

Левые и правые молекулы нафталина представляют контакты молекулярной системы, в расчетах они не участвуют, но задают начальный потенциал на концах изучаемой структуры.

На рис. 4 приведены рассчитанные вольт-амперные характеристики для структуры, приведенной на рисунке выше (кривая 1) и ВАХ с адсорбированным атомом водорода (кривая 2).

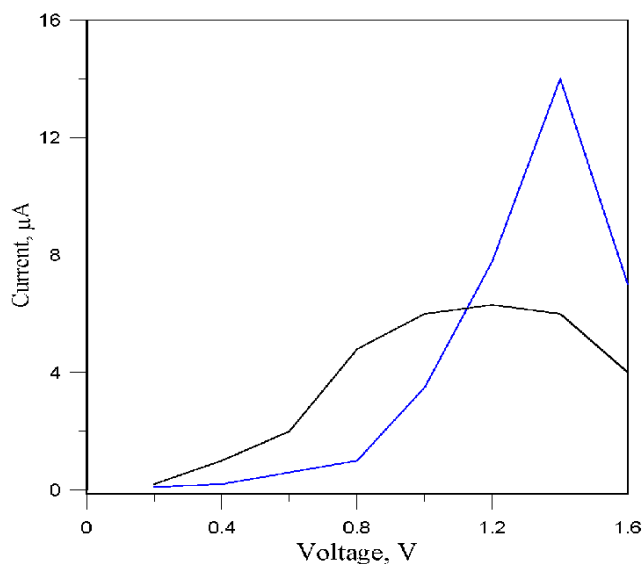


Рис. 4. Теоретически рассчитанная ВАХ для фрагмента чистого ПАН (1) и при адсорбции одного атома водорода (2)

Из рисунка видно, что структуры на основе ПАН обладают высокой электрохимической чувствительностью к различным адсорбированным молекулам. Так, адсорбция, только одного атома водорода, приводит к изменению сопротивления структуры в 2 раза.

На рисунке так же видно, что обе ВАХ обладают участком с отрицательным дифференциальным сопротивлением, что так же указывает на высокую чувствительность сенсоров на основе пиролизованного полиакрилонитрила.

Список цитируемой литературы

1. Cui Q., Elstner M. // Phys Chem Chem Phys. 2014 Jul 28; 16(28): 14368–14377
2. Маррел Дж., Кеттл С, Теддер Дж. Теория валентности // М.: Мир, 1968.
3. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии // М.: Мир, 1967.
4. Atomistix ToolKit. Manual Version 2015.1., QuantumWise A/S.
5. Khazaei M., Liang Y., Venkataramanan N., Kawazoe Y. // Physical Review B85, 2012, 054101.
6. Aradi B., Hourahine B., Frauenheim Th. // J. Phys. Chem. A, 2000, 111 5678.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.М. Лещева, И.В. Бажин

*Донской государственный технический университет,
пл. Гагарина 1, 344001 Ростов-на-Дону,
e-mail: ib_rnd@mail.ru*

В рамках теории функционала электронной плотности (DFT) проведено ab initio моделирование процессов адсорбции многоатомных спиртов (от этиленгликоля до сорбита) на ряд различных поверхностей карбидов титана и вольфрама. Изучены равновесные структуры, соответствующие минимуму полной энергии, возникающие при адсорбции спиртов на атомарно гладких и релаксированных поверхностях (100) и (111) для кубической модификации TiC и WC и (0001) для гексагонального WC.

MODELLING ADSORPTION AND CHEMISORPTION PROCESSES ON THE SURFACE OF TRANSITION METAL CARBIDES

O.V. Leschova, I.V. Bazhin

*Don state technical university,
1 Gagarin Sq., Rostov-on-Don, Russian Federation,
e-mail: ib_rnd@mail.r*

Within the framework of density functional theory (the DFT) carried out ab initio modeling of adsorption polyols (ethylene glycol to sorbitol) on a number of different surfaces of titanium and tungsten carbides. Studied equilibrium structures corresponding to the minimum total energy resulting from the adsorption of alcohols on atomically smooth and relaxed surfaces (100) and (111) of cubic modification TiC and WC and (0001) for a hexagonal WC.

Повышение срока службы твердосплавного инструмента является актуальной задачей физического материаловедения. С целью повышения рабочих характеристик и эффективности работы изделий применяют покрытия из тугоплавких материалов (карбидов и нитридов титана, циркония и гафния и др.), учитывают их высокую энергию связи в кристаллической решетке, большую прочность, твердость в различных средах и при высоких температурах. Для создания инструментальных материалов, обладающих повышенной износостойкостью, высокой прочностью, а также вязкостью и способностью сопротивляться кратковременному высокоэнергетическому воздействию необходимо оптимизировать как параметры состава, так и адгезионные свойства упрочняющих покрытий и использования различных смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС).

Данная работа посвящена квантово-механическому расчету взаимодействия различных многоатомных спиртов (от этиленгликоля до сорбита) с поверхностями карбидов титана и вольфрама различной морфологии. Для этого в первой части работы проведено моделирование электронной и геометрической структуры атомарно гладких и релаксированных поверхностей вышеперечисленных карбидов. Во второй части, приведено моделирование процессов адсорбции и хемосорбции многоатомных спиртов на различных поверхностях кубического карбида титана и вольфрама, а также, гексагонального карбида вольфрама.

В рамках настоящей работы были решены следующие задачи: 1) выбор расчетного метода, включающий выбор параметров расчета электронной и геометрической структуры монокристаллов TiC и WC; 2) проведено моделирование поверхностных граней карбидов титана и вольфрама с различной кристаллографической ориентацией; 3) рассчитаны структурных и энергетических параметров адсорбированных слоев многоатомных спиртов на различных поверхностях карбидов. Для решения поставленных задач мы выбрали программный пакет DMol3, в котором реализован метод функционала электронной плотности, позволяющий рассчитывать электронную структуру как отдельных кластеров, так и периодических структур (включая поверхности) с минимальными затратами машинного

времени. В начале мы рассчитали значения равновесных параметров решетки для двух структурных модификаций карбида вольфрама – кубической и гексагональной. Сравнение теоретически рассчитанных и экспериментальных параметров для обеих модификаций WC приведены в таблице.

Таблица 1

	Структура	Период решетки	Модуль Юнга	Коэфф. Пуассона
WC hex	Fm3m	LDA $a = 4.32 \text{ \AA}$ PW91 $a = 4.34 \text{ \AA}$ Exp $a = 4.32 \text{ \AA}$ [4]	LDA 796 GPa Exp 715 GPa [6]	LDA 0.33 Exp 0.34 [4]
WC fcc	P6m2	LDA $a = 2.88 \text{ \AA}; c = 2.79 \text{ \AA}$ Exp $a = 2.91 \text{ \AA}; c = 2.84 \text{ \AA}$ [4]	LDA 333 GPa –	LDA 0.33 –

Результаты расчета энергии связи приведены на рис. 1. Можно заметить, что наилучшее согласие по геометрии достигается при использовании локального (LDA) функционала электронной плотности, а согласие при расчете упругих констант – при использовании нелокального (GGA) объемно-корреляционного функционала. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при использовании GGA функционала PW91 (Perdew-Wang). Нелокальный объемно-корреляционный функционал BLYP, дающий наилучшее согласие с

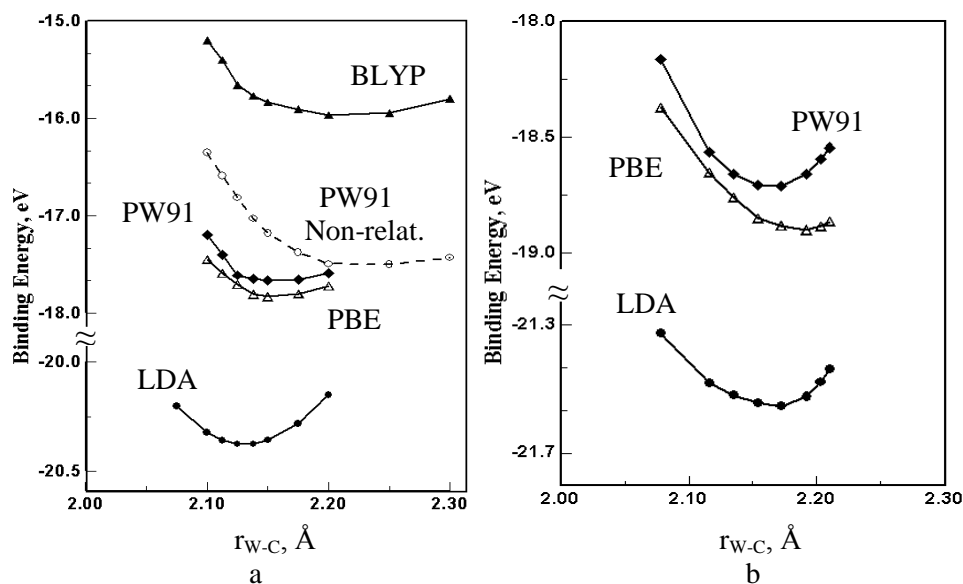


Рис. 1. Зависимость энергии связи от параметра решетки для различных типов обменно-корреляционных потенциалов: а) кубический WC; б) гексагональный WC.

экспериментом для кластерных систем, оказался менее пригодным для кристаллических структур. При выборе расчетного метода учитывалось то, что вольфрам – тяжелый металл, для расчета электронной структуры которого необходимо учитывать релятивистские поправки. Нерелятивистский расчет (показанный пунктирной линией на рис. 1а) не дает удовлетворительного описания структуры карбида вольфрама. Из рис. 1, видно, гексагональный WC имеет энергию связи на 1.3 эВ большую, чем кубический карбид, что определяет большую стабильность гексагонального карбида вольфрама. Кристаллографические исследования однозначно показывают, что в составе твердого сплава имеется достаточное количество кубических фаз. Поэтому мы рассчитывали не только гексагональную, но и кубическую модификацию WC.

Во второй части работы были определены равновесные структуры адсорбированных молекул многоатомных спиртов на различные поверхности карбидов титана и вольфрама. Показано, что данные поверхности обладают высокой каталитической активностью, что требует рассмотрения не только процессов адсорбции но и процессов хемосорбции на исследуемых поверхностях.

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В МОНОКРИСТАЛЛАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНИДА МЕДИ

**Н.Н. Биккулова¹, В.А. Горбунов², Г.Р. Акманова³, Л.В. Биккулова¹,
Г.Р. Нигматуллина¹**

¹*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
пр. Ленина, 37, Стерлитамак, Российская Федерация*

²*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация*

³*Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, Российская Федерация
e-mail:bickulova@mail.ru*

В работе представлены результаты исследований явлений ионного переноса в высокотемпературных модификациях монокристаллического селенида меди в зависимости от температуры и состава в пределах области гомогенности, а также влияния степени совершенства монокристаллических образцов на ионный перенос. Энергия активации, оцененная из температурных зависимостей ионной проводимости для совершенных монокристаллов значительно выше, чем в поликристаллических образцах и с отклонением от стехиометрии увеличиваются. Для монокристаллов наблюдаются более низкие значения ионной проводимости и химической диффузии.

Ключевые слова: селенид меди, суперионный проводник, нестехиометрический состав, ионная проводимость, фазовые переходы, энергия активации, кристаллическая структура, динамика решетки.

ION TRANSPORT IN SINGLE CRYSTALS OF THE NONSTOICHIOMETRIC COMPOUNDS OF COPPER SELENIDE

**N.N. Bikkulova¹, V.A. Gorbunov², G.R. Akmanova³, A.R. Kurbangulov¹, L.V. Bikkulova¹,
G.R. Nigmatullina¹**

¹*Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Lenina Ave., 37, Sterlitamak, Russian Federation*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia BN. Yeltsin,
ul. Mira, 19, Yekaterinburg, Russian Federation*

³*Bashkir State University, Zaki Validi, 32, Ufa, Russian Federation
e-mail:bickulova@mail.ru*

The paper presents the results of studies of the phenomena of ion transport in high-temperature modifications of single-crystal copper selenide depending on temperature and composition within the homogeneity region, as well as the influence of the degree of perfection of single-crystal samples on ion transport. The activation energy estimated from the temperature dependences of ionic conductivity for perfect single crystals is much higher than in polycrystalline samples and with a deviation from stoichiometry increase. For monocrystals, lower values of ionic conductivity and chemical diffusion are observed.

Key words: copper selenide, superionic conductor, nonstoichiometric composition, ionic conductivity, phase transitions, activation energy, crystal structure, lattice dynamics.

В работе описаны результаты исследований нестехиометрических монокристаллов $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$.

Малоисследованный аспект проблемы быстрого ионного транспорта в суперионных проводниках - это влияние границ зерен. Для суперионных проводников с полностью или частично «расплавленной» подрешеткой подвижных ионов размывается смысл таких классических понятий как узлы решетки, вакансии, междоузельные атомы. Наличие большого числа структурно-обусловленных вакантных позиций для подвижных ионов и сети «каналов»

быстрой диффузии в объеме кристалла, низкая энергия активации диффузии, являются характерными чертами «хороших» суперионных проводников. Все это требует особого отношения к этому классу твердых тел, и в том числе, специальных исследований роли границ зерен в формировании суперионных свойств материала, и, в частности, его ионной проводимости.

Целью работы являлось установление характера влияния нестехиометрии и степени совершенства монокристаллов на явления переноса в селениде меди. Селенид меди относится к полупроводниковым соединениям, в которых обнаружена высокая ионная проводимость. Помимо высокой ионной проводимости (σ_i) селениды меди характеризуются высокими значениями коэффициентов химической диффузии (\bar{D}) и самодиффузии (D_i) [1-7].

Литературные данные об исследовании ионного переноса в соединении $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ ($0 \leq \delta \leq 0,25$) часто противоречивы и касаются в основном поликристаллических образцов. Как известно из работ [1-8], границы зерен в поликристаллах могут оказывать существенное влияние на исследуемые свойства, значительно искажая информацию о внутризеренных характеристиках соединения. Для выяснения механизма переноса необходимо владеть именно такой информацией. Неустойчивость подвижной подсистемы катионов меди к температурным, электрическим и концентрационным полям, приводящая к постепенной деградации элементов, является ограничивающим фактором применения халькогенидов меди.

В данной работе приводятся результаты исследований явления ионного переноса в монокристаллах селенида меди в зависимости от температуры, степени нестехиометричности и совершенства монокристаллических образцов в сравнении с поликристаллическими в суперионном состоянии.

Методика эксперимента

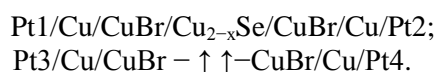
Исходными материалами для получения селенида меди служили селен (марки ОСЧ 17-4) и медь чистотой 99.999%. Взвешивание элементов производилось с точностью 0.0001 г, масса навесок составляла 5–20 г.

Синтез проводился прямым спеканием соответствующих эквимольных количеств элементов при температуре 723 К в кварцевых ампулах вакуумированных до $P = 10^{-3}$ Па. Тепловой процесс синтеза проводился со скоростью нарастания температуры 1 К в минуту с промежуточной выдержкой при температуре 423-523 К в течении 48 часов. Общее время нагрева и выдержки шихты составляло 100 часов. Полученная шихта растиралась затем в агатовой ступке и отжигалась для гомогенизации при температуре 673 К в вакууме 10-5 мм. рт. ст. в течении 100 часов.

Однофазность полученных образцов контролировалась рентгеноструктурным анализом.

Монокристаллические образцы выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера двумя способами. При выращивании монокристаллов первым способом кристалл получали в форме цилиндра, из которого вырезались образцы в форме параллелепипедов необходимых размеров. Во втором способе кристалл сохранял форму, которую получал при прессовании. Для получения более совершенных кристаллов, образцы, полученные вторым способом отжигались в вакууме при 773-823 К в течение двух недель. Полученные монокристаллы исследовались методом Лауэ и методом рентгеновской топографии.

Измерения ионной проводимости $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ проводились методом подавления электронной составляющей тока с применением ионных токовых фильтров CuBr/Cu в ячейке типа I:



Стационарная ионная разность потенциалов при протекании через образец постоянного тока небольшой плотности (через контакты Pt1 и Pt2) измерялись зондами такого же состава (между контактами Pt3 и Pt4)

При малых плотностях j ионного тока (при измерениях j не превышала 10 mA/cm^2), когда приложенная разность потенциалов намного меньше потенциала разложения фазы. Через межфазовую границу образец/ CuBr проходят только катионы Cu^+ и электроны (дырки) блокируются на границах, что приводит к возникновению градиента их концентрации по длине образца и, следовательно, диффузионного потока. Процесс поляризации проходит в два этапа.

На первом этапе происходит постепенная компенсация тока электронных носителей их встречным диффузионным потоком (скорость этого процесса определяется коэффициентом сопряженной химической диффузии катионов и электронов). Второй (более длительный) этап, протекающий при неизменном градиенте электронов вдоль образца (и связанном с ним градиенте общей катионной концентрации), обусловлен постепенным исчезновением тока ионов Cu^+ (скорость процесса зависит от коэффициента самодиффузии катионов). В равновесном состоянии поток катионов Cu^+ под действием электрического поля уравнивается встречным диффузионным потоком, и через образец протекает результирующий ток только ионов Cu^+ . Изменения химического состава образца не происходит. При используемой плотности тока различием химического состава в разных сечениях образца в результате концентрационной поляризации и ее возможным влиянием на значение ионной проводимости можно пренебречь. Наиболее существенный вклад в погрешность измерений вносила неточность ионных зондов (около 3%). Теплота переноса ионов Q определялась непосредственно из значений коэффициента ионной термо-эдс (ионного коэффициента Зеебека) по методу. Метод основан на замене ионных зондов типа Cu/CuBr в обычной ячейке для измерения ионной термо-эдс зондами типа исследуемый образец/ CuBr . Измерительная ячейка находилась в атмосфере осушенного и очищенного аргона. Контроль за постоянством химического состава и за достижением равновесного состояния образцов во время измерений производился по ЭДС E электрохимической ячейки типа II: $\text{Pt}/\text{образец}/\text{CuBr}/\text{Cu}$. Погрешность измерений Q_i и σ_i не превышала 5%.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1–3 представлены температурные зависимости ионной термо-эдс. и ионной проводимости от δ для монокристаллов двух типов.

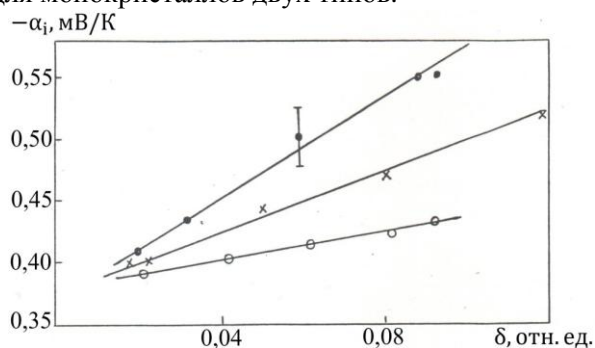


Рис. 1. Зависимость коэффициента ионной термо-эдс α_i от степени дефектности катионной подрешетки $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ при 673 К: (•) – совершенный монокристалл; (x) – среднесовершенный; (o) – поликристалл/37/

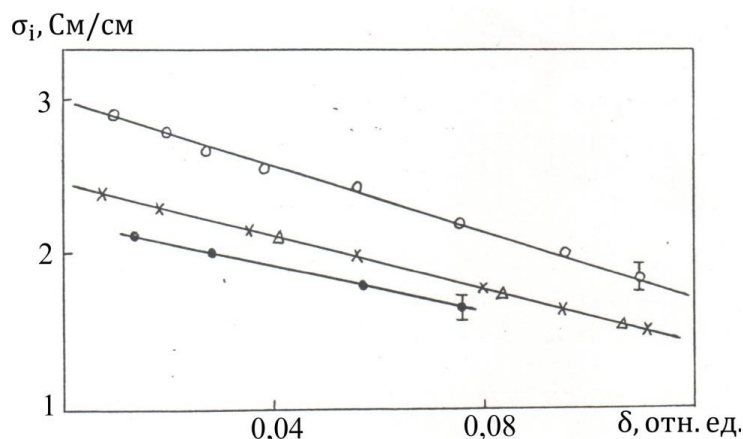


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости σ_i от δ для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ при температуре 673 К: (•) – совершенный моно; (x) – среднесовершенный в направлении $\langle 110 \rangle$; (o) – поликристалл; (Δ) – среднесовершенный $\langle 111 \rangle$

Применение электронных фильтров, когда блокируется ток катионов, позволяет определить по параметрам кривой концентрационной поляризации общую проводимость образца (по разности потенциалов между Pt-зондами в момент включения тока), электронную проводимость образца (по установившейся стационарной разности потенциалов между Pt-зондами, которая соответствует отсутствию катионного тока) и общую катионную проводимость (по их разности). Температурные зависимости на рис. 3–4 имеют аррениусовский характер и описываются формулой:

$$\sigma_{iT} = \sigma_{i0} e^{-E_a/kT} \quad (1)$$

где σ_{i0} — константа, E_a — энергия активации. Построенные в координатах $\ln(\sigma_{iT}) = f(1/T)$ зависимости имеют вид прямых. На рисунках приведены соответствующие уравнения прямых и погрешности аппроксимации, полученные с учетом всех экспериментальных точек для каждого состава твердого раствора. Энергия активации ионной проводимости и предэкспоненциальные множители σ_{i0} , определенные из этих уравнений согласно формуле (1), представлены в табл. 1.

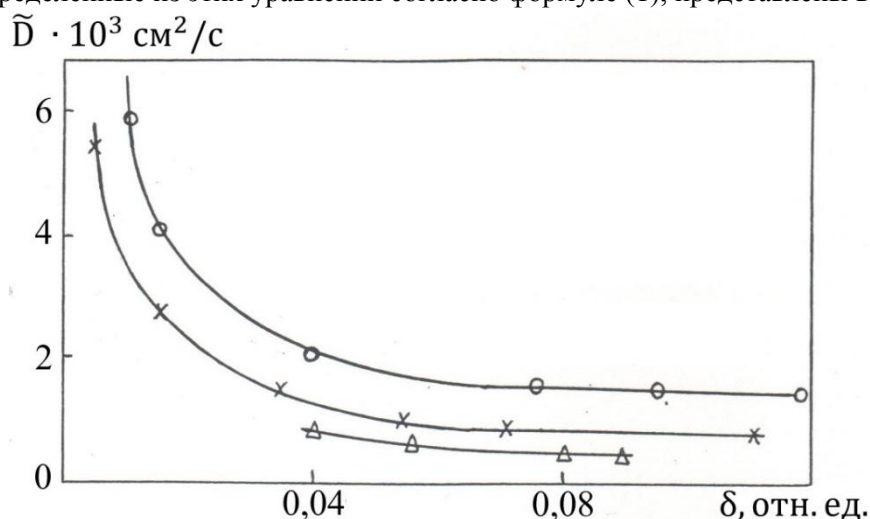


Рис. 3. Зависимость коэффициента сопряженной диффузии \tilde{D} от степени дефектности катионной подрешетки $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$ при температуре 673 К: (Δ) — совершенный монокристалл; (x) — среднесовершенный монокристалл; (\circ) — поликристалл

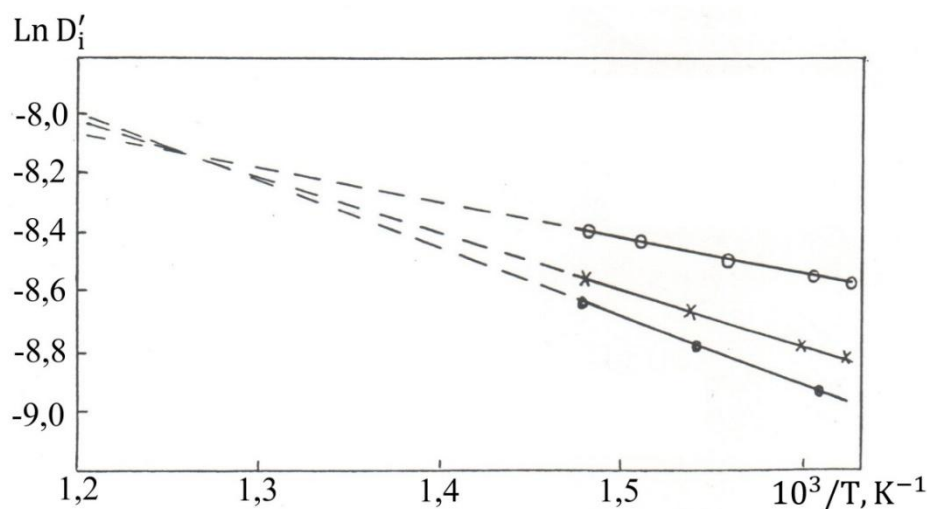


Рис. 4. Зависимость $\ln \tilde{D}_i$ от $1/T$ для $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$: (\bullet) — совершенный монокристалл; (x) — среднесовершенный монокристалл; (\circ) — поликристалл

Таблица №1

Теплоты переноса Q_i , Q_{Cu} и энергии активации E_u для высокотемпературной модификации $Cu_{2-\delta}Se$ при различных δ в зависимости от степени совершенства образцов

Степень совершенства образцов	σ , отн. ед.	Q см, эВ	Q_i , эВ	E_u , эВ
I	0	0	0,15	0,18
	0,05	0,08	0,30	0,20
	0,10	0,13	0,50	0,20
II	0	0	0,12	0,13
	0,05	0,06	0,30	0,13
	0,10	0,10	0,40	0,15
III	0	-	0,13	-
	0,05	-	0,30	-
	0,10	-	0,45	-
IV	0	0	0,15	0,11
	0,05	0	0,15	0,11
	0,10	0	0,15	0,13

Закключение. Степень совершенства монокристаллических образцов селенидов меди оказывает существенное влияние на ионную проводимость, диффузионные и термоэлектрические свойства исследуемого соединения.

Список цитируемой литературы

1. *Borchert W* //Zeitschrift für Kristallographie. 1945. vol. 106, issue 1, pp. 5-24 doi: 10.1524/zkri.1945.106.1.5
2. *Heyding R.D., Murray R.M.* // Can J Chem. 1976. vol. 54, issue 6, pp. 841–848. doi: 10.1139/v76-122
3. *Asylgushina G.N., Bikkulova N.N., Titova S.G., Kochubey D.I.* //Nuclear Instruments and Methods in Physics research. A. 2005. vol. 543, issue 1, pp. 194-195. doi: 10.1016/j.nima.2005.01.170
4. *Aliev S.A., Aliev F.F., Gasanov Z.S.* //Phys Solid State 1998. vol. 40, pp. 1693–1697. doi: 10.1134/1.1130593
5. *Bikkulova N.N., Stepanov Yu.M., Bikkulova L.V., Kurbangulov A.R., Kutov A.Kh., Karagulov R.F.* // Crystallogr Rep. 2013. vol. 58, issue 1, pp. 603–608. doi: 10.1134/S1063774513040068
6. *Danilkin S.A., Skomorochov A.N., Hoser A., Fuess H., Rajevas V., Bikkulova N.N.* //J. Alloys and Compounds. 2003. vol. 361, issue 1, pp. 57-61. doi: 10.1016/S0925- 8388(03)00439-0.
7. *Биккулова Н.Н., Степанов Ю.М., Давлетшина А.Д., Биккулова Л.В.* //Письма о материалах. 2013. Том 3, вып. 2, стр. 87-90. doi: 10.22226/2410-3535-2013-2-87-90.
8. *Балапанов М.Х., Якишбаев Р.А., Мухамедьянов У.Х.* //Физика твердого тела, 2003, том 45, выпуск 4, С. 604-609.

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ДАЮЩАЯ ОТРИЦАТЕЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ

А.С.Богатин, А.Л.Буланова, Е.В.Андреев, С.А.Ковригина, В.Н.Богатина, И.О.Носачев

*Физический факультет Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге,5
asbbogatin@sfedu.ru*

Обсуждены причины возникновения отрицательной емкости в веществе. Одной из возможных причин возникновения отрицательной емкости названа релаксационная поляризация в веществе, сопровождающаяся созданием электрического поля обратной направленности. Это поле может появиться в локальных областях вещества после развития поляризации ионного смещения. Приведены расчетные диэлектрические спектры вещества, характерные для подобной релаксационной поляризации.

RELAXATION POLARIZATION GIVING A NEGATIVE CAPACITANCE

A.S.Bogatin, A.L.Bulanova, E.V.Andreev, S.A.Kovrigina, V.N.Bogatina, I.O.Nosachev

*Faculty of Physics, Southern Federal University, 5 Zorge Street,
344090 Rostov-on-Don, Russia,
asbbogatin@sfedu.ru*

The reasons for the appearance of negative capacitance in matter are discussed. The relaxation polarization in matter, accompanied by the creation of an electric field of the inverse directivity, is named one of the possible reasons for the emergence of a negative capacitance. This field can appear in local areas of matter after the development of polarization of ionic displacement. Calculated dielectric spectra of matter characteristic of such a relaxation polarization are presented.

Последнее время появилось большое количество публикаций, связанных с обнаружением отрицательной диэлектрической проницаемости в веществе [1,2,3]. Подробный обзор публикаций о материалах с отрицательной диэлектрической проницаемостью можно найти в [4]. Большинство исследователей отмечают инерционную проводимость [5,6], связанную с проявлением отрицательной диэлектрической проницаемости, но механизм ее дискутируется. Так в [7] появление отрицательной диэлектрической проницаемости связывается с заполнением ловушек и последующим высвобождением заряда. В [4] отрицательную емкость объясняют электрической нелинейностью в локальных областях вещества и связанными с нелинейностью процессами выпрямления переменного тока. Во многих публикациях [8] речь идет о плазмopodobной дисперсии, описываемой с помощью модели Друде.

Мы считаем, что возникновение отрицательной диэлектрической проницаемости на низких частотах может быть объяснено в рамках развития релаксационной поляризации и предлагаем сделать это следующим образом. В некоторой локальной области неполярного диэлектрика имеются собственные положительные и отрицательные ионы, центры расположения которых, практически совмещены и имеются некоторые другие, например примесные, ионы, движение которых ограничено определенной областью. Примесный ион находится под действием окружающих его ионов. Энергия иона имеет минимальное значение в области его локализации. Пусть этот ион может располагаться и в соседнем положении, энергия в котором тоже имеет минимум той же глубины [9]. Если глубины потенциальных ям для рассматриваемых примесных ионов одинаковы, то и вероятности перебросов в процессе теплового движения подобных ионов слева направо и справа налево одинаковы. В этом случае примерно половина примесных ионов локализована в левых положениях, половина в правых и дипольный момент вещества равен нулю (рис.1а). Ситуация меняется после наложения на этот образец диэлектрика внешнего постоянного электрического поля с напряженностью E_0 (рис.1б). Положительные и отрицательные

собственные ионы под действием сил внешнего электрического поля смещаются в противоположные стороны (поляризация упругого смещения) образуя диполи. В пространстве между зарядами этих диполей возникает электрическое поле, направленное против внешнего поля. Места локализации примесных ионов оказываются под воздействием двух электрических полей – внешнего поля и поля образовавшихся диполей $E_{см}$. Внешнее поле можно считать однородным, а вот напряженность поля, созданного смещенными ионами, зависит от расстояния от этих зарядов до мест локализации примесных ионов. Поскольку заряды диполей расположены близко к положениям равновесия примесных ионов, их поле может при расстояниях в 10-20 нм достичь $10^5 - 10^6$ В/м и по модулю превысить внешнее. Результирующее поле окажется направленным в этой локальной области против внешнего, в результате чего в области локализации примесных ионов создается поле инверсного направления по отношению к внешнему наложенному на образец диэлектрика электрическому полю. В это инверсное поле попадают примесные ионы. Глубины двух рассматриваемых потенциальных ям теперь отличаются друг от друга. Из-за инверсности результирующего поля более глубокой оказывается потенциальная яма расположенная ближе к собственному отрицательному иону. Таким образом, возникает асимметрия в расположении примесных слабосвязанных ионов и возникает тепловая ионная поляризация, дающая вклад в поляризованность вещества, направленный против вклада поляризации, созданной упругим смещением ионов. Если этот вклад превышает вклад поляризации упругого ионного смещения, то вещество, находясь длительное время в электрическом поле, может характеризоваться отрицательной диэлектрической проницаемостью. При наложении переменного низкочастотного поля релаксирующие ионы следуют за полем и вносят свой вклад в диэлектрическую проницаемость. Этот вклад отрицателен. По мере увеличения частоты переменного электрического поля релаксирующие ионы начинают отставать от поля. Их вклад в поляризованность уменьшается, диэлектрическая проницаемость вначале по модулю уменьшается, при дальнейшем увеличении частоты поля она становится положительной и, наконец, когда все релаксирующие ионы перестают следовать за полем, диэлектрическая проницаемость достигает положительной величины, определяемой поляризацией ионного смещения.

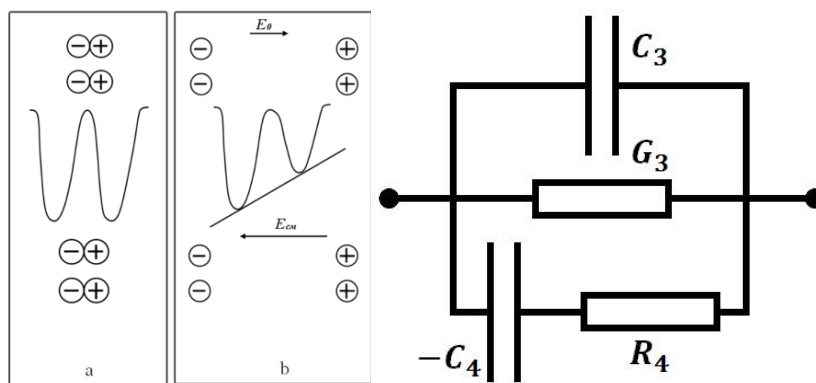


Рис. 1. К модели возникновения отрицательной емкости при развитии релаксационной поляризации в веществе. Расположение ионов а) до наложения внешнего электрического поля; б) после наложения.

Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема диэлектрика с развивающейся релаксационной поляризацией при возникновении внутреннего электрического поля инверсной направленности

В рамках импедансной спектроскопии эквивалентная схема диэлектрика, в котором развиваются описанные поляризации, может иметь вид, представленный на рис.2. В этой схеме C_3 - емкость, определяемая быстрыми поляризационными процессами (например поляризацией ионного смещения), G_3 - описывает сквозную электропроводность образца диэлектрика, цепочка R_4-C_4 вводится для описания релаксационной поляризации. При развитии релаксационного процесса в электрическом поле с инверсным направлением вектора напряженности ($-C_4 < 0$). Время релаксации, как и обычно, определяется произведением $R_4 C_4$. Действительную C' и

мнимую C'' части комплексной электрической емкости можно описать соотношениями (1) и (2).

$$C' = \frac{(\omega C_4 R_4)^2 C_3 + C_3 - C_4}{1 + (\omega C_4 R_4)^2} \quad (1)$$

$$C'' = \frac{G_3 + (\omega C_4 R_4)^2 G_3 + (\omega C_4)^2 R_4}{\omega(1 + (\omega C_4 R_4)^2)} \quad (2)$$

Здесь ω – частота изменения электрического поля; $C_4 > 0$.

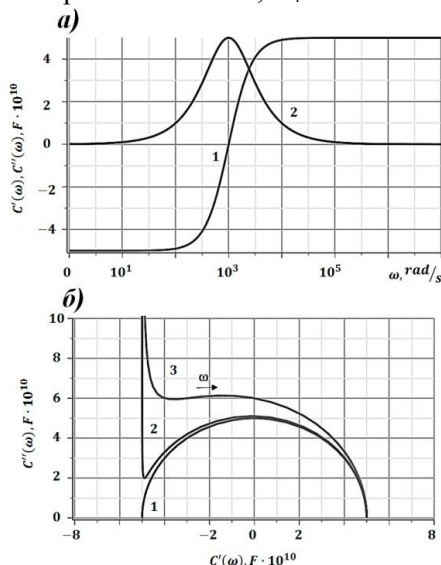


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей емкости (а) и круговая диаграмма для них (б) в случае диэлектрика с развивающейся релаксационной поляризацией при возникновении внутреннего электрического поля инверсной направленности. 1. $G_3=0$; 2. $G_3=10^{-8}$ См; 3. $G_3=10^{-7}$ См. $C_3=5 \cdot 10^{-10}$ Ф; $R_4=10^6$ Ом; $C_4=10^{-9}$ Ф.

На рис.3 приведены частотные зависимости C' и C'' , а также круговая диаграмма емкостей для описываемого релаксационного процесса. Если частотная зависимость C' принципиально отличается от аналогичной зависимости, полученной при развитии обычного релаксационного процесса и соответствует поляризационным процессам, описанным выше, то частотная зависимость C'' повторяет аналогичную зависимость, полученную для обычного релаксационного процесса. На этой зависимости увеличение сквозной электропроводности приводит к тому, что экстремумы делаются более пологими и при $(1/G_3) < 8R_4$ исчезают. Круговая диаграмма для действительных и мнимых частей емкости имеет вид полуокружности с центром, лежащим на оси абсцисс. Но высокочастотная часть диаграммы для релаксационной поляризации с отрицательной емкостью находится на ее правом краю и поэтому влияние сквозной проводимости, приводящее к деформации диаграммы, происходит в ее левой части.

Релаксационные поляризации разделяют на сильные и слабые [10,11]. При слабом релаксационном процессе частотная зависимость мнимой части комплексной электропроводности G'' описывается гладкой кривой. Для сильного процесса в этой зависимости имеются экстремумы. При развитии релаксационной поляризации с отрицательной емкостью ($C_4 > C_3$) в частотных зависимостях G'' (3) всегда имеются экстремумы (рис.4), поэтому все релаксационные процессы с отрицательной диэлектрической

$$G'' = \frac{\omega^3 C_4^2 R_4^2 C_3 - \omega C_4 + \omega C_3}{1 + (\omega C_4 R_4)^2} \quad (3)$$

проницаемостью сильные. Для ($C_4 < C_3$) кривая, описывающая $G''(\omega)$ гладкая – слабый релаксационный процесс. Частотные зависимости мнимой части электрического модуля M^* ($M^*=1/\epsilon^*$) такие же, как при обычном релаксационном процессе – один максимум при отсутствии сквозной электропроводности, два при ее наличии. Частотные зависимости мнимой части импеданса отличаются от случая развития обычного процесса релаксационной поляризации. В них присутствуют по два экстремума – минимум и максимум. С увеличением сквозной электропроводности эти экстремумы становятся более пологими.

Диэлектрический спектр, подобный описанному, приведен в [12] (рис.5) для композитов на основе окиси алюминия в силиконовом масле. И хотя авторы, как и в [4] считают, что отрицательная диэлектрическая проницаемость связана с электрической нелинейностью, по нашему мнению в этом материале развивается релаксационная поляризация с инверсной направленностью электрического поля в локальных областях вещества. Об этом свидетельствует полученная в результате расчета по экспериментальному спектру [12] частотная зависимость σ'' , которая повторяет теоретическую зависимость G'' , приведенную на рис.4.

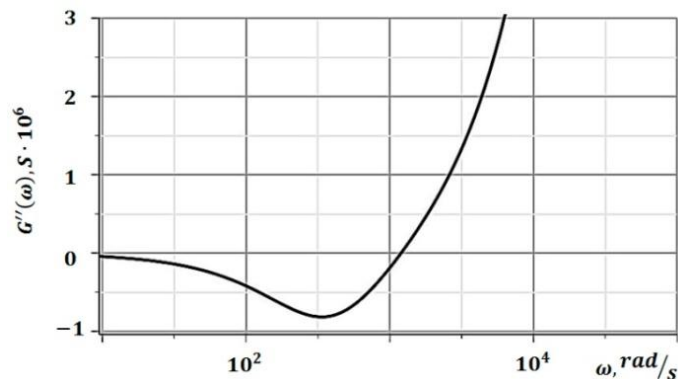


Рис. 4. Частотная зависимость мнимой части комплексной электропроводности для диэлектрика с развивающейся релаксационной поляризацией при возникновении внутреннего электрического поля инверсной направленности. $C_3=5 \cdot 10^{-10}$ Ф; $R_4=10^6$ Ом; $C_4=10^{-9}$ Ф

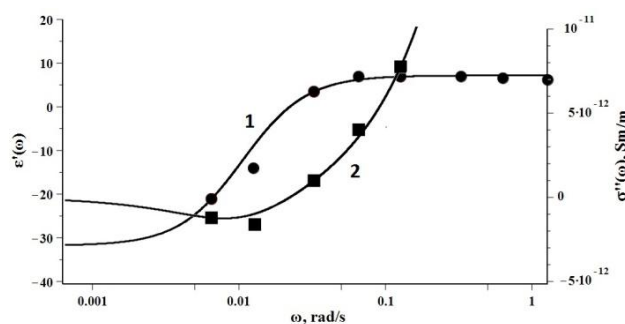


Рис. 5. Экспериментальная частотная зависимость ϵ' (1) по [12] и расчетная частотная зависимость σ'' (2)

Список цитируемой литературы

1. Jonscher A.K. //J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V.2. 82. P. 75.
2. Болтаев А.П., Пудонин Ф.А. //Краткие сведения по физике ФИАН. 1011. 7.3.
3. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В., Богатин А.С. и др. //Инженерный вестник Дона. 2017. №4.
4. Shulman J., Xue Y.Y., Tsui S., Chen F. et all. //Phys. Rev. B. 2009. V.80. P. 134202
5. Penin N.A. //Semiconductors. 1996. V.30. P. 340.
6. Олехнович Н.М., Радюш Ю.В., Пушкарев А.В. //Физика твердого тела. 2012. Т.54 (11). С.2103.
7. Гавриляченко В.Г., Кабиров Ю.В., Панченко Е.М. и др. //ФТТ. 2013. Т.55(8). С.1540.
8. Макаров В.В., Шерман А.Б. //Физика твердо тела. 2002. Т.44. С. 2101.
9. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М-Л.: ГИТТЛ. (1949).
10. Богатин А.С. //Изв. РАН. Сер. Физ. 2011. Т.75(9). С. 1190.
11. Богатин А.С., Турик А.В., Ковригина С.А. и др. //Изв. РАН. Сер. Физ.2010. Т. 74(8). С. 1115.
12. Chu C. W., Chen F., Shulman J., Tsui S., Xue Y. Y., Wen W., Sheng P. //Physics and Nanoengineering, ed. by I. Bozovic and D. Pavuna, Proceedings of SPIE Vol 5932 (Bellingham WA: SPIE, 2005), p. 59320X.

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МНИМОЙ ЧАСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ КАК ИНДИКАТОР СИЛЬНОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

А.С.Богатин, А.Л.Буланова, Е.В.Андреев, С.А.Ковригина, В.Н.Богатина, И.О.Носачев

*Физический факультет Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5
asbbogatin@sfedu.ru*

Сильные релаксационные процессы в веществе возникают при большом вкладе релаксационного процесса в электрическую емкость. При их развитии экстремумы в частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь с ростом электропроводности увеличиваются. В этих случаях на кривых зависимостей мнимой части комплексной проводимости возникают по два экстремума – максимум и минимум. Если имеется релаксационный процесс с отрицательной емкостью, то для сильного релаксационного процесса на частотной зависимости мнимой части комплексной проводимости имеется один минимум.

THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE IMAGINARY PART OF COMPLEX CONDUCTIVITY AS AN INDICATOR OF A STRONG RELAXATION PROCESS

A.S.Bogatin, A.L.Bulanova, E.V.Andreev, S.A.Kovrigina, V.N.Bogatina, I.O.Nosachev

*Faculty of Physics, Southern Federal University, 5 Zorge Street,
344090 Rostov-on-Don, Russia,
asbbogatin@sfedu.ru*

Strong relaxation processes in matter arise with a large contribution of the relaxation process to the electric capacity. With their development, the extrema in the frequency dependences of the dielectric loss tangent are increased with increasing electrical conductivity. In these cases, on the curves of the dependences of the imaginary part of the complex conductivity, two extrema arise, the maximum and the minimum. If we have a relaxation process with negative capacitance, then for a strong relaxation process there is one minimum on the frequency dependence of the imaginary part of the complex conductivity.

До недавнего времени принято было считать, что рост сквозной электропроводности диэлектрика затрудняет обнаружение в нем релаксационной поляризации. Нами было установлено, что это не всегда так [1]. Оказалось, что если вклад в диэлектрическую проницаемость вещества релаксационного процесса $\Delta\epsilon$ существенно больше вклада быстрых поляризационных процессов ϵ_∞ (для дебаевской поляризации $\Delta\epsilon > 8 \epsilon_\infty$), то увеличение сквозной электропроводности приводит не к выполаживанию максимума в частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$, а к его возрастанию (рис.1). Такие релаксационные процессы получили название сильных. Как выяснилось [2], причина разделения релаксационных поляризаций на сильные и слабые связана с тем, что $tg\delta$ образца вещества адетивно может быть представлен как сумма вкладов сквозной проводимости $tg\delta_A$ и собственно релаксационного процесса $tg\delta_B$. Для дебаевской поляризации частотные зависимости этих величин имеют вид (1).

$$tg \delta = \frac{\frac{\sigma_{st} + F''(\omega)}{\omega \epsilon_0}}{F'(\omega) + \epsilon_\infty} = \frac{\frac{\sigma_{st}}{\omega \epsilon_0}}{F'(\omega) + \epsilon_\infty} + \frac{F''(\omega)}{F'(\omega) + \epsilon_\infty} = tg\delta_A + tg\delta_B \quad (1)$$

В формуле (1) ε_0 – электрическая постоянная, $F''(\omega)$ и $F'(\omega)$ соответственно мнимая и действительная части вклада релаксационной поляризации в комплексную диэлектрическую проницаемость вещества ε^* релаксационной поляризации.

В общем виде выражение для действительной части комплексной диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau) \quad (2)$$

В выражении (2) функция $F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)$ дает вклад в диэлектрическую проницаемость релаксационного процесса (τ – его время релаксации). Явный вид этой функции зависит от выбранного распределения релаксаторов. В случае сильных релаксационных процессов в частотных зависимостях мнимых частей комплексной проводимости σ'' также имеются экстремумы (максимум и минимум), а в случае слабых процессов частотная зависимость $\sigma''(\omega)$ является монотонной. Выражение для $\sigma''(\omega)$ имеет вид

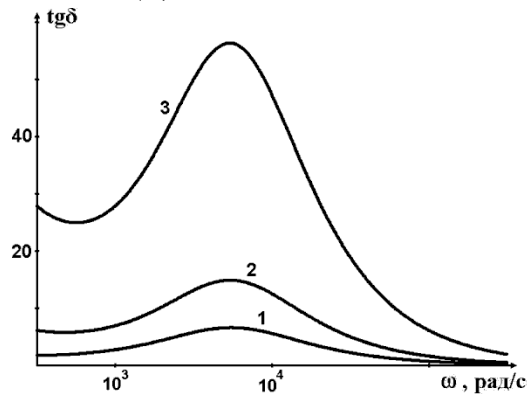


Рис. 1. Частотные зависимости тангенса углов диэлектрических потерь для диэлектрика с распределением релаксаторов Фрелиха]. Сильная релаксационная поляризация. С увеличением номера кривой увеличивается сквозная проводимость

$$\sigma'' = \omega(\varepsilon_\infty + F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)) \quad (3)$$

Это означает, что выражения (1) $tg \delta_A$ и (3) с точностью до константы являются взаимно обратными функциями (например, рис.2). Экстремумы в этих двух выражениях совпадают по частоте. Причину разделения релаксационных процессов на сильные и слабые можно найти, исследуя выражение (3), что проще, чем исследование выражения (1). Выражение (4.5) представляет произведение двух функций $y = \omega$; и $\varepsilon' = \varepsilon_\infty + F'(\omega, \Delta\varepsilon, \tau)$. Таким образом, наличие или отсутствие экстремумов в указанных зависимостях зависит от соотношения ε_∞ и $\Delta\varepsilon$ и их функциональной связи, определяемой используемым распределением релаксаторов.

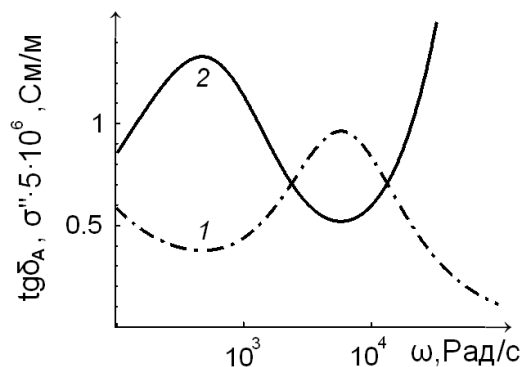


Рис. 2. - Частотные зависимости $tg \delta_A$ (1) и σ'' (2) для случая распределения Хигаси. $\Delta\varepsilon=10^3$; $\tau_1=10^{-3}$; $\Delta\varepsilon/\varepsilon_\infty=10^3$. Сильная релаксационная поляризация

Появление модели релаксационной поляризации, дающий отрицательный вклад в действительную часть комплексной диэлектрической проницаемости вещества (РПОЕ) заставляет выяснить критерии разделения РПОЕ на сильные и слабые. Выражение для тангенса угла диэлектрических потерь в этих случаях имеет вид (4)

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_A + \operatorname{tg} \delta_B = \frac{G_3((\omega C_4 R_4)^2 + 1)}{\omega(C_3((\omega C_4 R_4)^2 + 1) - C_4)} + \frac{\omega R_4 C_4^2}{C_3((\omega C_4 R_4)^2 + 1) - C_4} = \frac{(\omega C_4)^2 R_4 (G_3 R_4 + 1) + G_3}{\omega(C_3((\omega C_4 R_4)^2 + 1) - C_4)} \quad (4)$$

В (4), как и во всех соотношениях для РПОЕ, $C_4 > 0$. C_3 – вклад в емкость образца диэлектрика поляризации упругого смещения, C_4 – модуль вклада релаксационной поляризации. Как и в случаях релаксационной поляризации с положительной емкостью (РППЕ) (4) может быть представлено в виде двух аддитивных слагаемых – вклада сквозной проводимости (5) и вклада релаксационного процесса (6).

$$\operatorname{tg} \delta_A = \frac{G_3((\omega C_4 R_4)^2 + 1)}{\omega(C_3((\omega C_4 R_4)^2 + 1) - C_4)} \quad (5)$$

$$\operatorname{tg} \delta_B = \frac{\omega R_4 C_4^2}{C_3((\omega C_4 R_4)^2 + 1) - C_4} \quad (6)$$

Условие существования частотного экстремума в (5) находится из уравнения

$$C_3 G_3 (C_4 R_4)^4 \omega^4 + G_3 (C_4 R_4)^2 (2C_3 + C_4) \omega^2 + G_3 (C_3 - C_4) = 0 \quad (7)$$

Анализ (7) показывает, что экстремумы в $\operatorname{tg} \delta_A(\omega)$ существуют только при $C_3 < C_4$, то есть тогда, когда емкость в диэлектрическом спектре действительно становится отрицательной. При этом величина экстремума тем больше, чем больше сквозная электропроводность G_3 , а частотное положение экстремума от величины G_3 не зависит и определяется только параметрами релаксационного процесса. Выражение для частотной производной от $\operatorname{tg} \delta_B$ действительных корней при $C_3 < C_4$ не имеет. Поэтому экстремумы в $\operatorname{tg} \delta_B(\omega)$ в этих случаях отсутствуют. Для частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ положения экстремумов могут быть найдены из (8).

$$C_3 C_4^4 R_4^3 (1 + G_3 R_4) \omega^4 + C_4^2 R_4 ((2G_3 R_4 - 1)C_3 - (G_3 R_4 + 1)C_4) \omega^2 + G_3 (C_3 - C_4) = 0 \quad (8)$$

В частотных зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ при отрицательных емкостях экстремумы будут только при больших сквозных электропроводностях (выполняется неравенство (9)). Это максимумы. Их высота с ростом сквозной электропроводности увеличивается

$$G_3 > \frac{C_4 - C_3}{R_4 (8C_3 + C_4)} \quad (9)$$

Иллюстрируют рассмотренные зависимости графики на рис.3, на которых приведены частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$, $\operatorname{tg} \delta_A$, $\operatorname{tg} \delta_B$ для образца вещества с РПОЕ и большой сквозной электропроводностью.

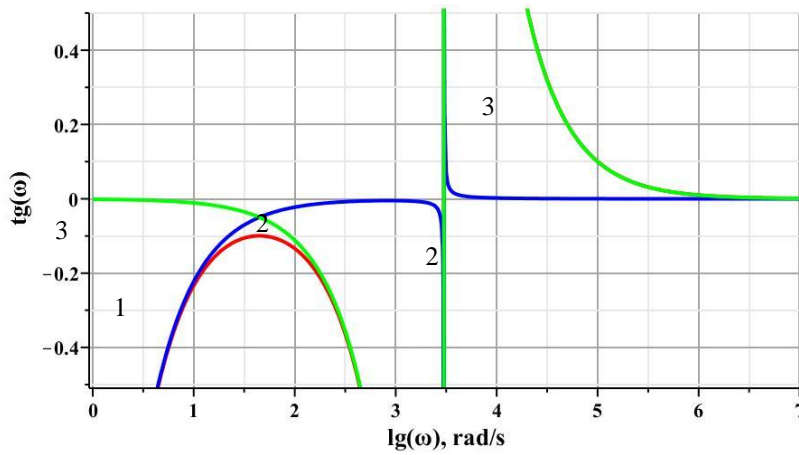


Рис. 3. Частотные зависимости $\text{tg}\delta$ (1), $\text{tg}\delta_A$ (2), $\text{tg}\delta_B$ (3)).

Еще одной импедансной характеристикой релаксационной поляризации является комплексная электропроводность G^* . Ее действительная часть G' в случае РПОЕ имеет такую же частотную зависимость, как и для РППЕ.

$$G' = \frac{(G_3 + (\omega C_4 R_4)^2 G_3 + (\omega C_4)^2 R_4)}{1 + (\omega C_4 R_4)^2} \quad (10)$$

Величина вклада релаксационного процесса в G' описывается соотношением (11).

$$G' = \frac{(\omega C_4 R_4)^2 G_3 + (\omega C_4)^2 R_4}{1 + (\omega C_4 R_4)^2} \quad (11)$$

При слабом релаксационном процессе частотная зависимость мнимой части комплексной электропроводности G'' описывается гладкой кривой. Для сильного процесса в этой зависимости имеются экстремумы. При развитии релаксационной поляризации с отрицательной емкостью ($C_4 > C_3$) в частотных зависимостях G'' (12) всегда имеются экстремумы, поэтому все релаксационные процессы с отрицательной диэлектрической проницаемостью сильные.

$$G'' = \frac{\omega^3 C_4^2 R_4^2 C_3 - \omega C_4 + \omega C_3}{1 + (\omega C_4 R_4)^2} \quad (12)$$

В самом деле, условие наличия экстремумов в частотной зависимости G'' может быть найдено путем взятия производной по ω и приравнивания ее к нулю. Получившееся уравнение имеет вид (13)

$$C_3 (C_4 R_4)^4 \omega^4 + (C_4 R_4)^2 (2C_3 + C_4) \omega^2 + (C_3 - C_4) = 0 \quad (13)$$

Уравнение (13) имеет действительные корни при $C_4 > C_3$. На рис. 4 приведена частотная зависимость G'' .

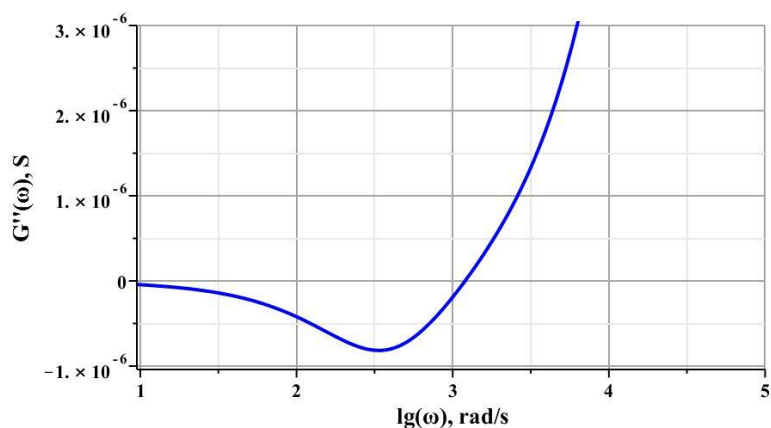


Рис. 4. Частотная зависимость мнимой части комплексной электропроводности для образца вещества с РПОЕ. $C_3=5 \cdot 10^{-10}$ Ф; $R_4=5 \cdot 10^5$ Ом; $C_4=5 \cdot 10^{-9}$ Ф.

Условие, определяющее положение экстремумов в зависимостях G'' от частоты (13) совпадают с условиями, определяющими положение экстремумов в зависимостях $tg\delta_A(\omega)$. Поэтому частоты экстремумов в этих зависимостях одинаковы, но в $tg\delta_A(\omega)$ экстремум – максимум, а в

$tg\delta_A(\omega)$ – минимум.

Итак, наличие гладкой кривой в зависимостях $G''(\omega)$ свидетельствует о развитии слабого релаксационного процесса. Появление экстремумов в этих зависимостях свидетельствует о развитии сильного релаксационного процесса. Для РППЕ при сильном процессе в $G''(\omega)$ присутствуют два экстремума – максимум и минимум; для РПОЕ – только один: минимум.

Список цитируемой литературы

1. Богатин А.С., Лисица И.В., Богатина С.А. //ПЖТФ. 2002. 28.18.61.
2. Богатин А.С. //ФТТ. 2012. Т. 54 (1). С. 59.

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВДИАЛИТА В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ И КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

**В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Е.Л. Чантурия,
А.Л. Самусев, Е.В. Копорулина, Н.Е. Анашкина**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН
Крюковский тупик, 4, Москва, Российская Федерация,
e-mail: bunin_i@mail.ru*

С использованием методов РФЭС, ИКФС, РЭМ–РСМА, микротвердомерии изучали механизм структурных трансформаций эвдиалита, вызывающих разупрочнение и повышение технологических свойств минерала, в результате нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных импульсов и последующей обработки концентрата водным раствором азотной кислоты. Установлен рациональный режим импульсных энергетических воздействий ($t_{\text{обр}} = 3$ мин), при котором в процессе азотнокислого выщелачивания эвдиалитового концентрата извлечение циркония составило ~22 %, Σ РЗЭ — 24.6 %, что в 1.4–1.7 раза выше по сравнению с базовыми показателями.

STRUCTURAL-CHEMICAL, MECHANICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF EUDIALYTE UNDER IMPACT OF HIGH-VOLTAGE NANOSECOND PULSES AND ACID LEACHING

**V.A. Chanturiya, I.Zh. Bunin, M.V. Ryazantseva, E.L. Chanturiya,
A.L. Samusev, E.V. Koporulina, N.E. Anashkina**

*The N.V. Mel'nikov Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of
Russian Academy of Science, 4 Kryukovsky Tupik, Moscow, Russian Federation,
e-mail: bunin_i@mail.ru*

The mechanism of structural and chemical transformations of eudialyte mineral surface during processing of high-voltage nanosecond pulses and acid leaching process was investigated using the methods of XPS, DRIFTS, SEM–EDX, and microhardness measurements. To improve the technological efficiency of eudialyte concentrate acid leaching process, the rational regime of electrical pulse pretreatment ($t_{\text{treat}} = 3$ min) of minerals was established. As a result of combined treatment, the recovery of zirconium from concentrate was ~ 22 %, Σ REE — 24.6 %, i.e. the recovery of useful components was 1.4–1.7 times higher compared to baseline.

В настоящее время эвдиалиты рассматриваются в качестве главных породообразующих минералов суперкрупных комплексных редкометалльных месторождений (Ловозеро, Илимаусак, другие щелочные массивы России, Канады, Таджикистана, Гренландии, Бразилии, Китая и Индии) [1]. Проблема изучения кристаллохимических, физико-химических и технологических свойств минералов группы эвдиалита весьма актуальна в связи с разработкой новых методов и технологий извлечения ценных компонентов. В ИПКОН РАН экспериментально установлено [2, 3], что применение ультразвуковой обработки минеральной суспензии при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата обеспечило предельно высокое извлечение циркония (ZrO_2 — 87 %) и РЗЭ (Σ РЗЭ — 76 %) в продуктивный раствор.

Цель данной работы — исследование механизма разупрочнения и направленного изменения структурно-химических свойств эвдиалита при комбинированном (последовательном) воздействии высоковольтных наносекундных импульсов (МЭМИ [4, 5]) и водного раствора азотной кислоты для повышения извлечения ZrO_2 и Σ РЗЭ при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата.

Материалы и методики исследований. Исследования проводили на пробах эвдиалитового концентрата Ловозерского ГОКа (Мурманская область) с размером минеральных зерен – $630 + 63$ мкм (97.7 %); класс крупности – $315 + 125$ мкм — 64.55 %. Химический состав концентрата, %: Si — 22.7; ZrO_2 — 8.34; TiO_2 — 3.99; Fe — 3.24; Ca — 3.33; Al — 3.0; Σ РЗЭ — 2.502; Mn — 1.42; SrO

— 1.95; Nb₂O₅ — 0.94; Mg — 0.2; BaO — 0.15. Суммарное содержание примесных минералов в концентрате — полевого шпата, нефелина, эгирина и их сростков составляет не более 10 %; лопарита и ломпрофиллита — ~3 %.

Зерна эвдиалита, выделенные из концентрата для проведения спектроскопических и электронно-микроскопических исследований, — мономинеральные, остроугольные с розовой окраской (различной прозрачности) и прозрачные (яркие коричневато-оранжевые). Для измерения микротвердости из массивного образца эвдиалита Ловозерского месторождения изготавливали плоскопараллельные полированные шлифы размером 10×10×4.5 мм. Химическая формула эвдиалита — Na₁₅Ca₆(Fe²⁺, Mn²⁺)₃Zr₃[Si₂₅O₇₃](O, OH, H₂O)₃(OH, Cl)₂ [3] (идеальная формула собственно эвдиалита — Na₁₅Ca₆Fe₃Zr₃Si₂₆O₇₂(O, OH)₂Cl₂ [6, 7]).

Обработку проб измельченных минералов и шлифов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами проводили на воздухе при стандартных условиях и следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: τ ~ 1–5 нс — фронт импульса, τ ~ 50 нс — длительность импульса, U ~ 25 кВ — амплитуда импульса, E ~ 10⁷ В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени обработки шлифов эвдиалита t_{обр} = 10–150 с; время обработки проб концентрата составило 1, 3 и 5 мин. Перед электромагнитным импульсным воздействием образцы концентрата увлажняли дистиллированной водой в отношении Т : Ж = 5 : 1.

Выщелачивание эвдиалитового концентрата (масса навесок — 20 г) до и после обработки МЭМИ проводили в реакторе лабораторной установки для вскрытия концентратов цветных, редких, редкоземельных и благородных металлов в условиях комбинированных воздействий на минеральную суспензию [2, 3]. Выщелачивание концентрата в водном растворе азотной кислоты (450 г/дм³) проводили в течение 1 ч при соотношении Т : Ж = 1 : 20, температуре суспензии — 80 °С и скорости перемешивания — 500 об/мин.

После выщелачивания минеральную суспензию фильтровали, осадок твердой дисперсной фазы промывали дистиллированной водой и сушили. Содержание химических элементов в твердой фазе анализировали методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр ICPE-9000); состав растворов (жидкой дисперсионной среды) — методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Elan-6100).

Спектры РФЭС поверхности зерен эвдиалита в исходном состоянии, после контакта с выщелачивающим раствором и комбинированной обработки концентрата (воздействия МЭМИ и последующего кислотного выщелачивания) получали на спектрометре VersaProbe II (ULVAC-PHI) с использованием монохроматического Al K_α-излучения с энергией 1486.6 эВ; мощность рентгеновского источника ~50 Вт. Запись РФЭС-спектров выполняли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая при записи обзорных спектров составляла 160 эВ, а при регистрации спектра Si 2p — 29.35 эВ. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектр высокого разрешения линии 2p кремния — с шагом 0.1 эВ.

Для регистрации ИК-спектров эвдиалита в диапазоне обратных длин волн от 4000 см⁻¹ до 400 см⁻¹ (спектральное разрешение 4 см⁻¹) использовали фурье-спектрометр IR-Affinity и приставку диффузного отражения Diffuse IR (Shimadzu, Pike Technologies). Для каждого образца записывали ~5 спектральных кривых, число сканов для каждого спектра — 50.

Морфологию поверхности образцов изучали на отдельных минеральных зернах эвдиалита методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА, микроскоп LEO 1420VP с анализатором INCA Oxford 350). Микротвердость образцов (шлифов) эвдиалита до и после обработки МЭМИ определяли по методу Виккерса (HV, МПа) на микротвердомере ПМТ-3М; нагрузка на индентор 200 г и время нагружения 10–15 с.

Результаты и их обсуждение. В таблице представлены экспериментальные данные РФЭС по изменению химического состава поверхности минеральных проб *эвдиалита* в результате азотнокислого выщелачивания концентрата, импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) и комбинированной обработки — воздействия МЭМИ в течение 3 и 5 мин и последующего выщелачивания в течение 1 ч.

В результате азотнокислого выщелачивания эвдиалитового концентрата как в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии, так и после предварительной обработки минеральных проб МЭМИ происходило существенное изменение содержания химических элементов в составе поверхностного слоя зерен эвдиалита, выделенных из кека выщелачивания. В случае воздействия выщелачивающего раствора на материал концентрата в исходном состоянии наблюдалось

снижение содержания (ат. %) натрия в ~3,6 раза, железа и марганца — 1.4 и 2.5 раза соответственно (таблица).

Таблица.

Влияние режимов комбинированной обработки эвдиалитового концентрата на химический состав поверхности эвдиалита по данным РФЭС, ат. %

Режим обработки	O	Si	Na	C	Zr	N	Fe	Ti	Mn	Cl
без обработки	60.0	14.8	12.2	4.7	1.2	0.6	0.7	0.9	0.5	0.1
выщелачивание	66.2	19.2	3.4	4.8	1.2	1.9	0.5	0.6	0.2	0.1
МЭМИ 3 мин, выщелачивание	61.9	23.2	1.6	10.7	1.3	0.7	0.3	<0.1	0.2	0.1
МЭМИ 5 мин, выщелачивание	62.2	22.3	1.7	10.3	1.5	1.3	0.2	<0.1	0.2	0.2

Электромагнитная импульсная обработка и последующее выщелачивание концентрата вызывали большее снижение содержания Na, Fe и Ti в поверхностном слое частиц эвдиалита по сравнению с образцом, выщелачивание которого проводили без предварительного импульсного воздействия: в зависимости от времени обработки МЭМИ содержание (ат. %) Na, Fe и Ti снизилось в ~2.1, 1.7–2.5 и 6 раз соответственно (таблица). В то же время содержание Si и Zr увеличилось в ~1.2 раза, а Mn — практически не изменилось по сравнению с образцом после кислотного выщелачивания (таблица).

Сравнение спектров РФЭС эвдиалита до и после контакта с выщелачивающим раствором минеральных проб в исходном и измененном (активированном) МЭМИ состояниях показало, что фотоэлектронные Si 2*p*-спектры сдвинуты в сторону увеличения энергии связи ($E_{св}$) приблизительно на ~1.0 эВ. Наблюдаемое смещение максимума при $E_{св} \approx 102.3$ эВ, отвечающего связи Si–O в структуре кремний–кислородных тетраэдров кольцевых и цепочечных силикатов природного происхождения, происходило в позицию с $E_{св} \approx 103.3$ эВ, характеризующую связь Si–O в структуре диоксида кремния SiO₂ в аморфном состоянии или силикагеле SiO₂ · nH₂O.

Анализ тонкой структуры спектров фотоэлектронов, эмитированных с 2*p*-уровня кремния показал, что в результате контакта частиц эвдиалита с выщелачивающим раствором в спектре Si 2*p* поверхности минерала происходило формирование слабого плеча в области энергий связи 100.5–103.1 эВ. По всей видимости, такое изменение спектра связано с формированием дополнительной компоненты с $E_{св} = 101.5–101.7$ эВ, отвечающей, предположительно, аморфному оксиду (SiO_x), оксинитриду (SiO_xN_y) и нитриду (Si₃O₄) кремния. Для образца, подвергнутого перед выщелачиванием электромагнитной импульсной обработке в течение 3 мин, доля указанной компоненты в спектре Si 2*p* составила ~10 %, а для всех остальных образцов — не более 2 %.

ИК-спектр образца в исходном состоянии характеризуется наличием среднеинтенсивной широкой полосы с максимумом при 3400 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям гидроксил-ионов O–H, и полосу поглощения при 1630 см⁻¹, характеризующую колебания молекул воды (область изгибных колебаний мономера воды ~1650 см⁻¹). Доминирующая полоса спектра при 1000 см⁻¹ и полоса поглощения при 750 см⁻¹ характеризуют ассиметричные валентные колебания связи Si–O–Si.

Характерным признаком взаимодействия выщелачивающего агента с силикатными микропористыми цеолитоподобными минералами [6] можно считать рост интенсивности и изменение положения максимума полосы в интервале 850–1200 см⁻¹, относящейся колебания связи Si–O–Si; появление в ИК-спектрах полосы при 1380 см⁻¹, а также заметное увеличение поглощения при 3400 см⁻¹. Происхождение полосы на ИК-спектрах при 1380 см⁻¹ обусловлено процессом образования азотнокислых солей при выщелачивании концентрата [3], что соответствует данным РФЭС по изменению содержания азота на поверхности эвдиалита в зависимости от режимов обработки (таблица).

По данным растровой электронной микроскопии в результате электромагнитной импульсной обработки эвдиалита ($t_{обр} = 10–180$ с, $N_{имп} \leq 1.8 \cdot 10^4$) происходило последовательное разрушение минеральных частиц от стадии образования поверхностных микротрещин до полного откола части кристалла. В случае минералов группы эвдиалита как природных аналогов цеолитоподобных микропористых материалов (амфотеросиликатов) со сложной структурой каркасов смешанного типа [6] вероятными механизмами возникновения микроповреждений в кристаллах при

воздействии электрических полей высокого напряжения являются миграционная (межслоевая) и/или электронно-релаксационная поляризация минерала, а также действие на поверхность минерала и микротрещин давления газа (плазмы), образующегося в процессе локальных искровых (плазменных) разрядов.

Микроструктурные изменения поверхностного слоя эвдиалита, вызванные нетепловым воздействием наносекундных импульсов высокого напряжения, обуславливали эффект разупрочнения поверхности и существенное снижение микротвердости (HV , МПа) минерала. Микротвердость эвдиалита (твердость по шкале Мооса 5–5.5) монотонно снижалась (относительное изменение микротвердости — ΔHV , % увеличивалось; $\Delta HV = (HV_{0i} - HV_i) / HV_{0i}$, где HV_{0i} — микротвердость образцов в исходном состоянии; HV_i — микротвердость i -го образца после обработки МЭМИ) с увеличением времени электромагнитной импульсной обработки с ~ 740 МПа (среднее значение HV образцов в исходном состоянии) до ~ 562 МПа после обработки МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} = 150$ с. Максимальное относительное изменение микротвердости составило 29.2 %. Существенное уменьшение микротвердости ($\Delta HV = 14.2$ %) образцов эвдиалита происходило при электроимпульсной обработке в течение $t_{\text{обр}} = 10$ с, что свидетельствует об эффективности применения кратковременных энергетических воздействий для разупрочнения природных минералов-диэлектриков.

Максимальное извлечение ценных компонентов достигалось в результате воздействия МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} = 3$ мин и составило для циркония ~ 22 %, для $\sum \text{PЗЭ}$ — 24.6 %; прирост извлечения составил для ZrO_2 — 9.4 % и для $\sum \text{PЗЭ}$ — 6.4 %. Увеличение времени электроимпульсной обработки минеральных проб до 5 мин привело к “фатальному” снижению технологических свойств концентрата: извлечение ZrO_2 в эксперименте с предварительной импульсной обработкой концентрата составило 10.1 %, что ниже среднего значения извлечения циркония из проб концентрата в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии.

В результате проведенных комплексных исследований показано, что использование импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) с эмпирически установленными рациональными параметрами и условиями обработки для разупрочнения и направленного изменения структурно-химических свойств породообразующих минералов группы эвдиалита позволило в процессе кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата повысить извлечение циркония в 1.7 и $\sum \text{PЗЭ}$ — 1.4 раза. Повышение продолжительности предварительной электромагнитной импульсной обработки, по всей видимости, вызывало “чрезмерное” разрушение основы цеолитоподобной структуры минералов группы эвдиалита — centrosимметричного гетерогенного микропористого кремнекислородного–кальциевого–циркониевого каркаса, что в процессе выщелачивания концентрата усиливало эффект перехода кремния в азотнокислый раствор в виде поликремниевых кислот с образованием избыточного количества фильтрующего геля [2, 3, 6, 7], сорбирующего ценные компоненты.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-17-10061).

Список цитируемой литературы

1. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. – Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. – 229 с.
2. *Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л. и др.* // ФТПРПИ. 2017. № 5. С. 105-112.
3. *Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л. и др.* // ФТПРПИ. 2018. № 2. С. 114-120.
4. *Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физич. 2001. Т. 65. № 12. С. 1788.
5. *Черепенин В.А.* // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1124-1130.
6. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227-246.
7. *Расцветаева Р.К.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 50-67.

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЙ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ТРУБКИ

К.А. Верховская¹, С.П.Чумакова¹, В.В. Савельев², Т.В.Кривенко²

¹*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН
119333, Москва, Ленинский пр., 59.*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский пр., 31
E:mail:vkira123@gmail.com*

Фоторефрактивный эффект получен в композите из сегнетоэлектрика поливинилиденфторида - трифторэтилена (ВДФ/ТрФЭ) и одностенных углеродных нанотрубок, которые выполняют функции нелинейных оптических хромофоров и одновременно спектральных сенситизаторов к излучению лазера длиной волны 1064 нм. Установлено, что наличие внутреннего поля в сегнетоэлектрике позволяет измерять фоторефрактивный эффект в отсутствие приложенного внешнего поля.

Недопированные пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ нефоточувствительны и не обнаруживают объемный фотовольтаический эффект (ОФЭ). При введении в сополимер углеродных нанотрубок наряду с фоточувствительностью наблюдается ОФЭ в поляризованных образцах.

THE PHOTOREFRACTIVE AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES IN COMPOSITE ON THE GROUND OF FERROELECTRIC POLYMER DOPED WITH SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES

К.А. Verkhovskaya¹, S.P. Chumakova¹, V.V. Savelev², T.V.Krivenko²

¹*A.V.Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences*

²*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
e-mail:vkira123@gmail.com*

The photorefractive and photovoltaic properties were observed in composite on the ground of ferroelectric polymer polyvinylidene fluoride with trifluoroethylene (PVDF/TrFE) doped with single walled carbon nanotubes, which are nonlinear optical chromophors and spectral sensitizers to laser beam 1064nm. The presence of internal electric field in ferroelectric polymer allows one to measure the photorefractive effect in the absence of external field.

Undoped copolymer films are nonphotosensitive and not reveal the bulk photovoltaic effect (BPE). The introduction of carbon nanotubes in copolymer leads to photosensitivity and observation of BPE in polarized samples.

В работе используются сегнетоэлектрические пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ-ТрФЭ). Структура, фазовый переход и сегнетоэлектрические свойства пленок сополимера ВДФ-ТрФЭ были детально описаны в работах [1, 2]. Структурная единица ПВДФ -(CH₂- CF₂)- имеет дипольный момент $\mu = 7 \times 10^{-30}$ Кл·м (2 Дебая). Были изучены образцы сополимера состава 70:30. Пленки ПВДФ-ТрФЭ, полученные методом центрифугирования, обнаруживают спонтанную поляризацию $P_s \sim 0.065$ Кл/м² в полярной орторомбической фазе 2mm. Для сегнетоэлектрического сополимера ВДФ-ТрФЭ (70:30) оценка величины внутреннего $E_{вн}$ электрического поля, обусловленного спонтанной поляризацией, дана в работе [2] и составляет:

$$E_{вн} = (P_{инд} + P_s)/3\epsilon_0 = 2.5 \times 10^9 \text{ В/м.} \quad (1)$$

Для сополимера 70:30 $P_{инд}$ меньше $P_s = 0.065$ Кл/м².

В работе применен ПВДФ-ТрФЭ, содержащий SWCNT 0.52 мас.%. Нанотрубки сначала диспергировали в тетрагидрофуране (ТГФ) ультразвуком в течение 30 минут. Затем в дисперсионный раствор добавляли ПВДФ-ТрФЭ и дополнительно обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Полученную вязкую смесь поливали на электрод, состоящий из подложки из стекла, покрытого проводящей прозрачной пленкой из ИТО ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Толщина композита 8 мкм.

Измерения ФР эффекта проводили при использовании Nd:YAG лазера непрерывного действия, излучающего длину волны 1064 нм. При измерении лазерный луч сначала разделяли на два луча (лучи 1 и 2), которые затем зеркалами сводились и пересекались в полимерном слое, создавая интерференционную картину (Рис.1). Лучи 1 и 2 на входе в слой имели равные интенсивности $I_1(0) = I_2(0) = 0.15 \text{ Вт/см}^2$. Пространственный период интерференционной картины при $\lambda = 1064 \text{ нм}$ равнялся $\Lambda = \lambda / (2n_0 \sin \theta) = 2.56 \text{ мкм}$, так как $\theta = 7.5^\circ$ и в ПВДФ-ТрФЭ показатель преломления равен 1.42.

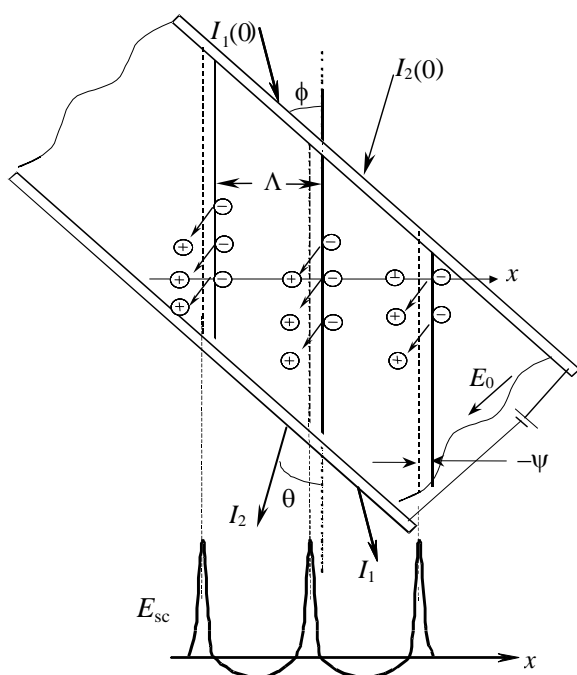


Рис. 1. Схема ячейки для измерения фоторефрактивного эффекта.

Интерференционные полосы с периодом Λ , перпендикулярные оси x , обозначены сплошными прямыми в композите. Показаны пересекающиеся в образце лазерные лучи на входе ($I_1(0)$ и $I_2(0)$) и выходе (I_1 и I_2). Знаками плюс и минус отмечены захваченные дырки и электроны. Внизу - периодическое поле пространственного заряда E_{sc} (произвольные единицы). Дифракционная решетка - пунктирные линии в композите.

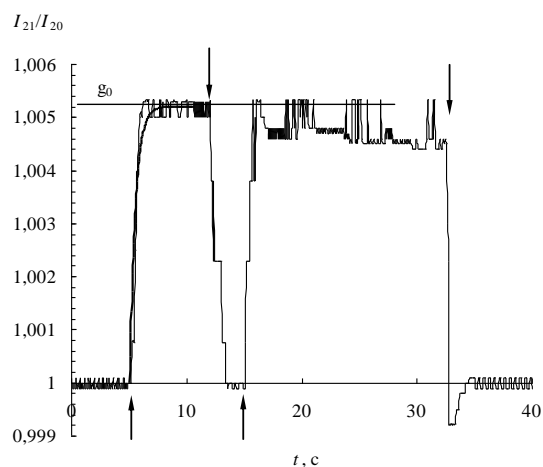
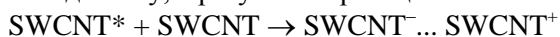


Рис. 2. Кинетическая кривая увеличения интенсивности луча 2 при включении (стрелки вверх) и выключении (стрелки вниз) луча 1, измеренная в поляризованном сегнетоэлектрике в отсутствие приложенного внешнего поля.

Фоторефрактивный эффект

При комнатной температуре “заморожено” хаотическое распределение SWCNT, полученное при поливе слоев из раствора. При хаотическом распределении хромофоров ненулевое значение имеет нелинейная объемная восприимчивость третьего порядка, $\chi^{(3)}$. Разработка композитов на основе жестких полимеров потребовала использования наноразмерных нелинейных оптических хромофоров, в частности, SWCNT [3, 4]. Оптическое поглощение SWCNT простирается до 2000 нм, охватывая рабочую длину волны 1064 нм.

Начальной стадией фоторефрактивного эффекта является образование свободных зарядов в результате фотовозбуждения спектрального сенсibilизатора в области ярких интерференционных полос, по-видимому, в результате реакции



Здесь SWCNT^* – фотовозбужденная нанотрубка, находящаяся в области яркой интерференционной полосы, $\text{SWCNT}^- \dots \text{SWCNT}^+$ – электрон–дырочная пара. Под воздействием постоянного электрического поля внутри образца $E_{\text{вн}}$ (или суммарного постоянного поля $E_{\text{вн}} + E_0$, где E_0 приложенное внешнее поле) заряды разделяются: дырки и электроны дрейфуют в противоположных направлениях до захвата глубокими ловушками (Рис. 1). Захваченные заряды противоположных знаков формируют периодическое электрическое поле пространственного заряда E_{sc} (sc – space charge), которое принимает участие в поляризации хромофоров. Периодическое поле E_{sc} обеспечивает периодическую модуляцию показателя преломления Δn :

$$\Delta n = (2\pi/n_0)\chi^{(3)}(E_{\text{вн}} + E_{\text{sc}})^2, \quad (2)$$

(здесь $n_0 = 1.42$), т.е. обеспечивает создание в полимерном слое фазовой дифракционной решетки. Ранее была измерена диэлектрическая восприимчивость SWCNT в растворе ТХЭ. При содержании 1мг SWCNT в 1 мл ТХЭ восприимчивость $\chi^{(3)} = 3.3 \times 10^{-10}$ esu (electrostatic units, CGSE) [3].

Фоторефрактивный эффект возникает в том случае, когда заряды разного знака смещаются от светлых интерференционных полос на различные расстояния перед попаданием в ловушки. Вследствии этого дифракционная решетка пространственно сдвинута от интерференционных полос в направлении зарядов, имеющих наибольшую длину дрейфа. На рис.1 представлена схема измерительной ячейки и протекающих фотопроцессов [4]. Геометрия ячейки такова, что при направлении постоянного поля от входного электрода к выходному усиливается луч 2, т.е. он является информационным лучом. Это соответствует тому, что расстояние до захваченных дырок, дрейфующих в направлении $-x$, превышает расстояние до захваченных электронов на величину $-x_1$, или на фазу $-\psi$ ($\psi = 2\pi x_1/\Lambda$, где Λ - период решетки). Луч 2, направленный от ярких интерференционных полос к решетке, совпадает по фазе с отраженной от решетки частью луча 1 (накачивающего луча), и их конструктивная интерференция обеспечивает усиление информационного луча 2. Накачивающий луч оказывается противоположным по фазе отраженной части информационного луча, и их деструктивная интерференция вызывает погашение накачивающего луча. При изменении направления электрического поля на противоположное усиливается луч 1, а луч 2 погашается.

Измерение ФР эффекта проводили при условии, когда к композиту прикладывали разность потенциалов 1000 В, электрод на входе лучей служил катодом, выходной – анодом. При поляризации внешним полем диполи сополимера выстраиваются вдоль нормали к плоскости пленки, и наличие внутреннего электрического поля приводит к направленному транспорту фотогенерированных носителей заряда.

На рис. 2 приведена кинетическая кривая увеличения интенсивности луча 2, измеренная в отсутствие внешнего поля. На рис. 2 I_{21} и I_{20} интенсивность луча 2, измеренная при действии луча 1 и в его отсутствие, соответственно. Включение луча 1 обозначено стрелкой вверх, выключение – стрелкой вниз. Поскольку на рис. 2 наблюдается увеличение интенсивности луча 2 в отсутствие приложенного внешнего поля, следовательно в полимерном композите действует внутреннее электрическое поле, направленное от входного электрода к выходному.

Таким образом, наличие внутреннего поля в сегнетоэлектрике позволяет измерять фоторефрактивный эффект в отсутствие приложенного внешнего поля. Это позволяет исключить стирание дифракционной решетки в результате прохождения инжектированного из электродов темного тока.

Фотовольтаический эффект

Полимерные сегнетоэлектрики, как и другие среды без центра симметрии, должны обнаруживать объемный фотовольтаический эффект (ОФЭ) [5]. ОФЭ заключается в генерации стационарного электрического тока при равномерном освещении в области примесного или собственного поглощения в отсутствие электрического поля. Недопированные пленки сополимера нефоточувствительны и не обнаруживают ОФЭ. При введении в сополимер

углеродных нанотрубок наряду с фоточувствительностью наблюдается фотовольтаический эффект в поляризованных образцах. Снимались вольт-амперные характеристики поляризованного образца при возбуждении лазерным излучением интенсивностью 2.8 Вт/см^2 , представленные на рис. 3. При $V=0$ фотовольтаический ток $J_{\text{фв}} = 30 \times 10^{-9} \text{ А/см}^2$. При переполаризации образца знак фотовольтаического тока меняется на обратный. Из рис. 3 видно, что фотовольтаический ток индуцирует в пленке толщиной 6 мкм фотонапряжение $V_{\text{фв}} = 200 \text{ В}$ для нанотрубок. Выражение для фотовольтаического тока записывается в виде:

$$J_{\text{фв}} = \alpha G_{31} I, \quad (3)$$

где α - коэффициент поглощения, G_{31} - компонента фотовольтаического тензора для группы симметрии C_{2v} , I - интенсивность света. В условиях разомкнутой цепи фотовольтаический ток генерирует фотонапряжение $V_{\text{фв}}$:

$$V_{\text{фв}} = J_{\text{фв}} d / (\sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{ф}}), \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{т}}$ и $\sigma_{\text{ф}}$ - темновая проводимость и фотопроводимость.

Если $\sigma_{\text{ф}} > \sigma_{\text{т}}$, то электрическое поле, индуцируемое благодаря ОФЭ, дается выражением:

$$E_{\text{фв}} = J_{\text{фв}} / \sigma_{\text{ф}}. \quad (5)$$

Можно оценить эффективность преобразования световой энергии в электрическую по формуле $\eta = G_{31} E_{\text{фв}}$. Для образца П(ВДФ/ТрФЭ) с углеродными нанотрубками для $I = 2.8 \text{ Вт/см}^2$ и $\lambda = 532 \text{ нм}$ в соответствии с формулами (3) – (5). $d = 6 \text{ мкм}$, $\alpha = 16 \text{ см}^{-1}$, $G_{31} = 6.7 \times 10^{-10} \text{ см/В}$, $E_{\text{фв}} = 3.3 \times 10^5 \text{ В/см}$, $\eta = 2 \times 10^{-4}$ (0.02%).

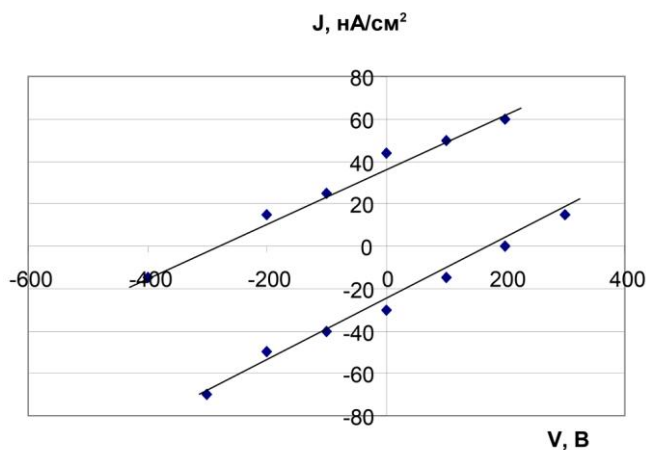


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики поляризованного образца (ПВДФ/ТрФЭ) с углеродными нанотрубками для двух противоположных поляризаций.

Список цитируемой литературы

1. Furukawa T. // Phase transitions. 1989. V. 18. P. 143.
2. Блинов Л.М., Верховская К.А., Палто С.П. // Кристаллография. 1996. Т. 41. С. 328.
3. Ларюшкин А.С., Савельев В.В., Золотаревский В.И. и др. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 3. С. 276.
4. Licea-Jiménez L., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya. et al. // Carbon. 2006. V. 44. № 1. P. 113.
5. Стурман Б.И., Фридкин В.М. // Фотогоальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. Москва: Наука. 1992.

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ В УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕЩЕНИЕМ АТОМОВ Cu, Fe, Zn

Б.В. Габрельян¹, А.А. Лаврентьев¹, О.Ю. Хижун²

¹Донской государственной технической университет, пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону 344010

²Институт проблем материаловедения, Национальная Академия наук Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев 03142, Украина
boris.gabrelian@gmail.com

Проведены расчеты электронной энергетической структуры $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ в четырех моделях с упорядоченным размещением катионов в кристаллических структурах, производных от структур с пространственными группами I-42m, I-4, P-42c, P2. Расчеты выполнены с использованием различных обменно-корреляционных потенциалов: GGA, GGA+U, модифицированного потенциала Беке-Джонсона (mBJ), с учетом антиферромагнитного упорядочения моментов атомов Fe. Выявлены парциальные состояния, формирующие валентную полосу и дно полосы проводимости соединения. Установлено, что наиболее энергетически выгодной является структура станнита, пространственная группа I-42m.

THE CALCULATIONS OF THE ELECTRON ENERGY STRUCTURE OF $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ IN ORDERED STRUCTURES WITH VARIED PLACEMENT OF Cu, Fe, Zn ATOMS

B.V. Gabrelian¹, A.A. Lavrentyev¹, O.Y. Khyzhun²

¹Don state technical university, 1 Gagarin Square, Rostov-on-Don 344010

²Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine,
Krzhyzhanivsky Street, Kyiv 03142, Ukraine
boris.gabrelian@gmail.com

The calculations of the electron energy structure of $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ are carried out in four models with the ordered placing of cations in crystallographic structures, derived from structures with space groups I-42m, I-4, P-42c, P2. Various exchange-correlation potentials are used in the calculations: GGA, GGA+U, modified Becke-Johnson potential (mBJ), taking into account antiferromagnetic ordering of ferrum atoms. The partial states, that forms valence band and top part of the conduction band of the compound are stated. It was determined, that energetically most efficient is stannite structure with space group I-42m.

При продолжающемся общем доминировании кремниевых технологий в области неорганических фотовольтаических устройств, ситуация с тонкопленочными материалами другая. Второе поколение тонкопленочных технологий базируется на бинарных (CdTe) и тройных (CuInSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 , CuGaSe_2) соединениях и их твердых растворах - $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Эффективность солнечных батарей, построенных с использованием этих технологий достигает 20% при том, что экономически выгодными считаются ячейки с эффективностью > 10%. Кристаллические структуры этих соединений можно вывести из кубической структуры алмаза. Для бинарных соединений последовательным упорядоченным замещением одного типа атомов (алмаз) на два (CdTe), дающего в результате структуру сфалерита, в которой атомы металла (Cd) занимают свою гранецентрированную подрешетку, а атомы неметалла (Te) другую гранецентрированную подрешетку, сдвинутую относительно первой вдоль главной диагонали на четверть ее длины. Структуру тройных соединений можно получить за счет удвоения элементарной ячейки сфалерита вдоль оси z и дальнейшего замещения атомов металла одного типа (Cd) на два типа (например, Cu и In) таким образом, чтобы каждый атом неметалла был окружен двумя атомами металла одного типа (Cu) и двумя атомами металла другого типа (In), расположенными в вершинах (искаженного за счет разной длины связи разных металлов с неметаллом) тетраэдра. Получается тетраэдрическая структура халькопирита.

Недостатки бинарных и тройных халькогенидов меди, в том числе относительная редкость In и Ga с учетом их широкого использования в других технологиях (например, «теплые» окна используют покрытие из In_2O_3) вызывает стремление найти другие соединения с подобными свойствами (подходящим значением оптической запрещенной полосы, высоким коэффициентом оптического поглощения, относительно слабой чувствительностью к дефектам), но состоящими из достаточно часто встречающихся и нетоксичных элементов. В последнее десятилетие большой интерес вызывают четырехкомпонентные халькогениды меди, кристаллическая структура которых может быть выведена из структуры халькопирита подобно тому, как

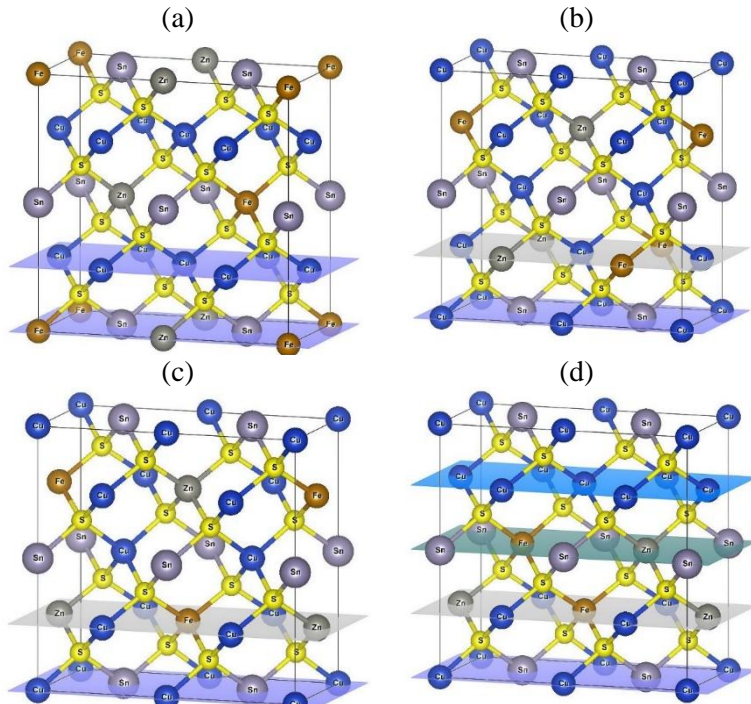


Рис. 1. Различные модели кристаллической структуры $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$: а) на основе структуры станнита (I-42m); б) на основе структуры кестерита (I-4); в) на основе группы P-42c; д) на основе группы P2

сама структура халькопирита может быть выведена из структуры сфалерита. Например, заменяя два In^{3+} в элементарной ячейке CuInS_2 (которая содержит две формульные единицы, т.е. может быть представлена формулой $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{S}_4$), на один атом Zn^{2+} и один атом Sn^{4+} можно получить изоэлектронное соединение с формулой $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Собственно $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) стали теми соединениями семейства $A_2^I B^II C^{IV} X^{VI}_4$, которые вызвали наибольший интерес ввиду того, что они имеют почти оптимальное значение прямой запрещенной полосы, высокий коэффициент поглощения и состоят из часто встречающихся в природе компонентов, плюс к тому имеют теоретический предел эффективности преобразования 32.2% [1].

CZTS кристаллизуется в структуре кестерита (пространственная группа I-4). Для получения высокого значения коэффициента преобразования солнечной энергии желательно производить чистый CZTS в структуре кестерита, но на самом деле при его приготовлении возникают дополнительные бинарные и тройные фазы. Более того, CZTS содержит дефекты, вызванные обменами атомов Cu и Zn из-за их близких атомных размеров. Флуктуации электростатического потенциала Cu и Zn на дефектах $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$ ухудшают производительность CZTS [1]. Поиски альтернативы CZTS со структурой кестерита заставили обратить внимание в частности на соединение $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS). Это полупроводник p-типа с шириной запрещенной полосы 1.28 – 1.5 eV, коэффициентом поглощения, превышающим 10^4 cm^{-1} подобно CZTS. На сегодняшний момент достигнута эффективность фотопреобразования $\sim 8\%$ [1]. CFTS кристаллизуется в структуре станнита. Известно, что наиболее общими структурами для халькогенидов основанных на меди, подобных $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) и $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) являются структуры кестерита и станнита. Тетрагональная фаза станнита остается стабильной в диапазоне температур 420-500 °C. При высоких температурах наблюдаются полиморфные кубические модификации с неупорядоченными сфалеритоподобными структурами. Валентное состояние CFTS было определено как $\text{Cu}_2^+ \text{Fe}^{2+} \text{Sn}^{4+} \text{S}_4$ [ссылки из 1]. Известно, что естественные образцы $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ кристаллизуются в структуре станнита, но существуют синтезированные низкотемпературные фазы со структурами P-43m, I-4, P-4 [2]. Кроме того, в работе [3] для CZTS рассмотрены структуры, производные от структуры кестерита, получаемые при обмене атомов металлов в разных слоях, перпендикулярных оси z: P-42c - обмен атомов Cu и Zn в слое $z = 1/4$, P-42₁c - Cu и Zn меняются местами между двумя слоями, так что образуется слой из Cu при $z = 3/4$, P2 - атом Cu из

слоя $z = 1/2$ меняется местами с атомом Zn из слоя $z = 3/4$, что дает структуру станнита в слоях $z = 1/4$ и $z = 3/4$, но оставляет структуру кестерита в слоях $z = 0$ и $z = 1/4$. В случае CFTS помимо различного упорядочения атомов металлов необходимо также учитывать упорядочение магнитных моментов слоев, содержащих атомы железа. Согласно [4] $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, во-первых, претерпевает антиферромагнитный переход при 7 К, т.е. магнитная структура определяется ферромагнитными слоями, соединенными друг с другом антиферромагнитным образом, во-вторых, внутреннее магнитное поле на узле железа лежит в плоскости xu и, в-третьих, поле на узле олова отлично от нуля. Собственно, минерал станнит, давший название соответствующей кристаллической структуре в идеале описывается формулой $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, а минерал кестерит - формулой $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Но, в природе минерал станнит содержит достаточно большое количество цинка, а кестерит железа. Согласно [5] формула природного кестерита $\text{Cu}_{1.98}(\text{Zn}_{0.73}\text{Fe}_{0.29}\text{Cd}_{0.01})\text{Sn}_{0.99}\text{S}_{4.0}$, станнита $\text{Cu}_{1.99}(\text{Fe}_{0.81}\text{Zn}_{0.18}\text{Cd}_{0.02})\text{Sn}_{1.0}\text{S}_{4.0}$. Поэтому актуальным является вопрос изучения свойств твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_4$. Действительно, связь между станнитом и кестеритом изучалась разными авторами (ссылки из [6]). Одни авторы сообщали о существовании области несмешиваемости, другие, напротив, о существовании непрерывного твердого раствора. В конце концов, были получены растворы во всей области концентраций. Было высказано предположение о переходе от структуры станнита к структуре кестерита при избытке цинка в области концентраций 60-70% [6]. В настоящей работе кристаллические структуры 50% растворов Fe и Zn моделировались следующим образом. Тетрагональная решетка станнита (кестерита, P-42c, P2) удваивалась вдоль оси y , затем в слоях, содержащих атомы железа половина атомов регулярным образом замещалась атомами цинка, так, чтобы в ближайших слоях с этими атомами, перпендикулярных плоскости xu были атомы железа (Рис.1). Последнее требование позволяет моделировать антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов железа в растворе. В случае структуры P-42₁c этого добиться в выбранной модели невозможно, поэтому она не рассматривалась в данной работе.

Расчеты электронной структуры проводились в приближении присоединенных плоских волн с использованием локализованных орбиталей для

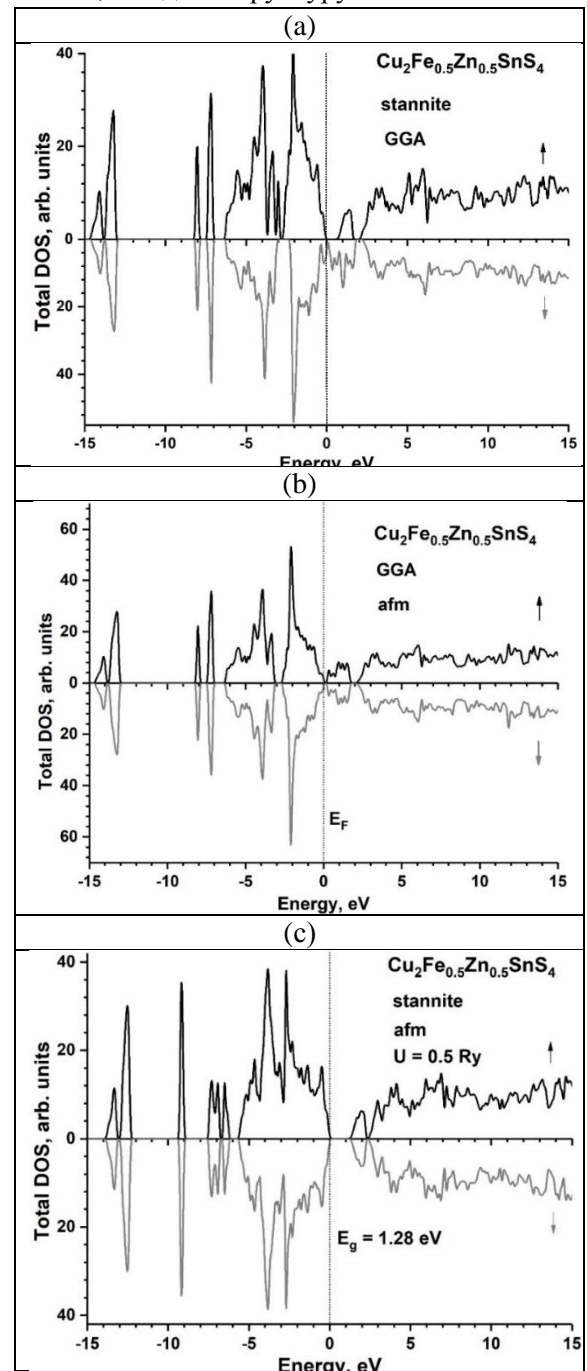


Рис.2. Полные плотности состояний электронов с разными направлениями спина $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ для сверхячейки структуры станнита: а) ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Fe; б) антиферромагнитное упорядочение (afm) магнитных моментов Fe; в) антиферромагнитное упорядочение (afm) магнитных моментов Fe и добавка $U = 0.5$ Ry в потенциале для атомов Fe

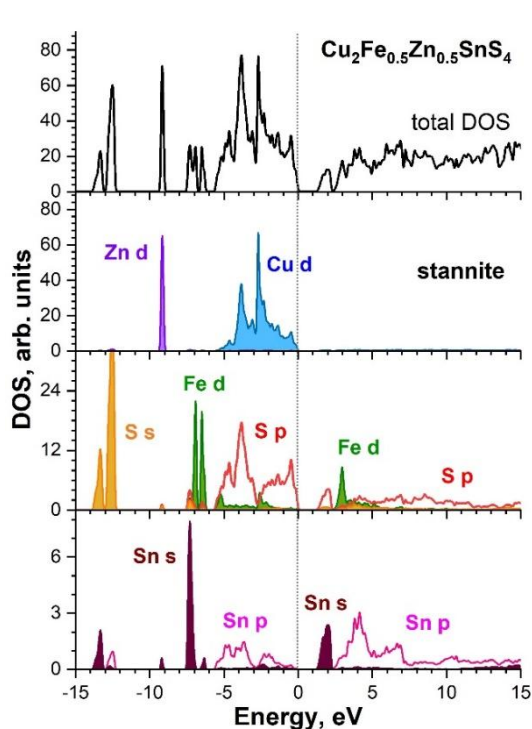


Рис.3. Полная и локальные парциальные плотности состояний $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ в структуре станнита

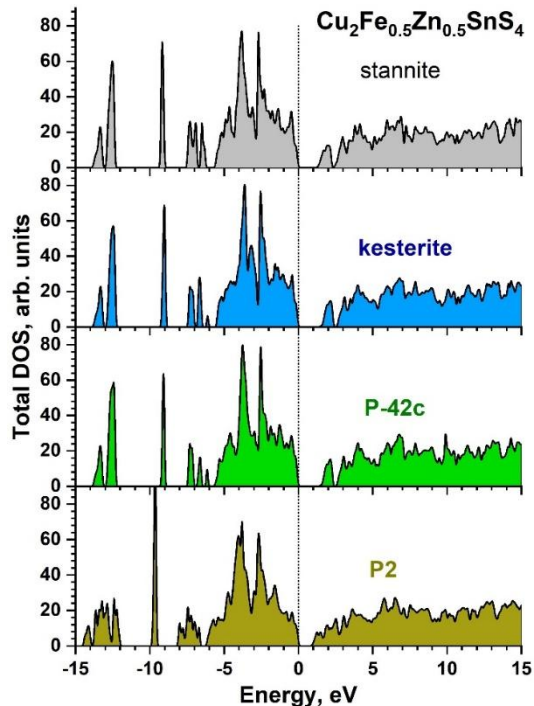


Рис.4. Полные плотности состояний для разных кристаллографических модификаций

полуостовных состояний. Обменный потенциал строился в обобщенном градиентном приближении (GGA) по схеме PBE [7] с использованием различных поправок: GGA+U, позволяющей учитывать сильную локализацию d-электронов [8] и TB-mBJ [9], которая обычно позволяет корректировать рассчитанное значение ширины запрещенной зоны соединения. Использовался пакет программ WIEN2k [10], в котором указанное приближение и обменные потенциалы реализованы в рамках теории функционала электронной плотности. На Рис.2. приведены рассчитанные полные плотности электронных состояний CZTS в структуре, производной от структуры станнита, полученные для двух разных направлений спина. Ноль на шкале энергий соответствует положению вершины валентной полосы. При использовании обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA (Рис.2а) плотности для состояний со спином вверх демонстрируют наличие щели между занятыми и свободными состояниями, которая исчезает для состояний со спином вниз. Это не соответствует имеющимся экспериментальным данным. Учет антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов в слоях, содержащих атомы железа (Рис.2.б) приводит к тому, что кривые плотностей состояний с разными направлениями спина практически совпадают по форме, но ширина запрещенной зоны оказывается равной нулю. Хаббардовская поправка $U = 0.5 \text{ Ry}$ в потенциале d-электронов железа (в нашем расчете также и меди, и цинка) «расталкивает» занятые и свободные d-состояния, в результате чего образуется запрещенная полоса с $E_g = 1.28 \text{ eV}$ (Рис.2с). Подобным же образом ведут себя и плотности состояний, рассчитанные для других структур, производных от структуры кестерита, P-42c и P2. Поэтому и на Рис.3 показаны локальные парциальные состояния только для структуры, производной от структуры станнита. Из рисунка видно, что вершина валентной полосы образована в основном р-состояниями серы и d-состояниями меди. В области от 2 до 5 eV ниже вершины валентной полосы в основном представлены р-состояния серы, d-состояния меди, d-состояния

Таблица. Ширины запрещенных полос и разность полных энергий относительно структуры станнита для разных кристаллических структур

Структура	E_g , eV	ΔE_{tot} , mRy
станнита (I-42m)	1.279	0
кестерита (I-4)	1.445	21.71
P-42c	1.422	23.82
P2	0.906	62.51

железа и р-состояния олова. d-полосы железа и s-полоса олова расположены в районе $-6 \div -8$ eV, d-полоса цинка около -9 eV, а s-полосы серы доминируют в области от -12 до -14 eV. Дно полосы проводимости образовано в основном s-состояниями олова и р-состояниями серы.

Рассчитанные в приближении GGA с учетом антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов железа в соседних слоях с поправкой GGA+U полные плотности состояний для всех четырех рассмотренных кристаллографических модификаций $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ приведены на Рис.4. Во всех расчетах получено полупроводниковое состояние. Ширины запрещенных полос и полные энергии электронной подсистемы для всех рассмотренных структур приведены в Таблице. Наименьшее значение полной энергии получено для структуры, производной от структуры станнита, что соответствует предположениям, полученным из анализа экспериментальных данных.

Список цитируемой литературы

1. *Sharadrao A. Vanalakar, Pramod S. Patil, Jin H. Kim* // Solar Energy Materials and Solar Cells 2018. V. 182. P. 204.
2. *Rincyn C., Quintero M., Moreno E., Power Ch., Quintero E., Henao J.A., Macnas M.A., Delgado G.E., Tovar R., Morocoima M.* // Solid State Communications 2011. V. 151. P.947.
3. *Paier J., Asahi R., Nagoya A., Kresse G.* // Phys. Rev. B 2009. V. 79. P.115126-1.
4. *Ganiel U., Hermon E., Shtrikman S.* // J. Phys. Chem..Solids, 1972. V. 33. P. 1873.
5. *Hall S.R., Szymanski J.T., Stewart J.M.* // Can.Mineral., 1978. V. 16. P.131.
6. *Bonazzi Paola, Bindi Luca, Bernardini Gian Piero, Menchetti Silvio* // The Canadian Mineralogist 2003. V.41. P.639.
7. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P.3865.
8. *Anisimov V.I., Solovyev I.V., Korotin M.A., Czyzyk M.T., Sawatzky G.A.* //Phys. Rev. B , 1993. V.48. P.16929.
9. *Tran F., Blaha P.*// Phys. Rev. Lett., 2009. V. 102. P.226401.
10. *Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J.* WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. – Karlheinz Schwarz, Austria, Techn. Universität Wien, (2001) ISBN 3-9501031-1-2.

ВЫСШИЕ ГАРМОНИКИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$

О.В. Геращенко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
мкр. Орлова Роща, Гатчина, Российская Федерация,
e-mail: gerashch@pnpi.spb.ru*

В работе экспериментально исследовано проникновение магнитного поля в поликристаллические сверхпроводники $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ методом измерения высших гармоник нелинейной намагниченности. Определены зависимости плотности критического тока от температуры и напряженности магнитного поля. На примере нового класса керамических сверхпроводников показана универсальность теоретической концепции низкополевой электродинамики джозефсоновской среды.

THE HIGHER HARMONICS OF MAGNETIZATION IN THE $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ POLYCRYSTALLINE SUPERCONDUCTORS.

O.V. Gerashchenko

*National Research Centre “Kurchatov Institute” B.P. Konstantinov Nuclear Physics Institute
Orlova Roshcha, Gatchina, Russian Federation,
e-mail: gerashch@pnpi.spb.ru*

We have experimentally studied penetration of a magnetic field into $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ polycrystalline superconductors with analysis of higher harmonics of the nonlinear magnetization. We found that the given superconductor is a typical granular type II superconductor with nonlinear magnetic and electric properties that can be described by the low-field electrodynamics of a Josephson medium; therefore, we have experimentally confirmed the universality of the theoretical concept for a new class of polycrystalline superconductors.

Как известно, сверхпроводящие оксипниктиды 1111-типа $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ характеризуются очень большой величиной $H_{c2} \sim (1 \div 10) \cdot 10^5$ Э и, соответственно, весьма малой длиной когерентности $\xi \sim 10$ Å [1, 2]. В этом случае даже малый дефект в материале будет играть роль джозефсоновского контакта. Это роднит их с гранулярными ВТСП и с поликристаллическими сверхпроводящими халькогенидами, в которых наблюдается ряд нелинейных и необратимых явлений в области магнитных полей, характерных для низкополевой электродинамики [3, 4], кроме того, проникновение магнитного поля и динамика магнитного потока в гранулярных и композитных сверхпроводниках по-прежнему интересны и актуальны [5, 6].

Низкополевая электродинамика джозефсоновской среды базируется на двух положениях: во-первых, гранулярные сверхпроводники представляют собой многосвязную систему, в которой сверхпроводящие гранулы связаны между собой джозефсоновскими контактами [7, 8], а проникновение магнитного поля происходит по слабым связям. Во-вторых, очевидно, что в таких неоднородных системах имеется сильный пиннинг вихрей, приводящий к нелинейным и необратимым эффектам, которые можно описать в рамках концепции критического состояния Бина [9].

Поскольку джозефсоновская среда при $h > H_{c1}$ является принципиально неравновесной и нелинейной системой с гистерезисом, то для ее экспериментального изучения можно использовать метод высших гармоник намагниченности [10]. Здесь важно определить начальные условия для измерений. Мы будем рассматривать случай, когда сверхпроводник охлаждается в нулевом магнитном поле до заданной температуры, а затем прикладывается внешнее поле, т. е. исследуется кривая первоначального намагничивания. Переход к другой

температуре происходит после перегрева образца выше T_c и последующего охлаждения в нулевом поле.

Приложим к образцу магнитное поле $h(t) = H + h_0 \cos(\omega t)$, тогда индукцию можно разложить в ряд Фурье:

$$B(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\Gamma} a_k \cos(k\omega t) + b_k \sin(k\omega t).$$

Конкретный вид коэффициентов a_k и b_k зависит от геометрии образца, выбранной модели для критического тока $j_c(h)$, а также от соотношения между характерными полями: амплитудой переменного поля h_0 , напряженностью постоянного поля H , характеристической величиной H_0 и полем проникновения в середину образца h_2 .

Для образца в виде пластинки толщиной d в адиабатическом приближении и условии малости амплитуды переменного поля $h_0 \ll H, H_0, h_2$ (режим слабого поля) выполняются следующие зависимости [3, 4]:

$$a_0 = 2m_{\text{eff}}H, a_1 = \frac{m_{\text{eff}}h_0^2}{4pj_c(H)d}, a_{2k+1} = 0, k \in \mathbb{N},$$

$$b_{2k+1} = -\frac{m_{\text{eff}}h_0^2}{8p^2j_c(H)d} \frac{1}{(k^2 - 1/4)(k + 3/2)},$$

$$a_2 = \frac{m_{\text{eff}}h_0^3}{32pd} \left(\frac{d}{dH} \frac{1}{j_c(H)} \right), a_{2k} = 0, k \in \mathbb{N},$$

$$b_{2k} = -\frac{m_{\text{eff}}h_0^3}{16p^2d} \left(\frac{d}{dH} \frac{1}{j_c(H)} \right) \frac{k}{(k^2 - 1/4)(k^2 - 9/4)}.$$

Отметим, что четные гармоники отсутствуют при $H = 0$, кроме того, в модели Бина $j_c(H) = j_0 = \text{const}$ четные гармоники равны нулю и при $H \neq 0$. Следовательно, любое отклонение от модели Бина ведет к появлению четных гармоник.

Для экспериментально измеряемого модуля амплитуды ЭДС k -ой гармоники, наведенной в измерительной катушке, получаем:

$$C_{2k+1} : \frac{h_0^2}{j_c(H)}, \quad C_{2k} : h_0^3 \left(\frac{d}{dH} \frac{1}{j_c(H)} \right).$$

Из этих выражений видно, что при измерении третьей гармоники можно определить такую важную характеристику сверхпроводника, как функциональную зависимость критического тока $j_c(H)$ от магнитного поля.

На рис.1 представлены результаты измерений нелинейной восприимчивости $4\pi\chi_3(T) = c_3(T)/h_0$ в нулевом постоянном поле для трех образцов в зависимости от температуры при определенной амплитуде переменного поля h_0 . Видно, что, во-первых, при $T \leq T_c \approx 21.5$ К появляется нелинейная восприимчивость и сверхпроводящий переход хорошо идентифицируется. Во-вторых, широкие максимумы указывают на то, что джозефсоновская среда в поликристаллических образцах $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ обладает весьма широким распределением характерных параметров. Из этих кривых можно определить поле проникновения до середины образца h_2 . Например, для образца 2, максимум наблюдается при $T = T^* \approx 9$ К, тогда имеем $h_2 \approx 0.59h_0 \approx 0.8$ Э. Отсюда можно оценить величину плотности критического тока при этой температуре:

$$j_c(T = T^*) = \frac{h_2}{2pd}.$$

Для $d = 0.2$ см и $h_2 = 0.8$ Э получим $j_c(T=T^*) = 6.4$ А/см².

Из исследований третьей гармоники можно определить зависимость $j_c(H)$ от напряженности постоянного магнитного поля при фиксированной температуре. Оказалось, что она удовлетворительно описывается моделью Кима-Андерсона (см. рис. 2):

$$j_c(H, T) = \frac{j_0(T)H_0}{|H| + H_0}, \quad j_0(T) = j_c(H = 0, T). \quad (1)$$

где $j_0 = 20 \text{ A/cm}^2$, $H_0 = 90 \text{ Э}$, $T_c = 21.5 \text{ K}$ (из измерений гармоник нельзя напрямую определить параметр $j_0(T)$, но, тем не менее, можно получить оценку для j_c , как это было сделано выше, поскольку максимум в зависимости $\chi_3(T)$ (см. рис. 1) связан с проникновением магнитного поля до середины образца при некоторой температуре $T = T^*$.)

Интересно сравнить эти результаты с параметрами, найденными для ВТСП, в которых наблюдалась такая же зависимость $j_c(H)$ [11]. Оказывается, что исследованный нами сверхпроводник имеет близкую к ВТСП величину критического тока, но при этом величина H_0 на два порядка превышает характеристическое поле в ВТСП.

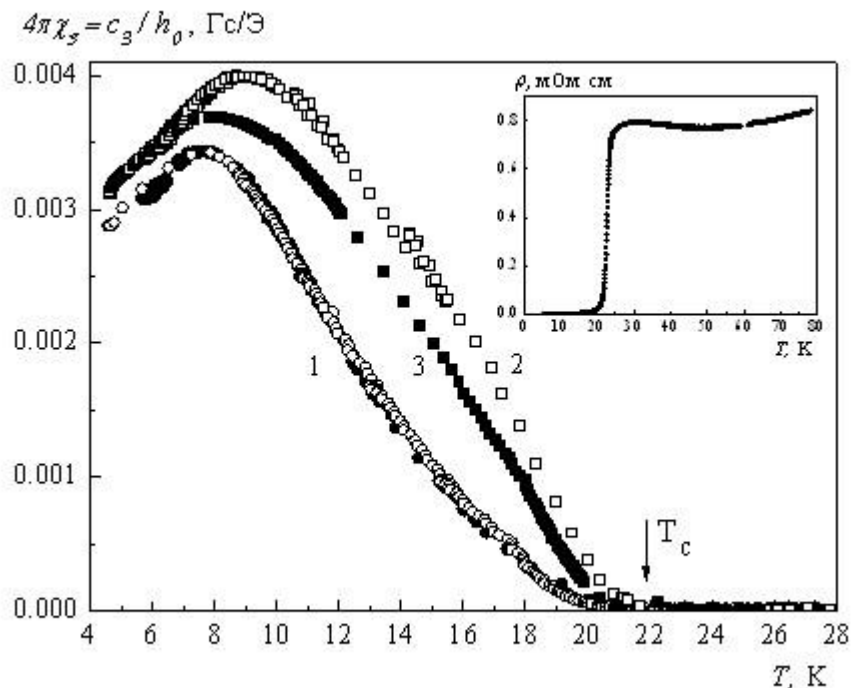


Рис.1. Температурная зависимость нелинейной восприимчивости на третьей гармонике в нулевом постоянном магнитном поле для трех образцов: 1 – $h_0 = 0.8, 1.0 \text{ Э}$, 2 – $h_0 = 1.3 \text{ Э}$, 3 – $h_0 = 1.5 \text{ Э}$. На вставке: зависимость удельного сопротивления от температуры для образца 2, измеренная на постоянном токе $I=25 \text{ mA}$ ($j=0.5 \text{ A/cm}^2$).

В данной работе методом высших гармоник нелинейной намагниченности экспериментально изучено проникновение магнитного поля в поликристаллический сверхпроводник $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$. Определены зависимости сопротивления и критического тока от магнитного поля и температуры, найдены характеристические параметры материала. Показано, что в области полей $H \leq 140 \text{ Э}$ наблюдаемые нелинейные свойства сверхпроводника описываются низкополевой электродинамикой джозефсоновской среды, тем самым на новом классе поликристаллических сверхпроводников экспериментально подтверждена универсальность концепции низкополевой электродинамики.

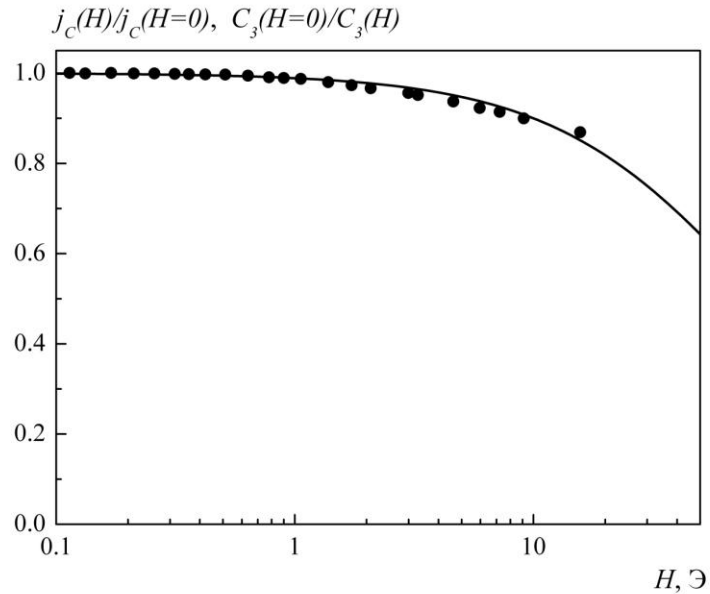


Рис.2. Зависимость от магнитного поля нормированной плотности критического тока, полученная из измерений третьей гармоники, образец 1, $T = 4.5$ К. Сплошная линия – зависимость $j_c/j_0(1)$.

Список цитируемой литературы

1. *Ивановский А. Л.* // УФН. 2008. Т. 178. С. 1273.
2. *Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З.* // Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений. НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика". Москва-Ижевск. 2009. С. 312.
3. *Ginzburg S. L., Khavronin V. P., Logvinova G. Yu.* // Physica C. 1991. V. 174. P. 109.
4. *Гинзбург С. Л., Лузянин И. Д., Мецхваришвили И. Р.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. С. 182.
5. *Деревянко В. В., Сухарева Т. В., Финкель В. А., Шахов Ю. Н.* // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 625.
6. *Головашкин А. И., Кузьмичев Н. Д., Славкин В. В.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. С. 679.
7. *Clem J. R.* // Physica C. 1988. V. 50. P. 153.
8. *Сонин Э. Б.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 415.
9. *Bean C. P.* // Rev. Mod. Phys. 1964. V. 36. P. 31.
10. *Khavronin V. P., Luzyanin I. D., Ginzburg S. L.* // Phys. Lett. A. 1988. V. 129. P. 399.
11. *Luzyanin, I. D., Ginzburg S. L., Khavronin V. P.* // Phys. Lett. A. 1989. V. 141. P. 85.

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ СЕРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЕНИТА

В.А. Голенищев-Кутузов, А.М. Синицин, Р.Р. Зайнуллин, В.А. Уланов

*Казанский государственный энергетический университет
ул. Красносельская, 51, г. Казань, Российская Федерация,
e-mail: ulvlad@inbox.ru*

При температуре 305 К изучены зависимости коэффициента Зеебека (S), удельного сопротивления (ρ) и теплопроводности (κ) кристаллов узкозонного полупроводника PbS_{1-x} ($0 \leq x \leq 0,001$). Методами Холла и ЭПР обнаружено, что с возрастанием величины параметра нестехиометричности (x) кристалла PbS_{1-x} происходит увеличение числа одиночных вакансий серы и вакансионных кластеров. Анализ зависимостей $S(x)$, $\rho(x)$ и $\kappa(x)$ привел к выводу о том, что вакансии и вакансионные кластеры образуют в зоне проводимости кристалла PbS_{1-x} резонансные уровни, влияющие на термоэлектрическую добротность этого кристалла.

EFFECT OF SULFUR VACANCIES ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF GALENA

V.A. Golenishchev-Kutuzov, A.M. Sinicin, R.R. Zainullin, V.A. Ulanov

*Kazan State Power Engineering University
Krasnoselskaya St., 51, Kazan, Russian Federation,
e-mail: ulvlad@inbox.ru*

At temperature of 305 K, the Seebeck coefficient (S), the resistivity (ρ) and the thermal conductivity (κ) of crystals of a narrow-gap semiconductor PbS_{1-x} ($0 \leq x \leq 0,001$) were studied for various x . Using the Hall method and EPR, it was found that as the parameter of the nonstoichiometry (x) of the PbS_{1-x} crystal increases, the number of vacancies and vacancy clusters increases. Analysis of the dependences $S(x)$, $\rho(x)$, and $\kappa(x)$ led to the conclusion that vacancies and vacancy clusters form resonance levels in the conduction band of the PbS_{1-x} crystal, which affect the thermoelectric figure of merit of this crystal.

Сульфид свинца (PbS , галенит), селенид свинца (PbSe) и теллурид свинца (PbTe , алтаит) представляют группу халькогенидов свинца – прямозонных полупроводниковых соединений с узкой запрещенной зоной. Халькогениды свинца характеризуются малой эффективной массой свободных носителей заряда (электронов и дырок) и высокой их подвижностью, большой величиной статической диэлектрической проницаемости; наличием энергетических уровней собственных дефектов в разрешенных зонах и высокой термоэлектрической добротностью, определяемой равенством $ZT = S^2 / (\rho \cdot \kappa)$, где S – коэффициента Зеебека, ρ – удельного сопротивления, κ – теплопроводность материала. Благодаря указанным свойствам халькогениды свинца широко используются для создания новых приборов электроники, спинтроники и нанoeлектроники. В последнее время их также относят к числу перспективных материалов для массового производства высокоэффективных термоэлектрических преобразователей энергии [1-3]. Известно, что в халькогенидах свинца электрически активные собственные дефекты (вакансии, междоузельные атомы свинца и халькогена) выступают в роли доноров или акцепторов, при этом наиболее распространенными дефектами являются вакансии. Оказывается [4], что каждая вакансия халькогена, являясь дефектом донорного типа, поставляет в зону проводимости два свободных электрона. Вакансия свинца является акцептором, обеспечивающим валентную зону двумя «дырками». Поскольку при температурах выращивания кристаллов галенита сера имеет более низкое давление паров, эти кристаллы чаще всего получают с вакансиями в подрешетке серы, что приводит к электронному типу проводимости. Данные исследований полупроводников PbTe и PbSe указывают на то, что с ростом концентрации вакансий должны меняться параметры S , ρ и κ , определяющие термоэлектрическую добротность галенита. Однако в литературе количественные данные по этому вопросу мы не обнаружили. Это явилось стимулом для выполнения настоящего исследования, направленного на изучение влияния вакансий серы на термоэлектрическую добротность галенита.

Для выращивания кристаллов нестехиометрического состава, PbS_{1-x} , было использовано соединение PbS марки «ОСЧ» с общим содержанием посторонних примесей менее 10^{-4} . В качестве тиглей были использованы кварцевые ампулы с коническим дном. Загруженные смесью тигли откачивались при температуре $80^{\circ}C$ в течении 3 часов до давления 10^{-2} Pa и затем запаивались. Выращивание кристаллов производилось методом Бриджмена путем вертикальной протяжки запаянных тиглей в тепловом поле цилиндрического нагревателя из графита. После плавления порошка PbS верхняя часть запаянного тигля оставалась не занятой расплавом. В процессе выращивания кристалла эта часть объема заполнялась парами серы. В результате выращенные кристаллы неизбежно имели дефицит серы, что приводило к появлению в их объемах вакансионных дефектов (V_S) донорного типа. В наших экспериментах число вакансий регулировалось путем добавления в тигель определенного количества избыточной серы. Концентрация и тип свободных носителей заряда в исследуемых кристаллах PbS_{1-x} определялись методом Холла при температуре 305 К. Было установлено, что в диапазоне $0 \leq x \leq 2 \cdot 10^{-4}$ недостаток серы в кристаллах приводит к пропорциональному росту числа электронов проводимости (примерно 1,9 электрона на каждый отсутствующий атом серы). Но при более высоких значениях параметра нестехиометричности скорость роста числа электронов проводимости уменьшается. Было предположено, что в диапазоне $2 \cdot 10^{-4} < x \leq 10^{-3}$ кроме одиночных вакансий в кристаллах PbS_{1-x} образуются вакансионные кластеры. Выдвинутое предположение было подтверждено методом ЭПР. В кристаллах с $x > 2 \cdot 10^{-4}$ при $T = 305$ К была обнаружена одиночная линия с изотропным g -фактором ($g = 2,0029 \pm 0,0005$), характерным для свободных электронов или электронов, локализованных в потенциальных ямах. С увеличением x интенсивность наблюдаемой линии возрастала. Был сделан вывод, что электроны проводимости не могут быть ответственными за появления наблюдаемой линии ЭПР, поскольку в кристалле PbTe (родственном кристаллу PbS) g -фактора электронов проводимости сильно отличаются указанного выше значения ($g_l \approx 53$ и $g_r \approx 15$) [5]. Наиболее вероятной причиной появления данной линии ЭПР могут рассматриваться электроны, захваченные вакансионными кластерами, выступающими в роли электронных ловушек.

При температуре $T = 305$ К были измерены величины основных термоэлектрических параметров кристаллов PbS_{1-x} в зависимости от параметра нестехиометричности x . Результаты изучения зависимости коэффициента Зеебека (S) от x оказались следующими: $S(x=0) = -140$ мкВ/К; с ростом x наблюдается немонотонное изменение величины S до значения $S(x=10^{-3}) = -41$ мкВ/К; при $x = 0,35 \cdot 10^{-3}$ на зависимости $S(x)$ была обнаружена точка перегиба, указывающая на появление в зоне проводимости исследуемых кристаллов подзоны резонансных уровней (которые могут быть приписаны вакансионным кластерам). Зависимость $\rho(x)$ была описана линейной комбинацией трех экспонент. В области $0 < x \leq 10^{-4}$ наблюдалось быстрое уменьшение ρ от значения $\rho(x=0) = 49$ мОм·см до $\rho(x=10^{-3}) = 0,6$ мОм·см. Неожиданным явилось то, что теплопроводность кристалла (κ) мало зависела от x : $\kappa(x=0) = 2,2$ Вт/(м·К); $\kappa(x=10^{-3}) = 2,5$ Вт/(м·К). Используя полученные зависимости $S(x)$, $\rho(x)$ и $\kappa(x)$, была рассчитана зависимость термоэлектрической добротности исследуемых кристаллов от величины параметра нестехиометричности x . Было установлено, что точке перегиба на зависимости $S(x)$ соответствует максимальное значение $ZT = 0,13$ (для $T = 305$ К). Далее для образца с $x = 0,35 \cdot 10^{-3}$ была изучена температурная зависимость ZT . Получено: $ZT(T = 500$ К) = 0,37 и $ZT(T = 700$ К) = 0,79.

Анализ результатов данного исследования приводит к выводу о том, что существует возможность повышения термоэлектрической добротности галенита путем создания в его объеме вакансионных кластеров.

Список цитируемой литературы

1. Wang H., Schechtel E., Pei Y., G. Snyder G.J. // Adv. Energy Mater. 2013. V.3. P.488.
2. Skelton J.M., Parker S.C., Togo A., Tanaka I., Walsh A. // Phys. Rev. B. 2014. V.89. P.205203.
3. Giraldo-Gallo P, Sangiorgio B., Walmsley P., et al. // Phys. Rev. B. 2016. V.94. P.195141-1-17.
4. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. 1985. Т.145. В.1. С.51-86.
5. Story T, Swuste C.H.W., Eggenkamp P.J.T., et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V.77. P.2802-2805/

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ, ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ, МАГНИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛАБОДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАН-СТРОНЦИЕВЫХ МАНГАНИТАХ

А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.В. Семенников

*Казанский государственный энергетический университет
ул. Красносельская, 51, г. Казань, Российская Федерация,
e-mail: campocebe@gmail.com*

Используя результаты измерения упругих модулей, электропроводности и намагниченности для лантан-стронциевых манганитов вида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,165 \leq x \leq 0,18$) была построена фазовая диаграмма, описывающая структурные, магнитные, транспортные и ян-теллеровские свойства и их взаимосвязь как функции состава и температуры. Были изучены локальные, промежуточные и кооперативные ян-теллеровские искажения структурных октаэдров MnO_6 и их влияние на физические свойства материалов.

PHASE STATES AND STRUCTURAL, JAHN-TELLER, MAGNETIC TRANSITIONS OF SLIGHTLY DOPED LANTHANUM MANGANITES

A.V. Golenishchev-Kutuzov, V.A. Golenishchev-Kutuzov, R.I. Kalimullin, A.V. Semennikov

*Kazan State Power Engineering University
Krasnoselskaya St., 51, Kazan, Russian Federation,
e-mail: campocebe@gmail.com*

By combining the results of elastic moduli, electrical resistivity and magnetization measurements for lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,165 \leq x \leq 0,18$) we have constructed a phase diagram that describes the structural, magnetic, transport and Jahn-Teller properties and the relationships among them as a function of composition and temperature. The local, intermediate and cooperative Jahn-Teller distortions of the octahedral structural units MnO_6 have been studied.

Необычные физические свойства слабодопированных манганитов типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,10 < x < 0,20$) уже более двух десятилетий являются объектом многочисленных исследований. В последние годы стало очевидным, что объяснение природы обнаруженных эффектов невозможно без привлечения процессов ян-теллеровского (Я-Т) искажения октаэдров MnO_6 и различных видов их структурного упорядочения. Причем, если ранее в основном изучалось только кооперативное упорядочение MnO_6 , то сейчас уже установлено возникновение локального упорядочения MnO_6 в виде наноразмерных кластеров, по-видимому, также влияющих на физические свойства манганитов. Наибольший интерес представляют лантан-стронциевые манганиты состава $0,165 \leq x \leq 0,18$, обладающие наибольшим значением колоссального магнитосопротивления (КМС) и у которых на фазовой диаграмме (X , T) наблюдается пересечение кривых для фазового перехода парамагнетик-ферромагнетик (T_C), перехода от изолированной к металлической проводимости и структурного фазового перехода (T_S) от ромбоэдрической к орторомбической фазе ($R - O$) стрикции. Как отмечается в работах последних лет [1] для изучения особенностей Я-Т эффекта в манганитах наиболее эффективны различные виды рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции [2-4]. Однако они обладают достаточной разрешающей способностью только для изучения либо отдельных структурных элементов (MnO_6), либо их кооперативного упорядочения. При локальных упорядочениях Я-Т искаженных MnO_6 в пределах до 100 \AA они менее пригодны вследствие размытия дифракционных сигналов [2]. Поэтому, пока были исследованы Я-Т упорядочения MnO_6 только в недопированных образцах LaMnO_3 , а затем с помощью теоретического моделирования экспериментальных результатов была разработана модель температурного изменения кооперативных и локальных упорядоченностей Я-Т искаженных октаэдров MnO_6 [3, 4]. Для подобных исследований проявления Я-Т эффекта в слабодопированных манганитах нами был использован комплексный метод, включающий высокочастотную (до 1000 МГц) акустическую спектроскопию, магнитные и резистивные измерения ($400-140 \text{ К}$) [5, 7, 8]. На основе ранее принятой методики [6] определения характера упорядочения MnO_6 по изменению длин связей Mn-O и углов связей Mn-O-Mn нами была разработана методика оценки этих параметров по измеренным температурным и маг-

нитным изменениям набора упругих модулей C_{ij} . Так, изменение $(C_{11} - C_{12})/2$ характеризует изменение длин связей Mn–O вследствие поперечной деформации C_{ij} , изменение C_{44} соответствует отклонению углов связей от 180° , объемный модуль C_V отражает изменение объема образца при кооперативном упорядочении. Изменения длин связей при Я-Т переходах определялись по значениям соответствующих деформаций (ϵ), пропорциональных смятию C_{ij} .

Таким образом, на основе измерения температурных и полевых зависимостей модулей C_{11} , $(C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} , C_V при напряженности поля до 1,5 Тл с использованием модели Я-Т упорядочений для LaMnO_3 [3, 4] были сделаны определенные выводы и предположения, распространяющиеся на ряд слабодопированных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,165 \leq x \leq 0,18$). Они касаются видов Я-Т упорядочений и их влияния на некоторые физические свойства данного класса манганитов.

Возникновение Я-Т искажений индивидуальных октаэдров MnO_6 происходит, скорее всего, вблизи высокотемпературного структурного перехода от квазикубической (К) к ромбоэдрической (R) фазе. Структура и степень деформации отдельных MnO_6 практически мало зависят от температуры, кристаллического и магнитного состояний, но ϵ уменьшается с ростом x . Первичное образование локальных упорядочений среди Я-Т искаженных MnO_6 (кластеров) начинается еще в фазе R, причем размеры кластеров возрастают с понижением температуры. При переходе в орторомбическую фазу O кластеры увеличиваются до 100 \AA , но общие размеры образцов сохраняются. Для образцов с $x \leq 0,165$ внутри фазы O при понижении температуры возникает резкое изменение всех модулей C_{ij} , сопровождающееся значительным повышением электросопротивления ρ . Эти скачкообразные изменения C_{ij} и ρ , включая их гистерезисный характер, позволили представить их как проявление Я-Т кооперативного структурного фазового перехода первого рода с искажением формы образца и превращением кластеров в единый домен. Поэтому Я-Т кооперативное упорядочение можно отнести к самостоятельной структурной фазе O'. При дальнейшем понижении температуры возникающее ферромагнитное упорядочение конкурирует с Я-Т упорядочением и подавляет его, что отражается в переходе O' – O. Оба Я-Т перехода O – O' и O' – O относятся к типу переходов «порядок–беспорядок», но первый из них имеет спонтанный характер, а второй является вынужденным переходом под действием ферромагнитного упорядочения. Повышение точки Кюри до 277 К для образца с $x = 0,175$ приводит к подавлению Я-Т кооперативного упорядочения с сохранением элементов локального упорядочения. Приложение сильного магнитного поля приводит к подавлению и локального упорядочения, причем совокупность температурных характеристик Я-Т и магнитных фаз свидетельствует в пользу предложенного механизма КМС – подавления локального Я-Т упорядочения внешним полем в условиях спонтанного ферромагнитного упорядочения.

Анализ результатов показал, что такие формы Я-Т переходов, отличные от обычных структурных переходов типа R – O (несимметричность, узкий температурный интервал, значительное (до 30 %) изменение значений C_{ij} , сильное влияние магнитных полей), характерны только для узкого состава образцов, для которых существует близость T_C и T_S в пределах не выше 30 К. Эти особенности образцов с $0,17 \leq x \leq 0,175$ позволили нам создать регулируемую линию задержки акустических волн на температурно-управляемом фазовом переходе в манганите с $x = 0,175$, работающую при практически комнатных температурах (280–300 К) [8].

Список цитируемой литературы

1. Kotani A., Nakajima H., Harada K., Mori S. // AIP Advances. 2016. V. 6. P. 056403.
2. Geck J., Wochner P., Bruns D., et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 104413.
3. Xiangyun Qiu, Proffen Th., Mitchell J.F., Billinge S.J.L. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 177203.
4. Sartbaeva A., Wells S.A., Thorpe M.F., et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 155503.
5. Булатов А.Р., Голенищев-Кутузов В.А., Елохина Л.В. и др. // Физ. тв. тела. 2010. Т. 52. С. 2238.
6. Darling T.W., Migliori A., Moshopoulou E.G., et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 5093.
7. Golenishchev-Kutuzov V.A., Golenishchev-Kutuzov A.V., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // J. Low Temp. Phys. 2016. V. 185. P. 558.
8. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С. 9.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН / КАРБИД БОРА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ СПЛАВЛЕНИИ

С.А. Ковалева¹, В.И. Жорник¹, Т.Ф. Григорьева², М.А. Белоцерковский¹, П.А. Витязь¹,
А.Д. Дубинчук³, Н.З. Ляхов²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
ул. Академическая, 12, Минск, 220072, Беларусь

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия

³Белорусский Государственный университет, физический факультет,
ул. Бобруйская, 5, Минск, 220030, Беларусь
e-mail: sveta_kovaleva@tut.by

Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии исследованы продукты механического сплавления (МС) порошковой смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена и микрокристаллического карбида бора (B_4C), проведенного в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице с длительностью от 5 до 25 мин. Показано, что при механическом сплавлении формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы размером 100–160 мкм с хаотичным распределением в них частиц карбида бора с размером 1–5 мкм. МС способствует формированию структуры карбида бора с меньшим содержанием углерода ($B_{6,5}C$), наблюдается уменьшение молекулярной массы полимера и его аморфизация. Существенной окислительной деструкции полимера в условиях механоактивационной обработки не происходит.

FORMATION OF MICROSTRUCTURE OF COMPOSITE ULTRAHIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE / BORON CARBIDE BY MECHANICAL ALLOYING

S.A. Kovaleva¹, V.I. Zhornik¹, T.F. Grigoreva², M.A. Belotserkovsky¹, P.A. Vityaz¹,
A.D. Dubinchuk³, N.Z. Lyakhov²

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,
12 Akademicheskaya str., Minsk, 220072, Belarus

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, 18 Kutateladze str., Novosibirsk, 630128, Russia

³Belarussian State University, faculty of physics, 5 Bobruyskaya street, Minsk, 220030, Belarus
e-mail: sveta_kovaleva@tut.by

The products of mechanical alloying (MA) of a powder mixture of ultra-high molecular weight polyethylene and microcrystalline boron carbide (B_4C) produced in the high-energy spherical planetary ball mill during from 5 up to 25 minutes were studied by the methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy. It is shown that during mechanical alloying the polymeric composite particles of flake form with a size of 100–160 μm are formed, in which the boron carbide particles of size of 1–5 μm are chaotically distributed. MA promotes the formation of a boron carbide structure with a lower carbon content ($B_{6,5}C$); the decrease of the molecular weight of the polymer and its amorphization are happened. Significant oxidative degradation of the polymer on the mechanical activation processing does not occur.

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), благодаря высоким значениям молекулярной массы (до 10^6 г/моль), обладает рядом достоинств, в числе которых хорошие антифрикционные свойства, высокая ударопрочность, стойкость к растрескиванию под напряжением в коррозионных и влажных средах, а также при повышенной температуре,

стабильность размеров, стойкость к истиранию и γ -излучению, что делает перспективным материалом в ряде приложений. Одним из методов, позволяющих существенно повысить механические характеристики СВМПЭ для применения в нагруженных конструкциях и получать необходимое сочетание физико-механических, трибологических и теплофизических свойств для его использования в узлах трения, является дисперсное упрочнение и получение полимерных композиционных материалов [1]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ с наполнителем в виде бора или его соединений являются эффективной защитой от нейтронного излучения.

Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимеров являются структурно чувствительными и определяются атомным, молекулярным и надмолекулярным строением вещества. При этом основополагающую роль играют фазовое состояние и степень дисперсности наполнителя, его распределение в матрице, межфазная поверхность и процессы взаимодействия на границе между частицами дисперсной фазы и полимерной средой. В то же время высокая молекулярная масса СВМПЭ накладывает ограничения на методы его переработки, в частности, его переработка экструзией и литьем затруднена из-за высокой вязкости расплава. Поэтому перспективным является метод формирования композитов на основе СВМПЭ, базирующийся на технологии твердофазного деформационного смешения.

Механическая активация полимера может приводить к изменению его надмолекулярной структуры как с уменьшением молекулярной массы, так и с изменением молекулярного строения без разрыва внутримолекулярных связей. МА приводит к увеличению плотности, модуля упругости и одновременно к снижению коэффициента трения и предела текучести [2] материала. Метод механоактивационной обработки СВМПЭ имеет преимущество, например, перед методом горячего прессования при повышенных температурах (до 300°C), так как не требует создания специальной атмосферы для предотвращения окислительной деструкции.

Целью данной работы является исследование процессов формирования микроструктуры полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и микрокристаллических порошков карбида бора в условиях механической активации.

Материалы и методики исследований

В качестве исходного матричного материала использовался порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4120 производства Ticona GmbH (Германия), с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ г/моль и размером сферических частиц 100–160 мкм. В качестве наполнителя использовался порошок карбида бора B_4C со средним размером частиц 100–160 мкм.

Изготовление композиционных порошков осуществлялось путем механического сплавления, проводимого в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Активатор 2S с водяным охлаждением, в воздушной атмосфере. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 7 мм, загрузка 370 г, навеска обрабатываемого образца 40 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 600 об/мин. Длительность обработки составила 5, 10 и 25 мин. Барабаны и шары изготовлены из стали ШХ15.

Дифракционные измерения композитов выполнены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристическим излучением CuK_{α} . Фазовый анализ проводился с использованием базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнялись по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS. Микроструктурные характеристики (размеры кристаллитов L и микронапряжения ε) получены с применением «дубль-Фойгт» (double Voigt) методологии, в которой профили дифракции на кристаллитах и на микроискажениях обобщенно описываются функциями Фойгта. Для определения вкладов в уширение пиков от L использовалась функция Лоренца, от микронапряжений ε – функция Гаусса. Исследования микроструктуры и химического состава получаемых композитов проводились на сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4» (Oxford Instruments, Англия) с микроанализатором Inca-350. ИК-исследования проводились с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (ThermoScientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

В результате совместной интенсивной механической обработки полимера и порошка карбида бора в течение 5-25 мин рентгенографически регистрируемый фазовый состав образцов представлен основными кристаллическими фазами карбидов бора B_4C [№ 35-0798] (пространственная группа $R\bar{3}m$) и $B_{10}C$ [№ 44-1206] ($R\bar{3}m$), железа α -Fe [№ 06-0696] и СВМПЭ [№ 40-1995] в базе рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2. На начальной стадии МС (в течение 5 мин) регистрируется фаза углерода (C) (рис. 1), которая исчезает с увеличением длительности обработки до 10 мин и более. Механическая активация способствует уменьшению размеров кристаллитов карбидных частиц (до ~ 150 нм), однако параметры структуры изменяются незначительно: $\Delta a = 0.003 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.007 \text{ \AA}$ (табл. 1), что может быть обусловлено колебаниями в содержании углерода (~ 19.3 ат.%. [2]). Высокая абразивная способность карбида бора способствует появлению нанокристаллического железа (порядка ~ 9 мас.%) с размерами кристаллитов $L_{Fe} = 21-18$ нм в составе смеси. СВМПЭ является аморфно-кристаллическим полимером, в котором в исходном состоянии кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой $Pnam$ (62). С увеличением длительности МС до 25 мин снижается интенсивность пиков кристаллической части (110) и (200) и растет интенсивность аморфных гало, что может свидетельствовать об аморфизации полимера.

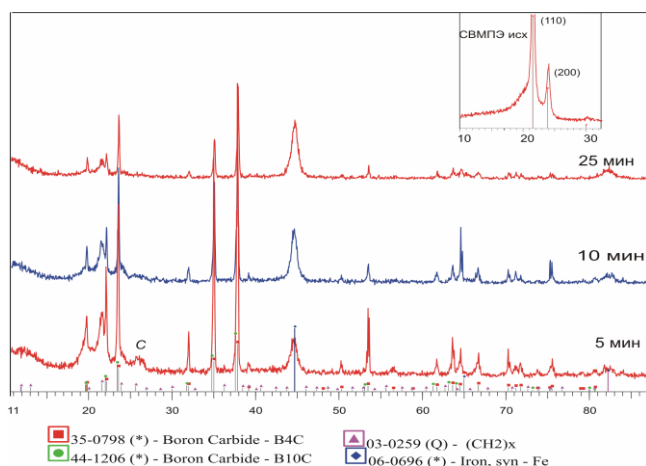


Рис. 1. Дифрактограммы исходного СВМПЭ (на врезке) и композитов СВМПЭ/ B_4C после механической обработки в течение 5, 10 и 25 мин

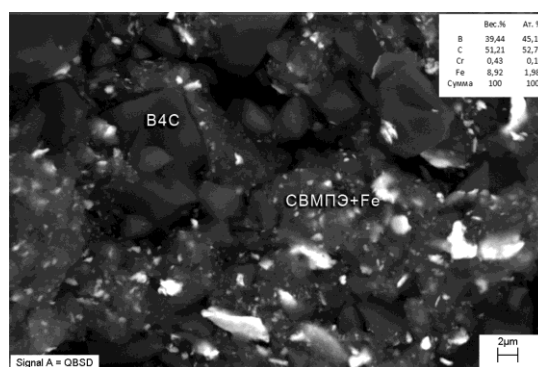


Рис. 2. СЭМ изображение композита СВМПЭ/ B_4C , полученного механической активацией в течение 25 мин

Таблица 1.

Микроструктурные параметры фаз СВМПЭ/ B_4C

	5 мин	10 мин	25 мин
B_4C			
a (Å)	5.603	5.601	5.600
c (Å)	12.084	12.067	12.077
L (нм)	>200	145	149
αFe			
a (Å)	2.874	2.871	2.871
L (нм)	21	19	18

По данным фракционного анализа на начальном этапе МС происходит измельчение частиц карбида бора вплоть до размеров менее 40 мкм (рис. 2). Одновременно происходит формирование композитов с преимущественным содержанием полимера. Наблюдается высокая деформация исходных частиц полимера и образование чешуйчатых «зерен». С увеличением длительности обработки размер композиционных частиц увеличивается за счет процессов пластического деформирования и спекания.

После 25 мин МС частицы карбида бора измельчаются до уровня 1–5 мкм, при этом они распределены хаотично в объеме СВМПЭ, в то время как частицы железа распределены в нем равномерно (рис.3). Частицы карбида бора (~ 5 мкм) имеют выраженную границу раздела с полимером, свидетельствующую о том, что

образования достаточно прочных связей между различными компонентами порошковой композиции не происходит.

Результаты исследования химических связей в СВМПЭ и карбиде бора в композиционных частицах методами ИК-спектроскопии представлены на рис. 4. На всех спектрах полученных образцов регистрируются полосы поглощения, характерные для СВМПЭ, такие, как дуплет (2913 см^{-1} и 2846 см^{-1}), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания С-Н, дуплет (1468 см^{-1} и 1458 см^{-1}), отвечающий за деформационные колебания С-Н, и полосы кристалличности (730 см^{-1} и 719 см^{-1}). Однако их интенсивность значительно снижена уже после 5 мин обработки с появлением дополнительного плеча в сторону низкочастотной области, а после 25 мин МС с формированием плеча полосы 730 см^{-1} , что обусловлено потерей кристалличности. С увеличением длительности МС до 25 мин происходит также формирование и рост диффузных полос в диапазонах $1450\text{--}1600$ и $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Полосы, принадлежащие спиртам или кетонам, и соответствующие им полосы С-О и С=C, которые указывали бы на окислительную деструкцию полимера, не регистрируются.

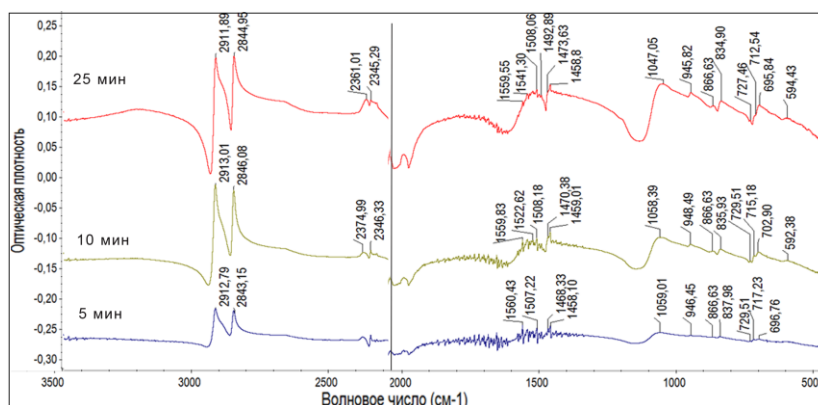


Рис. 3. ИК-Фурье спектры композиционных частиц СВМПЭ/В₄С, полученных после МС с различной длительностью.

Одновременно на спектрах регистрируются характерные полосы поглощения карбида бора, которые соответствуют В-С валентным колебаниям: 1059 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ C-B}_3$), 946 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{ C-B}_3$), 866 и 837 см^{-1} .

Карбид бора можно рассматривать как своеобразную фазу внедрения атомов углерода в пустоты упаковки икосаэдров бора, близкой к плотной [3]. Различаются две структурные конфигурации: богатое углеродом соединение В_{4,3}С и промежуточное соединение В_{6,5}С. При этом содержание углерода в карбиде будет влиять на положение полос поглощения связи В-С, которые чувствительны к ближнему порядку. С уменьшением содержания углерода они сдвигаются в низкочастотную область, что, возможно, обусловлено искажением симметрии октаэдра МеС при повышении концентрации углеродных вакансий. Так, полоса $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ приписывается асимметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}\text{ C-B-C}$, а полоса 410 см^{-1} – деформационным колебаниям С-В-С в структуре соединения В_{6,5}С. Появление полос при 380 и 1450 см^{-1} имеет место в более богатых бором композициях в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом С в центральном узле В-С-В или С-С-С [4, 5]. После механической обработки можно отметить появление ряда полос поглощения в диапазоне $1450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых с увеличением длительности обработки растет, и которые смещаются в низкочастотную область спектра, что обусловлено структурной нестабильностью карбида бора при высоких напряжениях, связанных с внешними нагрузками и появлением неупорядоченной фазы. Можно предположить, что при МС происходит обеднение карбида бора углеродом.

В то же время широкая полоса в диапазоне $1130\text{--}1458\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой также увеличивается к 25 мин МС, может быть обусловлена валентными колебаниями В-О-С, а также валентными колебаниями В-О ($1380\text{--}1310\text{ см}^{-1}$). Увеличение длительности МС до 25 мин приводит также к формированию широкой полосы поглощения в диапазоне $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, которая соответствует В-ОН валентным колебаниям. Поскольку деформационная обработка проводится в

воздушной атмосфере, влажность которой может достигать 70%, к радикалам, образованным в результате высоких температур и давления в пятне контакта, присоединяется группа ОН.

Таким образом, обработка в планетарной мельнице порошков СВМПЭ и карбида бора B_4C с размером частиц 100–160 мкм приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы примерно такого же размера с хаотичным распределением в них частиц карбида бора с размером 1–5 мкм и равномерно распределенным в матрице полимера нанокристаллическим железом в количестве ~ 9 мас.%, появившимся в результате интенсивного намола. МС способствует формированию структуры карбида бора с меньшим содержанием углерода ($B_{6,5}C$). Спирты или другие соединения не образуются, что косвенно указывает на отсутствие существенной окислительной деструкции полимера. При МС происходит разрыв молекулярных цепочек СВМПЭ и его аморфизация.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ, при финансовой поддержке БРФФИ (Проект № Т 1 8 Р - 1 8 7) и РФФИ (Проект № 18-53-00029).

Список цитируемой литературы

1. *Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Lunkova A.A., and etc.* // Journal of Alloys and Compounds, 2014. V. 586. Iss. 1. P. 443-445.
2. *Wannasri S., Panina S.V., Ivanova L.R., Kornienko L.A., Piriyaon S.* // Procedia Engineering, 2009. V. 1. P. 67-70.
3. *Aselage T. L., Tissot R. G. Lattice Constants of Boron Carbide* // J. Am. Ceram. Soc., 1992. V. 75 (8). P. 2207–12.
4. *Kuhlmann U., Werheit H., Schwetz K. A.* // J. Alloy. Compd., 1992. V. 189. P. 249–58.
5. *Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M.* // J. Am. Ceram. Soc., 2011. V. 94 (11). P. 3605–3628.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НАНОСТРУКТУРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ В₄С/В В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

С. А. Ковалева¹, В. И. Жорник¹, Т. Ф. Григорьева², М. А. Белоцерковский¹, П. А. Витязь¹,
А. Д. Дубинчук³

¹*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
ул. Академическая, 12, Минск, 220072, Беларусь*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия*

³*Белорусский государственный университет, физический факультет
ул. Бобруйская, 5, Минск, 220030, Беларусь
e-mail: sveta_kovaleva@tut.by*

Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии исследованы структурные превращения порошковой смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наноструктурного композита В₄С/В, обработанной в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице. Показано, что в процессе механоактивации формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы с размерами 160-400 мкм и равномерным распределением в них частиц карбида бора и вольфрама с размером 1–5 мкм и 0.1–0.2 мкм соответственно. В результате взаимодействия компонентов смеси в условиях интенсивных механических деформаций происходят процессы сшивки и деструкции молекул полимера, что приводит к уменьшению его молекулярной массы. Существенная окислительная деструкция полимера при этом не происходит.

MODIFICATION OF ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE BY NANOSTRUCTURED COMPOSITES В₄С/В DURING INTENSIVE MECHANICAL ACTIVATION

S.A. Kovaleva¹, V.I. Zhornik¹, M.A. Belotserkovsky¹, T.F. Grigorieva², P.A. Vityaz²,
A.D. Dubinchuk³

¹*Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,
Academicheskaya str. 12, Minsk, 220072, Belarus*

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB of RAS,
Kutateladze str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia*

³*Belarusian State University, Department of Physics
Bobruyskya str., 5, Minsk, 220030, Belarus
e-mail: sveta_kovaleva@tut.by*

The structural transformations of a powder mixture of ultra-high molecular weight polyethylene and a nanostructured composite В₄С/В treated in a high-energy planetary ball mill are studied by the X-ray diffraction, scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy. It is shown that the polymer composite particles of flacy form and size of 160-400 μm with a uniform distribution in them of the boron carbide and tungsten particles (with a size of 1–5 μm and 0.1-0.2 μm respectively) are formed during the process of mechanical activation. As a result of the interaction of components of mixture under the intensive mechanical deformation are the processes of cross-linking and destruction of polymer molecules, which leads to a decrease of its molecular weight. The significant oxidative destruction of the polymer was not detected.

Введение

Физико-механические свойства композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) являются структурно чувствительными и

определяются атомным, молекулярным, надмолекулярным строением вещества. Основополагающую роль в их структурообразовании играют фазовое состояние, степень дисперсности фазы наполнителя, межфазная поверхность и взаимодействия на границе между индивидуальной частицей и полимерной средой, что в значительной мере определяет их распределение в матрице [1]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ и наполнителей в виде, например, бора или его соединений и тяжелых металлов, например вольфрама, являются весьма эффективной защитой от нейтронного и рентгеновского излучений. Однако применение непосредственно наноразмерных наполнителей вольфрама и карбида бора затруднено из-за технологических особенностей, обусловленных агломерацией наночастиц, плохой смачиваемостью и слабой адгезией наполнителя, а также низким показателем текучести расплава полимера, обусловленного его высокой молекулярной массой. Поэтому перспективным является метод формирования композитов, основанный на технологии твердофазного деформационного смешения. Интенсивная механическая активация (МА) полимера с наполнителями может приводить к изменению как его надмолекулярной структуры с уменьшением молекулярной массы, так и изменению молекулярного строения без разрыва внутримолекулярных связей [2]. В условиях высоких напряжений, связанных с внешними нагрузками, проявляется и структурная нестабильность карбида бора [3].

Целью данной работы является исследование формирования микроструктуры порошков полимерных композитов СВМПЭ/ B_4C/W в условиях механической активации. В качестве модификатора предложено использовать микронные порошки наноструктурированных механокомпозитов B_4C/W .

Материалы и методики исследований

В качестве модификатора использовался порошок механокомпозита B_4C/W , предварительно полученного механохимическим сплавлением исходных компонентов (B_4C и W) с массовым соотношением 50:50 в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с энергонапряженностью 7 Вт/г, в защитной атмосфере аргона, длительность обработки составляла 4 мин. В качестве исходных материалов в данном случае использовались порошки карбида бора B_4C со средним размером частиц 40–60 мкм и вольфрама (марки ПВТ) с размером частиц 4–6 мкм.

При изготовлении композитов состава полимер/ B_4C/W в качестве полимерной матрицы использовался порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4120 производства Ticona GmbH с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ г/моль и размером частиц 100–160 мкм. Изготовление композиционных порошков при соотношении объемов СВМПЭ: B_4C/W = 55:45 осуществлялось путем механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» с водяным охлаждением в воздушной атмосфере. Объем барабана 250 см³, диаметр стальных шаров 9 мм, загрузка 370 г, навеска обрабатываемого образца 40 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~600 об/мин. Длительность обработки составляла 5, 10 и 25 мин.

Рентгенографические измерения выполнялись на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки CuK_{α} . Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнены по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов L и микронапряжений ϵ) проведены с использованием «дубль-Фойгт» (double Voigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от микронапряжений ϵ – функцию Гаусса. Исследование микроструктуры и химического состава получаемых композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4» (Oxford Instruments, Англия). ИК исследования проведены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

В первую очередь представляет интерес микроструктура полученного механокомпозита карбид бора/вольфрам. По данным рентгеновского фазового анализа ICDD PDF2 (рис. 1) композит содержит вольфрам (SG Im3m (229)) с размером кристаллитов $L_w \sim 37$ нм и карбида бора B_4C и

$B_{10}C$ (R-3m (166)). В результате механической обработки из-за намола в смеси появляется железо (Im-3m (229)) в количестве 4 масс.% с размером $L_{Fe} \sim 8$ нм. По сравнению с данными картотеки параметры тонкой структуры B_4C (№ 35-0798, $a = 5.6003 \text{ \AA}$, $c = 12.086 \text{ \AA}$) изменяются ($\Delta a = +0.004 \text{ \AA}$; $\Delta c = +0.018 \text{ \AA}$) (табл. 1), что может быть обусловлено снижением содержания углерода (~ 18 ат.%) [3]. Размер кристаллитов составляет $L_{B_4C} \sim 46$ нм. Изменений в структуре вольфрама не обнаружено.

При механическом синтезе механокомпозита СВМПЭ/ B_4C /W с длительностью до 25 мин рентгенографически регистрируемый фазовый состав существенно не изменяется. Исходный СВМПЭ является аморфно-кристаллическим полимером, в котором кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой Pnam (62). Интенсивность рефлексов СВМПЭ (№ 40-1995) значительно снижается уже после 5 мин МА (рис. 1), а гало от аморфной части полимера не регистрируется. Дальнейшей фрагментации частиц вольфрама и карбида бора в процессе обработки не происходит. Размер кристаллитов для вольфрама сохраняется на уровне $L_W \sim 35\text{--}37$ нм, а для карбида бора он возрастает до уровня $L_{B_4C} \sim 60\text{--}87$ нм (табл. 1). Наибольшие изменения в структуре претерпевают железо и карбид бора. Параметр решетки железа a возрастает с 2.866 до 2.879 \AA , что, возможно, связано с образованием твердых растворов. Его количество в полимерном композите увеличивается до 5 масс.%. По сравнению с данными картотеки № 35-0798, параметры тонкой структуры B_4C изменяются ($\Delta a = +0.009 \text{ \AA}$; $\Delta c = -0.008 \text{ \AA}$), что может быть обусловлено увеличением количества углерода карбиде с 18 до 19.6 ат.% [3].

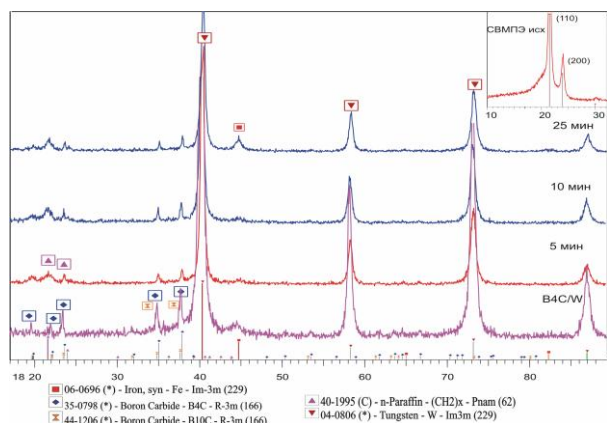


Рис. 1. Дифрактограммы исходных порошков СВМПЭ и B_4C /W и композитов СВМПЭ/ B_4C /W с временами МА 5, 10, 25 мин

Таблица 1. Микроструктурные параметры фаз механокомпозита СВМПЭ/ B_4C /W

	Исх. B_4C/W	5 мин	10 мин	25 мин
B_4C a (\AA)	5.604	5.608	5.608	5.609
c (\AA)	12.104	12.099	12.079	12.078
L (нм)	46	67	87	60
e_G	0.2949	0.6004	0.4002	0.2778
$\alpha\text{-Fe}$ a (\AA)	2.866	2.879	2.874	2.873
L (нм)	8	57	26	17
e_G	-	0.01	0.01	1.1032
W a (\AA)	3.166	3.167	3.166	3.166
L (нм)	37	37	36	35
e_G	0.4083	0.5607	0.447	0.4398

Формирование композиционных частиц состава СВМПЭ/ B_4C /W в преимущественном диапазоне 160–400 мкм происходит уже на начальном этапе МА. Увеличение длительности МА способствует некоторому возрастанию размера композиционных частиц за счет процессов пластического деформирования. По данным сканирующей микроскопии измельчение частиц используемого модификатора B_4C /W при МА до 25 мин не происходит (рис. 2 и 3). Частицы карбида бора сохраняют размер 1–5 мкм, а частицы вольфрама и железа с размерами 0.1–0.2 и менее 0.08 мкм соответственно распределяются в матрице полимера.

Результаты ИК-исследований химических связей в механокомпозитах B_4C /W и СВМПЭ/ B_4C /W, полученных с различной длительностью МА, представлены на рис. 4. Характерные пики карбида бора лежат в области волновых чисел 1200–700 см^{-1} [4]. Так, основными частотами карбида бора в составе механокомпозита B_4C /W после МА являются: 1560 см^{-1} (ν_{as} C-B-C), 1430 см^{-1} , 1194 (плечо) см^{-1} , 1058 (ν_{as} C-B₃) см^{-1} , 946 (ν_s C-B₃) см^{-1} , 866, 837 и 695 см^{-1} (ν_1 B12). Содержание углерода в карбиде влияет на положение полос поглощения связи B-C. Сдвиг пиков в низкочастотную область при МА обусловлен снижением количества углерода в карбиде бора и появлением фазы $B_{6.5}C$, обогащенной бором. Полоса $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ приписывается асимметричным валентным колебаниям ν_{as} C-B-C в структуре соединения $B_{4.3}C$, а появление полосы $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$

имеет место в более богатых бором композициях $B_{6,5}C$ в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом С в центральном узле В-С-В или С-С-С [3].

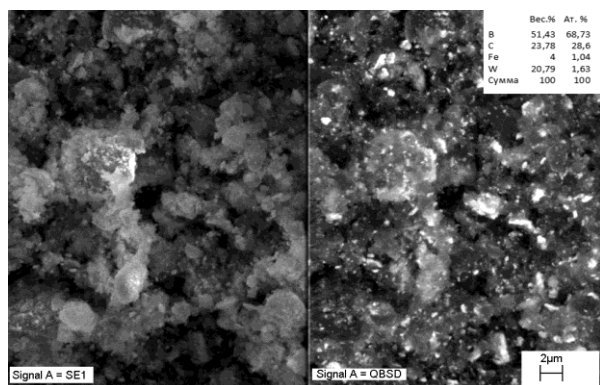


Рис. 2. Композит B_4C/W (светлые участки на изображении BSD соответствуют частицам вольфрама и железа).

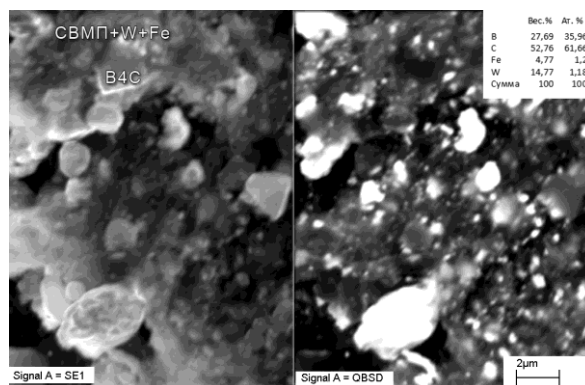


Рис. 3. Композит СВМПЭ/ B_4C/W , сформированный при МА в течение 25 мин.

При совместной обработке композита B_4C/W с полимером полосы поглощения сдвигаются в высокочастотную область, что соответствует увеличению содержания углерода в карбиде до стехиометрии B_4C . Четкий пик поглощения с максимумом 1194 см^{-1} относится к колебаниям связи В-С и обычно наблюдается в образцах поликристаллического карбида бора.

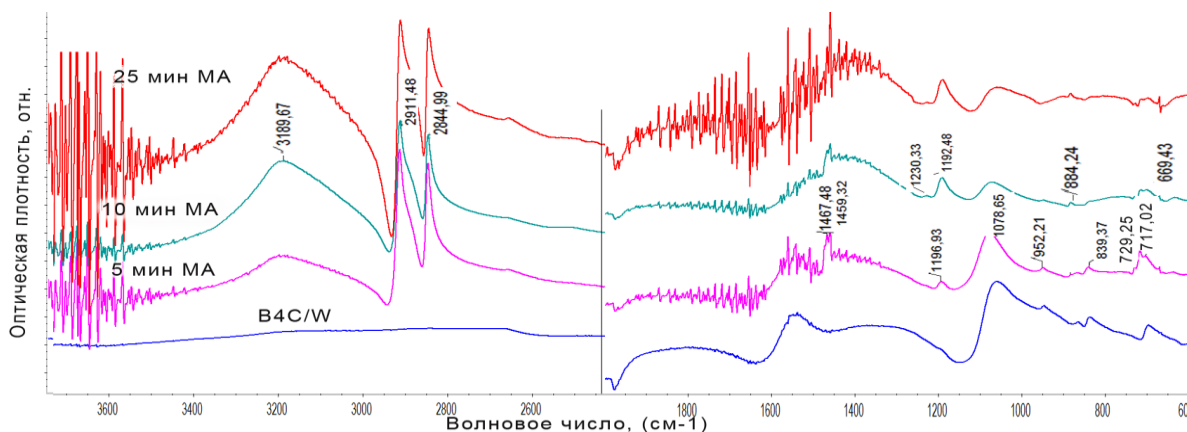


Рис. 4. ИК-Фурье спектры композиционных частиц СВМПЭ/ B_4C , полученных при различных временах МА.

На всех спектрах регистрируются полосы поглощения, характерные для СВМПЭ, такие, как дуплет (2913 см^{-1} и 2846 см^{-1}), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания С-Н, дуплет (1468 см^{-1} и 1458 см^{-1}), отвечающий за деформационные колебания С-Н, и полосы кристалличности (730 см^{-1} и 719 см^{-1}). Однако их интенсивность значительно снижается уже после 5 мин обработки, а форма значительно уширена с появлением дополнительно низкочастотного плеча, что может быть обусловлено появлением дополнительных межмолекулярных водородных связей в результате деформирования (образование поперечных сшивок). Увеличение длительности обработки с 10 до 25 мин приводит к исчезновению полос кристалличности полиэтилена (730 и 719 см^{-1}), что может быть связано с нарушением конформационной регулярности макромолекул. Появление полос поглощения 883 см^{-1} и 1420 см^{-1} после МА в течение 10 и 25 мин обусловлено плоскими δ -колебаниями концевых метиленовых групп $RR'C=CH_2$ [5]. Рост их интенсивности может быть обусловлен разрывом молекулярных цепей и, следовательно, уменьшением молекулярной массы полимера. Появление и рост интенсивности полос в диапазоне $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ указывают на формирование оксидных связей В-ОН, поскольку деформационная обработка проводилась в воздушной атмосфере, влажность

которой могла достигать 70%. В области ИК-спектра 1600–1800 см⁻¹ нет дополнительных полос, которые свидетельствовали бы о формировании кислородосодержащих продуктов термического окисления полимеров.

Таким образом, совместная обработка в планетарной мельнице полимера СВМПЭ и механокомпозита В₄С/W приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы с равномерным распределением в полимерной матрице частиц карбида бора и вольфрама с размерами 1–5 мкм и 0.1–0.2 мкм соответственно. Совместная МА приводит к изменению параметров тонкой структуры карбида бора В₄С. Основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы и дисперсных порошков модификатора при МА являются сшивка, т.е. образование поперечно сшитых структур, и деструкция полимера с уменьшением его молекулярной массы.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ–РФФИ при финансовой поддержке БРФФИ (Проект № Т18Р-187) и РФФИ (Проект № 18-53-00029).

Список цитируемой литературы

1. *А. А. Охлопкова, П. Н. Петрова, С. Н. Попов, С. А. Слепцова.* // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. Т. LI, № 3. С. 147–152.
2. *Wannasri S., Panina S.V., Ivanova L.R., Kornienko L.A., Piriyaona S.* // Procedia Engineering, 2009. V. 1. P. 67–70.
3. *Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M.* // J. Am. Ceram. Soc., 2011. V. 94 (11). P. 3605–3628.
4. *Е.В. Лифшиц, Э.П. Шевякова, И.Т. Остапенко, Е.П. Березняк, Л.А. Саенко.* // Вопросы атомной науки и техники. 2004, № 3. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (85). С. 19–22.
5. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем., под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976. 472 с.

АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ АНСАМБЛЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ CrO₂ В УСЛОВИЯХ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Н.В. Далакова¹, Е.Ю. Беляев¹, В.А. Горелый¹, О.М. Осмоловская², М.Г. Осмоловский²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков 61103, Украина

²Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург 198504, Россия
E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

Выполнено сравнение температурной зависимости коэрцитивной силы $H_c(T)$ прессованных порошков ферромагнитного половинного металла CrO₂ с температурной зависимостью поля максимума положительного туннельного магнитосопротивления $H_p(T)$. Установлено, что в области низких температур (4,2 ÷ 70) К соотношение $H_p \approx H_c$, ожидаемое для прессованных ферромагнитных порошков с субмикронными размерами частиц, не выполняется. Предполагается, что подобное нарушение может быть связано с многодоменной структурой отдельных гранул в транспортных каналах. Многодоменность приводит к изменению механизма перемагничивания транспортных каналов и к нарушению соотношения $H_p \approx H_c$.

ANOMALOUS TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE COERCIVE FORCE FOR ENSEMBLE OF FERROMAGNETIC NANOPARTICLES CrO₂ IN CONDITIONS OF PERCOLATION CONDUCTIVITY

N.V. Dalakova¹, E.Yu. Belyayev¹, V.A. Horielyi¹, O.M. Osmolowskaya², M.G. Osmolowsky²

¹B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, 61103, Kharkov, Ukraine.

²Sankt Petersburg State University, Department of Chemistry, St. Petersburg 198504, Russia.
E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

The temperature dependence of the coercive force $H_c(T)$ of several samples of ferromagnetic half-metal CrO₂ compacted powders was compared with the temperature dependence of the field of maximum of positive tunneling magnetoresistance $H_p(T)$. It was found that in the low-temperature range (4.2 ÷ 70 K) the ratio $H_p \approx H_c$, expected for compacted ferromagnetic powders with particles of submicron sizes, does not fulfilled. We assumed, that such a violation can be explained by the multidomain structure of a part of granules in transport channels. The multidomain nature of the granules leads to a change in the magnetization reversal mechanism in these channels and to a violation of the ratio $H_p \approx H_c$.

Диоксид хрома (CrO₂) известен как половинный металл (half metal) типа I_A, у которого на уровне Ферми (E_F) имеются только электроны со спинами, направленными вверх (↑). Прессованные порошки диоксида хрома представляют собой кооперативную систему магнитных туннельных контактов с перколяционным характером проводимости при низких температурах. Поскольку, диоксид хрома широко используется в производстве жестких дисков с высокой плотностью записи информации, большое внимание исследователей и технологов привлекает проблема повышения коэрцитивной силы порошка CrO₂. Чем больше коэрцитивная сила, тем выше способность материала противостоять размагничивающим полям. Максимальное значение коэрцитивной силы характерно для магнитного материала, состоящего из однодоменных частиц. Таким образом, получение порошков с высокой коэрцитивной силой сводится, в частности, к задаче синтеза однодоменных наночастиц диоксида хрома. Эту задачу можно решить, контролируя размеры и форму наночастицы путем использования малого количества модифицирующих добавок в процессе гидротермального синтеза [1].

С другой стороны, даже в системе однодоменных частиц небольшая часть гранул находится в многодоменном состоянии. Многодоменное состояние возникает за счет незначительного разброса размеров гранул, а также из-за слабых туннельных барьеров между некоторыми гранулами. Небольшой разброс размеров гранул и толщин диэлектрических оболочек гранул приводит к перколяционному характеру проводимости, которая определяется наличием «оптимальных» цепочек гранул с максимальной вероятностью туннелирования для смежных пар, образующих проводящую цепочку [2]. В условиях активированной проводимости, количество проводящих цепочек непрерывно уменьшается с понижением температуры, и при достаточно низкой температуре перколяционная сетка может даже свестись к одному проводящему каналу [2]. Эти «оптимальные» цепочки неизбежно имеют какое-то количество слабых звеньев (высокоомных туннельных переходов) с повышенной энергией активации, которые и определяют активированный характер суммарной измеренной проводимости. С понижением температуры происходит постепенное изменение конфигурации бесконечного проводящего «кластера» и уменьшение его плотности. Это приводит к изменению соотношения между количеством многодоменных частиц, участвующих в проводимости, и общим количеством однодоменных частиц, большая часть которых при низких температурах не участвует в процессе переноса заряда. Многодоменный характер гранул бесконечного проводящего кластера будет влиять на его магнитные свойства и на характер температурной зависимости коэрцитивной силы транспортных каналов.

Цель работы – обнаружить и проанализировать возможное отличие коэрцитивной силы макроскопической системы ферромагнитных (ФМ) гранул от коэрцитивной силы транспортных каналов, формирующих перколяционную сетку при низких температурах.

Таблица

№ серии	Состав порошка	Форма частицы	Тип диэлектрической оболочки	Толщина оболочки, нм	Длина частицы, нм	Диаметр частицы, нм	H_c , Э (комн. темп.)
1	CrO ₂	иглы	β -CrOОН	1,73	302	22,9±0,8	432
2	CrO ₂	иглы	Cr ₂ O ₃	2,1	302	22,9±0,8	422
3	CrO ₂	сферические	β -CrOОН	3,6	–	120	149
4	CrO ₂	иглы	β -CrOОН	1,58	302	22,9±0,8	429

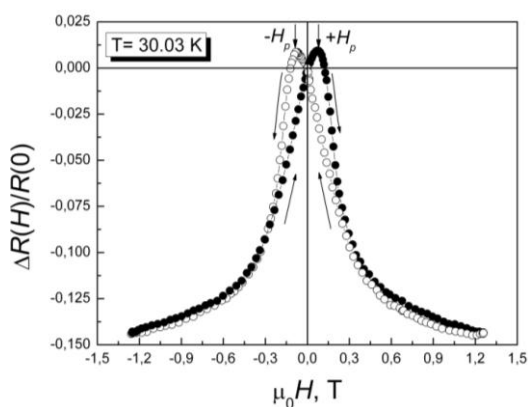


Рис. 1а. Гистерезис МС прессованного порошка CrO₂ (порошок № 1) при $T = 34,03$ К. Стрелки указывают направление изменения магнитного поля при записи кривых МС. Поле H_p соответствует магнитному полю, при котором достигается максимальное значение сопротивления $R(H)$.

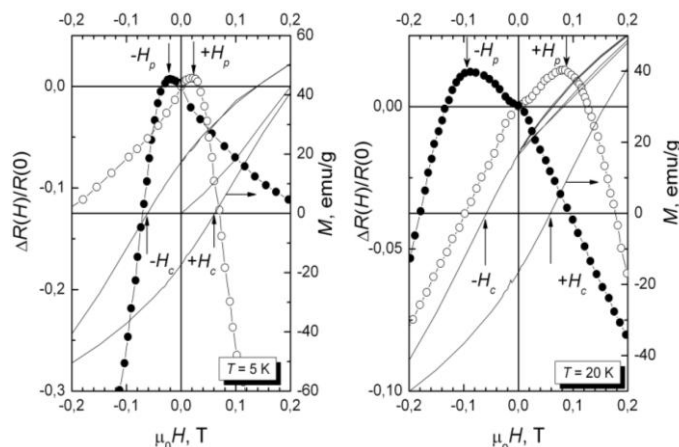


Рис. 1б. Гистерезисы МС (левая ось ординат) и намагнитченности (правая ось ординат) образца № 2 при температурах 5 К и 20 К в области малых полей.

Коэрцитивную силу H_c макроскопической системы определяют из измерений гистерезиса глобальной намагниченности прессованных порошков при фиксированной температуре. Величина H_c определяется полями анизотропии, блокирующими процесс перемагничивания. Коэрцитивная сила H_p системы ФМ гранул, формирующих транспортные каналы, соответствует полю максимума положительного магнитосопротивления (МС) (рис.1а). Величина H_p определяется из транспортных измерений гистерезиса МС.

В данной работе мы рассматриваем зависимость коэрцитивной силы от температуры для нескольких прессованных порошков диоксида хрома, состоящих из наночастиц, покрытых диэлектрическими оболочками разного типа и разной толщины. Основные характеристики исследованных порошков приводятся в таблице.

Ранее в работах [3, 4] было обнаружено сильное различие величин H_p и H_c в области низких температур. Это различие хорошо видно на рис.1б, на котором для порошка № 2 показаны участки гистерезисов туннельного МС и намагниченности в области малых полей. Видно, что для этого порошка при $T = 5$ К $H_p < H_c$, а при $T = 20$ К $H_p > H_c$. Таким образом, при низких температурах соотношение $H_p \approx H_c$ для образца № 2 не выполняется.

Рис.2 демонстрирует температурные зависимости H_c и H_p для образцов 1, 3 и 4, записанные в интервале температур 5-300 К. Обычно для ферромагнетиков величина H_c максимальна при низких температурах и уменьшается с повышением температуры (в пределе до нуля при приближении к температуре Кюри T_c). Зависимость $H_c(T)$ на рис. 2 соответствует такому поведению. В то же время зависимость $H_p(T)$ оказалась необычной. Особенность поведения $H_p(T)$ заключается в следующем. Во-первых, для образцов № 1, 3, 4, как и для образца № 2, не выполняется соотношение $H_p \approx H_c$, ожидаемое и наблюдаемое для прессованных порошков с достаточно малыми (субмикронными) размерами, включая и порошки CrO_2 [5, 6]. Во-вторых, зависимость $H_p(T)$ немонотонна. В области 50–100 К величина H_p значительно превышает H_c , а при дальнейшем повышении температуры разница между H_p и H_c существенно уменьшается. В области низких температур ($T < 50$ К) наблюдается смена знака производной dH_p/dT и резкое уменьшение H_p с понижением температуры. При этом в области температур $T \leq 20$ К отношение H_c/H_p быстро уменьшается с понижением температуры.

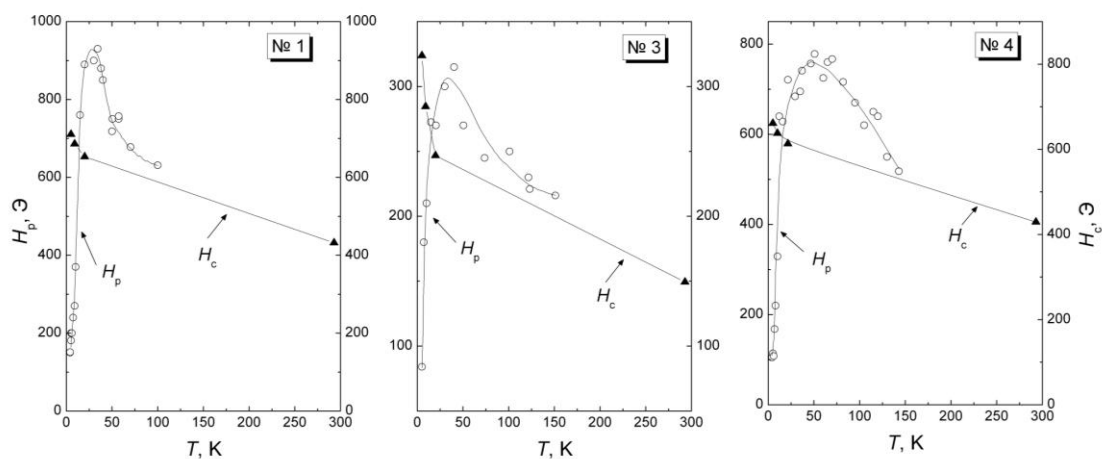


Рис.2. Температурные зависимости поля H_p (пик положительного МС) и коэрцитивной силы H_c трех различных образцов. Номера образцов на графиках соответствуют номерам образцов в таблице.

«Оптимальные» проводящие цепочки гранул, дающие основной вклад в проводимость, преимущественно состоят из многодоменных частиц. Локальные величины H_{c1} этих многодоменных частиц существенно меньше, чем H_c однодоменных частиц ($H_{c1} < H_c$), поэтому при низких температурах должно выполняться соотношение $H_p < H_c$, где H_p – коэрцитивная сила бесконечного проводящего кластера. При понижении температуры происходит постепенное «вымораживание» транспортных каналов. В этом процессе «выживают» кластеры,

в которых количество многодоменных частиц больше. По-видимому, это и приводит к дальнейшему уменьшению H_p кластера с понижением температуры.

В то же время, в значительной степени неясной остается обнаруженная в данной работе немонотонная зависимость $H_p(T)$ (наличие максимума H_p) и выполнение соотношения $H_p > H_c$ в области сравнительно низких температур $T \approx (30-50)$ К. Более высокие значения H_p , наблюдались, в частности, и для порошков манганитов $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, состоящих из многодоменных частиц [7]. В работе [7] в результате исследования пяти образцов с разным размером зерна было показано, что для многодоменных частиц манганитов выполняется соотношение $H_p \neq H_c$. Причем величина H_p превышает H_c и постепенно увеличивается при увеличении размера зерна. При уменьшении размеров частиц значение H_p стремится к H_c , и, когда размер частиц приближается к критическому размеру однодоменности, начинает выполняться соотношение $H_p \approx H_c$. Авторы работы [7] полагают, что более высокие значения H_p связаны с особенностями перемагничивания объема многодоменных зерен и области, близкой к границе зерна. Когда внутри объема зерна большая часть доменов переключается, домены, близкие к интерфейсу между соседними гранулами, остаются дезориентированными, давая заметный вклад в проводимость, который не зависит от измеренного полного магнитного момента.

Несмотря на достигнутое понимание, мы полагаем, что многие аспекты проблемы соотношения H_p и H_c до сих пор остаются неясными и требующими дальнейших исследований.

Список цитируемой литературы

1. *Osmolowskaya O.M., Arkhipov D.I., Gordeev S.V., Dzidziguri E.L., Osmolowsky M.G.* // Zhurnal Obschej Khimii. 2015. V. 85. P. 1-3.
2. *P. Sheng.* // Philos. Mag. B. 1992. V. 65. P. 357-384.
3. *Belevtsev B.I., Dalakova N.V., Osmolowsky M.G., Beliayev E.Yu., Selutin A.A.* // J. Alloys Comp. 2009. V. 479. P. 11-16.
4. *Dalakova N.V., Belevtsev B.I., Beliayev E.Yu., Bludov O.M., Pashchenko V.N., Osmolowsky M.G., Osmolowskaya O.M.* // Low Temperature Physics. 2012. V. 38. P. 1121-1128.
5. *J.M.D. Coey.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 5576-5581.
6. *J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, Ll. Balcells, and F.F. Putris.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 3815-3818.
7. *Panagiotopoulos I., Moutis N., Ziese M., Bollero A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 299. P. 94-104.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Е.С. Жуковская, К.Л. Кузьмин, С.И. Гутников

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991, Москва, Россия.
evg.zhukovskaya@gmail.com*

Синтезированы минеральные стекла и непрерывные волокна на основе базальта, содержащие от 2 до 16 мол.% оксида натрия. Произведена модификация поверхности полученных волокон методом ионного обмена. Изучены физико-химические и механические свойства волокон, а также механизм кристаллизации и порядок фазовых превращений.

INVESTIGATION OF MINERAL FIBERS MODIFIED BY ALKALINE METALS

E.S. Zhukovskaya, K.L. Kuzmin, S.I. Gutnikov

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskie Gory, 1-3,
119991, Moscow, Russia.
evg.zhukovskaya@gmail.com*

Basalt mineral glasses and continuous fibers containing from 2 to 16 mol.% of sodium oxide were synthesized. The surface of the obtained fibers was modified by the ion exchange method. The physicochemical and mechanical properties of fibers, as well as the mechanism of crystallization and the order of phase transformations, are studied.

Активное развитие полимерных композиционных материалов (ПКМ), наблюдающееся в последние годы, неизбежно приводит к необходимости поиска матриц и наполнителей, которые позволят улучшить характеристики ПКМ. Особый интерес вызывает получение высокомодульных и высокопрочных волокон, которые могут использоваться в строительстве и ветряной энергетике. Одним из наиболее перспективных таких материалов являются волокна на основе базальта. Базальт – это горная порода магматического происхождения. Химический состав базальта варьируется в зависимости от месторождения, но в общем случае может быть описан как сложная оксидная система, состоящая из $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, с небольшим (до 1 мас. %) содержанием оксида титана. Волокна на основе базальта обладают высокой прочностью и модулем упругости, однако склонны к кристаллизации.

Базальтовые стекла готовили на основе андезитово-базальта Сильцевского месторождения (Карпаты). Горную породу сначала дробили и измельчали до состояния мелкодисперсного порошка. Стекла с модифицированным химическим составом получали добавлением к шихте карбоната натрия или марки "х.ч." в необходимом количестве. Стекло варили в течение 36 часов при температуре 1600 °С. Полученное стекло дробили и помещали в платиновый тигель с 4 фильерами. Стекланные волокна получали путем вытягивания из расплава и намотки на вращающийся барабан. Ионный обмен проводился для волокон диаметром 10-12 мкм в расплаве KNO_3 марки "х.ч." в течение 15-90 минут при температуре 430 °С. Фазовый анализ исходных и термически обработанных образцов стекол проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре ARLX'TRA ($\text{CuK}\alpha_1\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta=10-70^\circ$ с шагом со скоростью 2°/мин. Прочность полученных волокон определяли на настольной разрывной электромеханической машине Tinius Olsen (Hounsfield) H5KS с консольным блоком управления при помощи программного обеспечения TestNavigator.

Были синтезированы образцы базальтовых стекол, содержащие 2, 4, 8, 12 и 16 мол.% оксида натрия. Все полученные образцы являются рентгеноаморфными. Из полученных стекол на лабораторной установке были получены волокна. Для всех образцов были определены температуры верхнего и нижнего предела получения волокна. Для немодифицированного базальта интервал получения волокна составил 70 °С. Добавка оксида натрия привела к увеличению интервала выработки волокна до 120-160 °С, а также к уменьшению температуры нижнего предела получения волокна с 1430 до 1260 °С.

Для идентификации фаз и определения порядка фазовых превращений полученные образцы отжигали при различных температурах в течение 24 часов и исследовали методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены рентгенограммы некоторых составов полученных стекол.

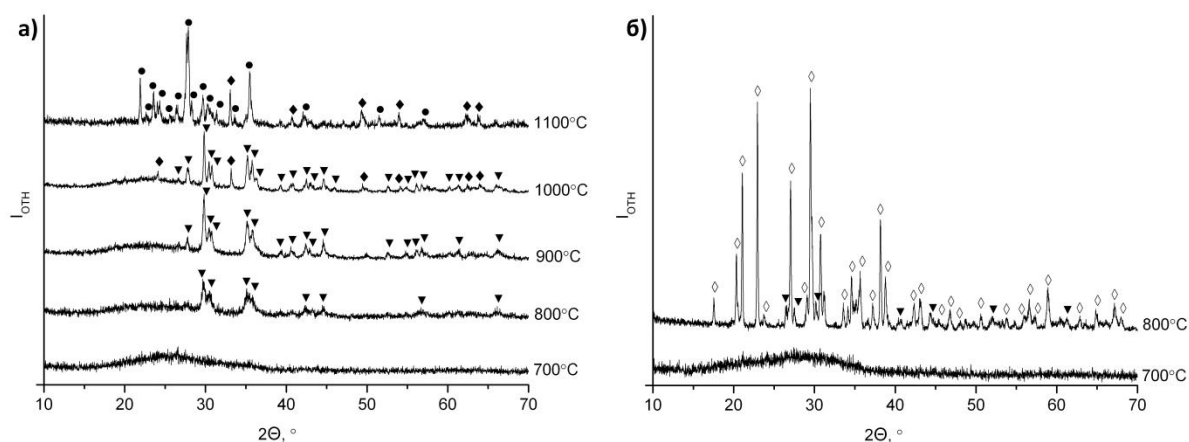


Рис. 1. Рентгенограммы полученных соединений после отжига: а) немодифицированный базальт; б) базальт, модифицированный 16 мол.% Na_2O . (\blacktriangledown – пироксен, \blacklozenge – гематит, \bullet – плагиоклаз, \diamond – нефелин)

Повышение температуры отжига приводит к сужению пиков, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности выделяющихся веществ. В немодифицированном базальте вначале кристаллизуется пироксеновая фаза $(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Ca,Mg,Fe,Na})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$, ICDD №88-865. При достижении 1000 °С начинается кристаллизация гематита, ICDD №89-598. При увеличении температуры до 1100 °С наблюдается кристаллизация изоморфного ряда плагиоклазов: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ICDD №71-1151 и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ICDD №73-265. Дальнейшее увеличение температуры вызывает плавление кристаллических фаз.

Аналогичным образом происходит кристаллизация состава, модифицированного 4 мол. % Na_2O . Однако при увеличении содержания оксида натрия порядок фазовых превращений изменяется. При 800 °С одновременно кристаллизуются фазы пироксена и каркасного алюмосиликата – нефелина $(\text{Na,K})[\text{AlSiO}_4]$, ICDD №76-2465, причем при переходе к образцу, содержащему 16 мол.% оксида натрия фаза нефелина становится преобладающей. Кристаллизации других фаз и изменения порядка фазовых превращений при повышении температуры вплоть до начала плавления не наблюдается.

Для образцов базальтовых волокон с различным содержанием оксида натрия были измерены прочность и модуль упругости. Для немодифицированного волокна прочность составляет $1,6 \pm 0,1$ ГПа. Добавка 4 мол. % Na_2O приводит к увеличению прочности до $2,0 \pm 0,1$ ГПа, а дальнейшее увеличение содержания оксида натрия не приводит к изменению прочности. При этом модуль упругости увеличивается с 54 ГПа для немодифицированного волокна до 61 ГПа для образца, содержащего 8 мол. % оксида натрия, после чего плавно снижается с увеличением содержания щелочного металла.

Измерение прочности полученных волокон после проведения ионного обмена в расплаве нитрата калия в течение 30 минут выявило увеличение прочности для образцов, содержащих 4 и 8 мол.% Na_2O до 2,4 и $2,2 \pm 0,1$ ГПа соответственно. Для немодифицированного волокна изменения прочности не наблюдается. Для образцов с содержанием оксида натрия более 8 мол.% наблюдается снижение прочности до $1,4 \pm 0,1$ ГПа. Увеличение времени обработки в расплаве соли калия приводит к снижению прочности обрабатываемых волокон, что вероятно, связано с релаксационными и ликвационными процессами, происходящими в стекле при данных условиях. Также при увеличении времени выдержки наблюдается снижение модуля упругости обрабатываемых волокон. Это, вероятно, вызвано диффузией ионов калия не только на поверхности волокна, но и в его объеме, что приводит к разрыхлению структуры стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-38-00483).

ОРБИТАЛЬНЫЙ МАГНЕТИЗМ ГРАФЕНА В СИСТЕМЕ $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$

**В.В. Илясов, О.М. Холодова, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова,
Т.П. Жданова, И.П. Грицай**

*Донской государственный технический университет,
Россия, Ростов-на-Дону, 344000, пл. Гагарина, 1,
e-mail: viily@mail.ru*

В рамках теории функционала плотности выполнено изучение магнитных свойств графена (SLG), допированного молекулой MnF_2 , и помещенного на полярную поверхность (111) монооксида марганца, ограниченного кислородом или марганцем в интерфейсе $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$. Изучено влияние нестехиометрии интерфейса на изменение магнитных свойств функционализированного графена и поверхности интерфейса.

ORBITAL MAGNETISM OF GRAPHENE IN SYSTEM $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$

**V.V. Ilyasov, O.M. Holodova, I.V. Ershov, I.G. Popova, N.V. Prutsakova,
T.P. Zhdanova, I.P. Gritsay**

*Don State Technical University,
Sq. Gagarina, 1, Rostov on Don, 344000, Russia,
e-mail: viily@mail.ru*

Simulation of electronic properties of the graphene (SLG) doped by the MnF_2 molecule was performed based on the density functional theory. Functionalized graphene of the MnF_2/SLG type is placed on the polar surface (111) of manganese monoxide, terminated by oxygen or manganese in the $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ interface. The effect of interfacial non-stoichiometry on the magnetic properties of the functionalized graphene and the substrate was studied.

Изучение природы магнетизма в бездефектном графене продолжает вызывать повышенный интерес исследователей [1]. В данной работе с использованием теории функционала плотности (DFT) изучены магнитные свойства систем $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$. Рассмотренные конфигурации системы $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ представлены на рис. 1.

Наибольший интерес представляет магнетизм графена, допированного молекулой MnF_2 и диэлектрической подложкой. На атомах углерода индуцируются малые локальные магнитные моменты (ММ), средние значения которых представлены в табл. 1. Анализ табл. 1 позволил отметить, что на атомах С индуцируются локальные ММ, величина которых в среднем на два порядка меньше, чем у атомов О и F в интерфейсе. Ранее показано [2], что на атомах углерода обеих решеток (А и В) графена, помещенного на стехиометрической поверхности интерфейса $\text{SLG}/\text{MnO}(111)$, в случае отсутствия допирующей молекулы MnF_2 индуцируются локальные ММ разного направления и перпендикулярные плоскости графена.

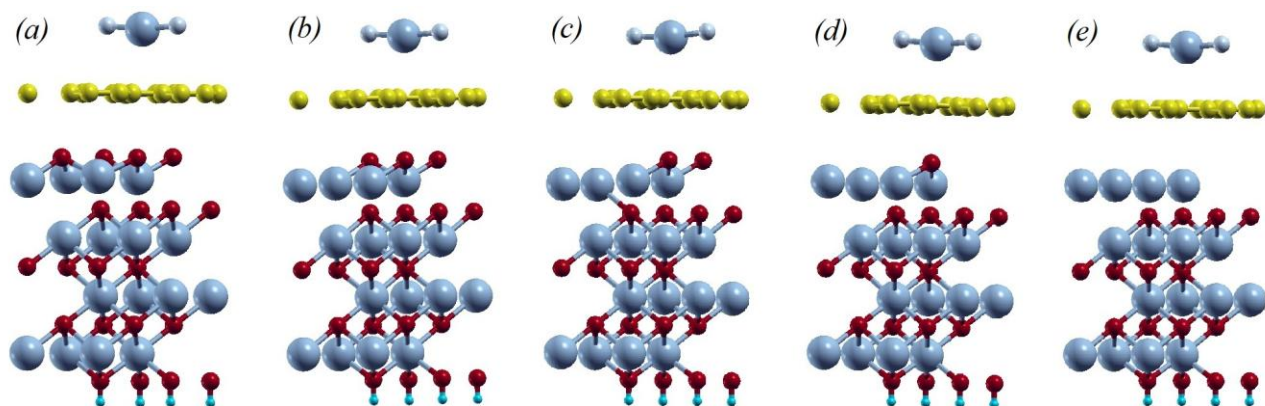


Рис. 1. Модели ориентации атомов углерода относительно атомов подложки, ограниченной кислородом: (а) стехиометрической модели - А, (b) без одного атома кислорода в интерфейсе - В, (с) без 2-х атомов О в интерфейсе - С, (d) без трех атомов О в интерфейсе - D; и (е) ограниченной марганцем - Е. Сверху адсорбированная молекула MnF_2 на поверхности графена. Атомы углерода (желтый), кислорода (красный), марганца (голубой), водорода (бирюзовый), фтора (светло голубой)

Таблица 1. Локальные магнитные моменты на атомах интерфейса $MnF_2/SLG/MnO(111)$

Конфигурация	Магнитный момент, μ_B					
	Mn_{ads}	Mn	O	C	$\sum C$	F
A	5,00	-4,71; -4,87[2]	0,54; 0,52[2]	$-0,4 \cdot 10^{-2}$; $-0,05 \cdot 10^{-2}$ [2]	-0,04	-0,037
B	5,00	-4,84; -4,90[2]	0,41; 0,46[2]	$-0,1 \cdot 10^{-2}$; $0,6 \cdot 10^{-2}$; $-0,1 \cdot 10^{-2}$ [2], $0,5 \cdot 10^{-2}$ [2]	+0,06; $-0,7 \cdot 10^{-2}$ [2]	-0,037
C	5,00	-4,97; -5,00[3]	0,115; 0,46[2]	$-0,4 \cdot 10^{-2}$; $-0,4 \cdot 10^{-2}$ [2], $0,1 \cdot 10^{-2}$ [2]	-0,05; $-0,03$ [2]	-0,034
D	5,00	-4,98	0,130	$-0,8 \cdot 10^{-2}$; $0,7 \cdot 10^{-2}$	+0,04	-0,037
E	5,00	-5,00	-0,814	$-0,4 \cdot 10^{-2}$; $0,3 \cdot 10^{-2}$	$-0,8 \cdot 10^{-2}$	-0,037

Отмеченная спиновая поляризация электронных состояний в графене (направление локальных ММ) сохраняется при наличии одной вакансии по кислороду в интерфейсе [2]. Однако, данная закономерность нарушается в случае допирования графена молекулой MnF_2 , что иллюстрируется на рис. 2а. Из анализа рис 2а следует, что на атомах углерода индуцируются локальные ММ, направления которых совпадают с направлениями локальных ММ на допирующем атоме Mn (в молекуле MnF_2). Отмеченное здесь индуцирование ММ на атомах углерода согласуется с данными работы [4]. Влияние локальных ММ на атомах Mn, лежащих ниже интерфейсного кислорода, на направление ММ на графене, как мы полагаем, не проявляется. Последнее может быть обусловлено экранированием слоя атомов Mn интерфейсным слоем атомов кислорода. Мы полагаем, что понижение симметрии по кислороду в интерфейсе будет приводить к уменьшению подобного экранирования. При образовании вакансии на позиции 1 направление локального ММ на ближайшем атоме углерода в позиции С6 изменяется на противоположное, что иллюстрирует рис. 2б. При образовании второй вакансии кислорода в позиции 2 направление ММ на атомах углерода, не принадлежащих образованному атомами С7-С8-С10-С11-С13-С14

гексагону, совпадает с направлением локальных ММ на атомах Mn приповерхностного слоя (см. рис.2с).

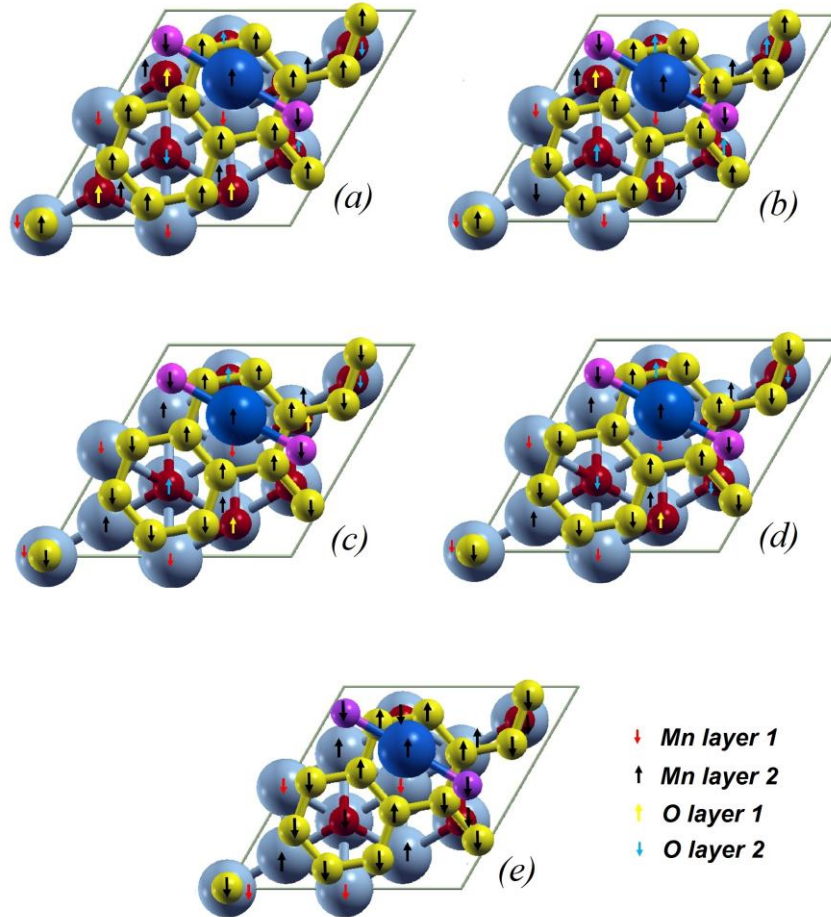


Рис. 2. Упорядочение спиновых магнитных моментов атомов углерода и атомов окружения в интерфейсах $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}_x(111)$. Атомы: кислорода – красный, углерода – желтый, марганца подложки – голубой и допирующей молекулы – синий, фтора – сиреневый.

В данной атомной конфигурации средняя величина локального ММ на каждом из этих атомах углерода составляет $-0,34 \cdot 10^{-2} \mu_B$. Эффективный заряд на данных атомах углерода составил $q_C = -0,02 e$. Средняя дистанция между атомами С и Mn составляет $d_{C-Mn} = 3,82 \text{ \AA}$. Эффект поворота (вращения) спина для этих атомов углерода определяется спиновой поляризацией электронных состояний графена, которая может быть обусловлена спин-орбитальным взаимодействием графена с атомами Mn приповерхностного слоя подложки. Существование указанного спин-орбитального взаимодействия подтверждается наличием обменного расщепления величиной 30 мэВ. Данное утверждение согласуется с выводами авторов работы [5]. При образовании третьей вакансии кислорода в позиции 3 направление ММ на ближайших атомах углерода в аналогичных позициях не изменяется (рис. 2с). Однако, на каждом из отмеченных атомов углерода средняя величина локального ММ и эффективный заряд возрастают до величин $-0,45 \cdot 10^{-2} \mu_B$ и $q_C = -0,035e$ соответственно. Также возросло обменное расщепление π -орбиталей графена до величины 57 мэВ. Отмеченное выше указывает на усиление взаимодействия атомов С и Mn в данной конфигурации. Средняя дистанция между

атомами С и Мп составляет $d_{C-Mn} = 3,86 \text{ \AA}$. Следует отметить, что гексагон атомов углерода, на котором центрирована молекула MnF_2 , имеет направления локальных ММ, которые совпадают с направлением ММ на атоме Mn_a в молекуле MnF_2 . Последнее может быть обусловлено электронным допированием этих атомов углерода адсорбированной молекулой MnF_2 . Средняя дистанция между атомами С и Mn_a составляет $d_{C-Mn_a} = 3,04 \text{ \AA}$. Удаление последнего атома кислорода (в суперячейке) приводит к замене интерфейса, т.е. подложка оказывается ограниченной марганцем $MnO(111)$. Средняя дистанция между атомами С и Мп (в подложке) уменьшилась до значений $d_{C-Mn} = 3,63 \text{ \AA}$. На каждом из атомов углерода (не принадлежащих отмеченному выше гексагону) индуцируется локальный ММ величиной $-0,47 \cdot 10^{-2} \mu_B$ и накапливается эффективный заряд $q_C = -0,041e$. Обменное расщепление π -орбиталей графена составило 120 мэВ, что обусловлено усилением спин-орбитального взаимодействия графена с подложкой, ограниченной марганцем.

Таким образом, в результате моделирования эффекта индуцирования магнетизма в графене магнитным изолятором установлено, что при переходе от конфигурации А к конфигурации Е наблюдается возрастание локальных ММ на атомах углерода, удаленных от молекулы MnF_2 . Средние значения локальных ММ на данных атомах в конфигурации Е ($-0,0047 \mu_B$) оказываются на 38% выше, чем в конфигурации А ($-0,0034 \mu_B$). Возрастание эффективного заряда на отмеченных атомах углерода свидетельствует об усилении электронного допирования графена магнитной подложкой $MnO(111)$. Отметим, что в табл. 1 приведены средние значения локальных магнитных моментов на атомах углерода в пластине графена без разделения эффектов электронного допирования молекулой и подложкой. Для понимания природы магнетизма графена, на наш взгляд, важен анализ $2p_z$ -орбиталей на атомах углерода в рассматриваемых интерфейсах. Рассчитанные нами ранее парциальные DOS для разных интерфейсов свидетельствуют об их разной спиновой поляризации, особенности которой обсуждались выше. Особый интерес представляет природа магнетизма бездефектного графенового слоя в составе систем $MnF_2/SLG/MnO_x(111)$, как возможной основы приложений в молекулярных магнитах и устройствах спинтроники. В частности, для интерфейса в конфигурации Е полный магнитный момент графенового листа составил $-0,019 \mu_B$ на суперячейку. Ориентация локальных магнитных моментов на атомах углерода, совпадающая с направлением локальных ММ на атомах приповерхностного слоя марганца, возможно происходит аналогично механизму суперобменного взаимодействия, характерному для большинства ферромагнитных диэлектриков. Магнетизм бездефектного графена в системах $MnF_2/SLG/MnO_x(111)$, на наш взгляд, оказывается удивительным явлением и заслуживает более детального теоретического и экспериментального изучения его природы.

Список цитируемой литературы

1. Wang, Zh. et al. //Physical Review Letters, 2015.V. 114. P. 016603(5).
2. Ilyasov V. V. et al. //Diamond & Related Materials, 2017. V. 74. P. 31-40.
3. Ilyasov V.V. et al. //Appl. Sur. Sci., 2017. V. 419. P. 924-932.
4. Sevincli Y. et al. //Physical Review B, 2008. V. 77. P. 195434(7).
5. Hallal F. et al. //arXiv: 1610.09554v1 [cond-mat.mtrl-sci] 29 Oct 2016.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$

**В.В. Илясов, О.М. Холодова, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова,
Т.П. Жданова, И.П. Грицай**

*Донской государственный технический университет,
Россия, Ростов-на-Дону, 344000, пл. Гагарина, 1,
e-mail: viily@mail.ru*

В рамках теории функционала плотности выполнено моделирование электронной структуры графена (SLG), допированного молекулой MnF_2 . Функционализированный графен типа MnF_2/SLG помещен на полярную поверхность (111) монооксида марганца, ограниченного кислородом (с переменным числом вакансий) или марганцем в интерфейсе $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$. Обнаружены эффекты влияния адсорбции графена на электронный спектр в гетероструктуре $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ в ее разных реконструкциях.

ELECTRONIC STRUCTURE OF SYSTEM $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$

**V.V. Ilyasov, O.M. Holodova, I.V. Ershov, I.G. Popova, N.V. Prutsakova,
T.P. Zhdanova, I.P. Gritsay**

*Don State Technical University,
Sq. Gagarina, 1, Rostov on Don, 344000, Russia,
e-mail: viily@mail.ru*

Simulation of electron structure of the graphene (SLG) doped by the MnF_2 molecule was performed based on the density functional theory. Functionalized graphene of the MnF_2/SLG type is placed on the polar surface (111) of manganese monoxide, terminated by oxygen (with variable number of vacancies) or manganese in the $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}$ (111) interface. The effects of graphene adsorption on electronic spectrum in heterostructure of $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}$ (111) were found for its different reconstructions.

Допирование графена (SLG) различными молекулами является эффективным инструментом в моделировании его свойств и перспективным направлением создания устройств спинтроники [1-3]. В последнее десятилетие выполнено моделирование из первых принципов и синтезированы графеновые материалы с ненулевой запрещенной зоной. Однако, вопросы модулирования запрещенной полосы в системах $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ ранее не рассматривались. В данной работе графен, функционализированный молекулой MnF_2 , адсорбирован на полярной поверхности $\text{MnO}(111)$. С использованием теории функционала плотности (DFT) изучена электронная структура систем $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$. Теоретическая модель изучаемой системы $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ построена по схеме трехпериодической пластины. Мы использовали суперячейку из 61 атома, ограниченную монослоем атомов кислорода (с переменным числом вакансий) или марганцем. Суперячейка содержит элементарные ячейки (2x2) MnO в плоскости (111). Соседние слои MnO имеют противоположное направление спиновых магнитных моментов, что соответствует структуре антиферромагнетика. Данный тип атомной укладки соответствует конфигурации А, в которой, как мы полагаем, действие локальных магнитных моментов на атомах приповерхностного слоя Mn экранируется атомами кислорода интерфейсного слоя. В конфигурациях В, С и D мы удаляли по одному атому кислорода с целью усилить сверхобменное взаимодействие атомов углерода и марганца, а в конфигурации Е рассмотрели систему с подложкой, ограниченной марганцем. Присутствие адсорбированной молекулы MnF_2 , на наш взгляд, должно усилить спин-орбитальное взаимодействие. Графен центрирован на атоме кислорода подложки, что соответствует минимальной энергии по сравнению с другими положениями. Рассмотренные конфигурации системы $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ представлены на рис. 1. Вакуумная щель выбиралась шириной 12 Å, что позволило исключить какое-либо взаимодействие между трансляциями пластины в направлении [111]. Здесь выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала

электронной плотности (DFT) с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [4]. Для обменно-корреляционной энергии были использованы функционалы в форме PBE в рамках приближения (GGA) [5,6]. Для плоских волн, использованных в разложении псевдоволновых функций, энергия обрезания составляла 952 эВ. При расчете всех поверхностей была использована схема генерации k-точек по методу Монкхорста-Пака с плоской сеткой размерностью 9x9x1. Была достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже 10^{-6} Рид/яч.

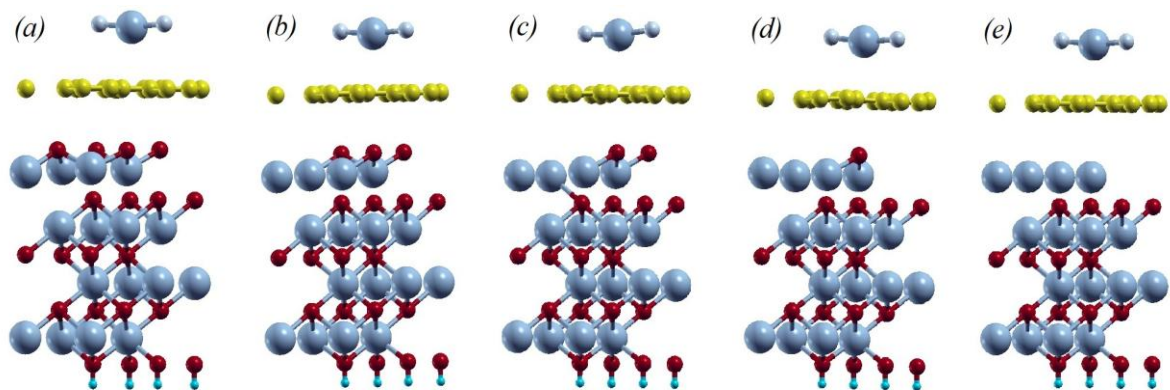


Рис. 1. Модели ориентации атомов углерода относительно атомов подложки, ограниченной кислородом: (a) стехиометрической модели - А, (b) без одного атома кислорода в интерфейсе - В, (c) без 2-х атомов О в интерфейсе - С, (d) без трех атомов О в интерфейсе - D; и (e) ограниченной марганцем - Е. Сверху адсорбированная молекула MnF_2 на поверхности графена. Атомы углерода (желтый), кислорода (красный), марганца (голубой), водорода (бирюзовый), фтора (светло-голубой)

Наибольший интерес представляет изменение дистанции между атомами углерода и марганца, как подповерхностного слоя, так и молекулы MnF_2 . Данная дистанция в конфигурации А составляет $d_{C-Mn} = 3,77$ Å. В конфигурациях В, С и D атомы С и Mn удаляются в среднем на 2,3 %, а в конфигурации Е сближаются на 3,7%. Нарушения локальной атомной структуры должны проявиться в электронном энергетическом спектре графена и поверхностных атомов кислорода и марганца. Рассчитана зонная структура для пяти различных конфигураций системы $MnF_2/SLG/MnO(111)$ после релаксации. На рис. 2b представлена зонная структура конфигурации с одной кислородной вакансией на поверхности (111) в сопоставлении со стехиометрической моделью интерфейса (см. Рис. 2a). Как можно видеть из Рис. 2a, зонная структура функционализированного графена в системе $MnF_2/SLG/MnO(111)$ существенно модифицируется относительно электронной структуры функционализированного графена MnF_2/SLG без подложки (Рис. 2a). Следует отметить, что ограниченная кислородом подложка в конфигурации А индуцирует открытие энергетической щели между связывающей и антисвязывающей зонами графена шириной 16 мэВ. Данный факт свидетельствует об обменном расщеплении запрещенной зоны [7]. Кроме того, данные зоны для спина вверх и спина вниз смещены по энергии вверх относительно уровня Ферми на величину 1,10 эВ, что свидетельствует о сильном электронном допировании графена [7]. Согласно [8], сдвиг уровня Ферми относительно вершины конуса Дирака обусловлен переносом заряда в интерфейсе и контролируется каналом работы выхода подложки. Отмеченное явление связано с различием работ выхода адсорбированного графена и поверхности монооксида $MnO(111)$. Изучено влияние нестехиометрии интерфейса на величину работы выхода функционализированного графена и поверхности интерфейса. Результаты расчетов работы выхода представлены в табл. 1. Из анализа табл. 1 следует, что для функционализированного графена в конфигурации А величина сдвига уровня Ферми вниз достигает максимального значения 1,10 эВ. Данный случай соответствует разности работ выхода поверхности $MnO(111)$ и адсорбированного графена без подложки величиной 2,39 эВ. Исходя из общих физических представлений, можно ожидать перенос

заряда от функционализованного графена к подложке. Подобный процесс принято называть *p*-допированием графена.

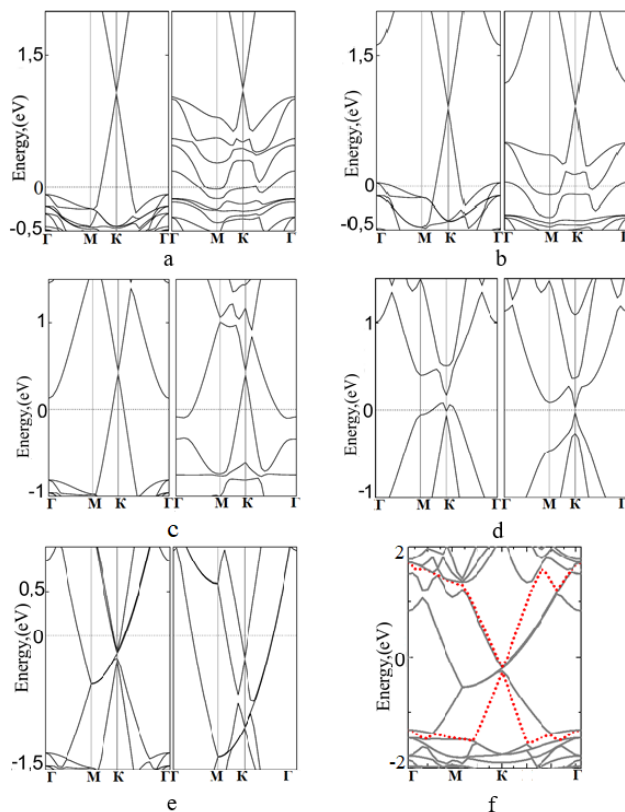


Рис. 2. DFT расчет зонной структуры систем $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ для конфигураций, моделирующих степень покрытия интерфейса кислородом: $\Theta = 1$ MC (a), $\Theta = 0.75$ MC (b), $\Theta = 0.5$ MC (c), $\Theta = 0.25$ MC (d) и (e,f) ограниченный марганцем ($\Theta = 0$ MC) для обоих спинов. Уровень Ферми соответствует нулевому значению энергии

Таблица 1. Ширина запрещенной полосы E_g , работа выхода графена W_G и подложки W_S , сдвиг уровня Ферми ΔE_F на атомах интерфейса для разных конфигураций в системе $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$

Конфигурация	E_g , meV		W_G	W_S	ΔE_F , eV	
	Spin-up	Spin-down			eV	
A	14	20	5,33; 4,50[9], 4,58 [8]	7,72[9], 8,9 [8]	1,07; 1,01[9], 1,1 [26]	1,14; 1,29[9],1,3 [26]
B	20; 10[9]	20; 10[9]	4,67; 4,69[9]	6,17; 6,00 [9]	0,89; 0,95[9]	0,91; 0,93[9]
C	33; 60[9]	45; 65[9]	4,49; 4,55[9]	5,68; 5,73[9]	0,41; 0,90[9]	0,42; 0,88[9]
D	57	54	4,46	4,7	-0,04	0
E	120	25	4,25	4,7	-0,23	-0,26

Возникновение кислородной вакансии в интерфейсе (конфигурация B) сопровождается сдвигом вершины конуса Дирака относительно уровня Ферми на величину 0,9 эВ. Данная оценка согласуется с известными результатами [9]. Линейная дисперсия π -электронов содержит малую щель запрещенных энергий 20 мэВ в точке Дирака, обусловленную обменным расщеплением.

Представленную на рис. 2b зонную структуру графена в системе $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}_x(111)$ можно интерпретировать как сдвиг уровня Ферми вниз относительно вершины конуса Дирака в графене без подложки. Величина разности работ выхода поверхности $\text{MnO}_{0,75}(111)$ и функционализированного графена без подложки составляет 1,5 эВ, т.е. следовало бы ожидать перенос заряда от функционализированного графена к подложке. Наличие двух кислородных вакансий в интерфейсе (конфигурация C) приводит к сдвигу вершины конуса Дирака относительно уровня Ферми на величину 0,41 эВ. Следует отметить, что данная величина сдвига оказывается в два раза меньше, чем для чистого графена, адсорбированного на аналогичной подложке [9]. В точке Дирака дисперсия π -электронов содержит малую щель запрещенных энергий 0,33 эВ и 0,45 эВ для электронных подсистем со спином вверх и вниз соответственно. Функционализированный графен в конфигурации C имеет зонную структуру полупроводника *p*-типа, свойственную мотовским изоляторам. При понижении стехиометрии до трех кислородных вакансий в интерфейсе (конфигурация D) наблюдается сдвиг конуса Дирака относительно уровня Ферми на величину -0,04 эВ для электронной подсистемы со спином вверх. Для электронной подсистемы со спином вниз сдвиг конуса Дирака отсутствует. В точке Дирака дисперсия π -электронов содержит щель запрещенных энергий 55 мэВ для обоих спинов. В направлении точки симметрии K зоны Бриллюэна функционализированный графен имеет дополнительное обменное расщепление запрещенной зоны в интервале энергий (0÷0,16) эВ, что проиллюстрировано на рис. 2d. Данное явление имеет место для электронной подсистемы со спином вверх и обусловлено, на наш взгляд, сильной гибридизацией $\text{C}2p$ -, $\text{O}2p$ - и $\text{Mn}3d$ -орбиталей. Величина разности работ выхода поверхности $\text{MnO}_{0,25}(111)$ и функционализированного графена без подложки равна 0,24 эВ. Электронные подсистемы функционализированного графена в конфигурации D имеют зонную структуру полупроводника *n*-типа для спина вверх и прямозонную структуру для спина вниз. При совмещении функционализированного графена и ограниченной марганцем полярной поверхности $\text{MnO}(111)$ (конфигурация E) наблюдается сильная гибридизация $\text{C}2p$ -, $\text{O}2p$ - и $\text{Mn}3d$ -орбиталей (см. рис. 3e). Сдвиг конуса Дирака относительно уровня Ферми составил величину $\Delta E_F = -0,24$ эВ для обоих спинов. В точке Дирака дисперсия π -электронов содержит щель запрещенных энергий 120 мэВ и 25 мэВ для электронных подсистем со спином вверх и вниз соответственно. Для электронной подсистемы функционализированного графена со спином вверх в конфигурации E имеет место большое обменное расщепление запрещенной зоны (120 мэВ, Рис. 3f). Аналогичное обменное расщепление (116 мэВ) для электронной подсистемы графена со спином вверх имело место в интерфейсе $\text{SLG}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [10]. Величина разности работ выхода поверхности $\text{MnO}(111)$ и функционализированного графена без подложки составила 0,45 эВ. Функционализированный графен в конфигурации E имеют зонную структуру полупроводника *n*-типа для обоих спинов. При подобном рассмотрении изменялось экранирование кислородом приповерхностного слоя атомов марганца с высоким локальным магнитным моментом (-4,7 μ_B). Следует отметить, что дистанция между графеном и магнитным слоем марганца составляла в среднем 3,7 Å, что на 37 % больше, чем, например, в интерфейсе $\text{SLG}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [10]. Отмеченное выше позволяет предположить, что эффект близости магнитного изолятора в системе $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ будет проявляться в меньшей степени.

Список цитируемой литературы

1. Wehling T.O. et al. //Nano Lett., 2008. V. 8. P. 173-177.
2. Dou Shuo et al. //Chem. Commun., 2014. V. 50. P. 10672-10675.
3. Xu Chengyong et al. //J. Phys. Chem. C, 2015. V.119. P. 17271-17277.
4. Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter., 2009. V. 21. P. 395502(39).
5. Perdew J. P. et al. //Phys. Rev. Lett., 1996. V. 77. P. 18-3865-3868 .
6. Perdew J. et al. //Phys. Rev. Lett., 2008. V. 100. P. 136406 - 136409.
7. Mendes J. B. S. et al. //Physical Review Letters, 2015. V. 115. P. 226601.
8. Ilyasov V.V. et al. //Appl. Sur. Sci., 2017. V. 419. P. 924-932
9. Shayeganfar Farzaneh. //J. Phys. Chem. C, 2015. V. 119. P. 12681-12689.
10. Hallal F. et al. arXiv: 1610.09554v1 [cond-mat.mtrl-sci] 29 Oct 2016.

ХАРАКТЕР МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ СОЕДИНЕНИЯ ErNi_5 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ НИКЕЛЯ АТОМАМИ МЕДИ ИЛИ КОБАЛЬТА

Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹, А.Г. Кучин¹, М. Vasundhara³

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, Россия

³CSIR National Institute for Interdisciplinary Science and Technology,

Trivandrum 695019, Kerala, India

e-mail: knyazev@imp.uran.ru

Исследована электронная структура и оптические свойства двух интерметаллических систем $\text{ErNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$) и $\text{ErNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Определены особенности трансформации данных характеристик в процессе замещения никеля атомами меди или кобальта. Выполнены спин-поляризованные расчеты плотности электронных состояний в приближении локальной спиновой плотности с поправкой на сильные межэлектронные взаимодействия в $4f$ -оболочке редкоземельного иона (метод LSDA+ U). На базе результатов расчета для каждого соединения интерпретированы частотные зависимости спектров оптической проводимости в области межзонного поглощения. Определены особенности изменения электронной структуры и межзонной проводимости в зависимости от типа примеси.

CHARACTER OF MODIFICATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL SPECTRA OF ErNi_5 COMPOUND UNDER SUBSTITUTION Cu OR Co FOR Ni ATOMS

Yu.V. Knyazev¹, A.V. Lukoyanov^{1,2}, Yu.I. Kuz'min¹, A.G. Kuchin¹, M. Vasundhara³

¹Institute of Metal Physics, Ural Division of RAS, 620990, Ekaterinburg, Russia

²Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg, Russia

³CSIR National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, Trivandrum 695019, Kerala, India

e-mail: knyazev@imp.uran.ru

The electronic structure and optical properties of two intermetallic isostructural systems $\text{ErNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$) and $\text{ErNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) were investigated. It was found that the substitution of copper or cobalt for nickel leads to essential local changes in the density of electronic states and in the optical conductivity spectra. The electronic structure of these compounds were calculated within the LSDA+ U method (local spin density approximation with Hubbard U -correction). Based on the calculated electronic structure results, the theoretical optical conductivities were calculated and used to interpretation of experimental curves in the interband absorption range. Both the optical spectroscopic measurements and the theoretical calculations demonstrate the presence of absorption maxima associated with the Cu(Co) $3d \rightarrow$ Ni $3d$ electron transitions and increasing with the growth of the admixture content.

Интерметаллические соединения РЗМ с никелем, образующие семейство RNi_5 , отличаются разнообразием магнитных и электронных свойств, ряд которых интересен с точки зрения их практического применения. Многочисленные исследования показали, что эти свойства существенно изменяются при замещении никеля атомами других d - или p -металлов. Основные причины такого изменения обусловлены модификацией параметров электронной структуры, обменного взаимодействия и кристаллического поля. В частности, легирование является основным фактором, влияющим на магнетокалорический и магнеторезистивный эффекты, а также на способность соединений RNi_5 к абсорбции атомарного водорода. Рост числа атомов замещения приводит к аномалиям в поведении структурных и электронных характеристик, магнитного момента, магнитной восприимчивости, температуры Кюри. В процессе изменения количества примеси обнаружена прямая корреляция между трансформацией зонной структуры и электронными свойствами таких интерметаллидов [1,2].

В настоящей работе проведено исследование электронной структуры и спектральных свойств соединений $\text{ErNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$) и $\text{ErNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Данные сплавы обладают гексагональной структурой типа CaCu_5 ($P6/mmm$). В элементарной ячейке атомы Er занимают позицию $1a(0,0,0)$, тогда как атомы Ni локализованы в двух неэквивалентных по симметрии позициях: $2c(1/3,2/3,0)$ и $3g(1/2,0,1/2)$. Самосогласованные расчеты выполнены в приближении локальной электронной плотности с учетом сильных взаимодействий между $4f$ -электронами (LSDA+ U) [3]. Величины параметров прямого кулоновского и обменного взаимодействий для $4f$ -оболочки Er составили $U = 6.5$ эВ и $J = 0.7$ эВ. Расчеты выполнены в пакете программ TB-LMTO-ASA [4]. В орбитальный базис были включены MT-орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниям Er, а также $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояниям Ni. В расчете моделировалось коллинеарное ферромагнитное упорядочение в соответствии с экспериментальными данными, спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось. Полученные значения магнитных моментов на ионах Er во всех соединениях близки к $3.0 \mu_B$, на ионах Ni – менее $0.2 \mu_B$.

Полные плотности электронных состояний $N(E)$ соединений $\text{ErNi}_{5-x}\text{Cu}(\text{Co})_x$ для двух направлений спина представлены на рис. 1. Здесь же показано распределение парциальных плотностей для $4f$ -электронов Er, а также $3d$ -электронов Ni, Cu и Co. Интенсивные пики в \downarrow -системе зон, расположенные при $5.5 - 6.5$ эВ ниже и при $0.7 - 1.1$ эВ выше уровня Ферми E_F , связаны с $4f$ -электронами атомов Er. Подобные максимумы в $4f\uparrow$ -системе зон локализованы при $2.2 - 3.4$ эВ. Структура $N(E)$, связанная с $3d$ -зоной Ni в соединениях $\text{ErNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, по форме почти идентична для \uparrow - и \downarrow -систем. С ростом содержания Cu происходит существенное перераспределение $N(E)$ в интервале $\sim (3 - 5)$ эВ ниже E_F . Формируется новая структура из группы максимумов, связанных с $3d$ -зоной Cu. Интенсивность и ширина данной структуры существенно зависят от концентрации атомов меди. В соединениях $\text{ErNi}_{5-x}\text{Co}_x$ при увеличении содержания кобальта в сплавах зависимость $N_{\downarrow}(E)$ остается почти без изменений, тогда как форма $N_{\uparrow}(E)$ существенно трансформируется. При этом глубокий минимум, наблюдаемый в $N_{\uparrow}(E)$ соединений ErNi_5 и ErNi_4Co вблизи ~ 2 эВ, постепенно с ростом x становится менее выразительным и смещается в сторону уровня Ферми. Анализ парциальных составляющих в полную плотность состояний показывает, что $3d$ -зоны Co, в отличие от соответствующих зон Cu, вносят вклад во всей области значений $N(E)$ ниже уровня Ферми. Кроме того,

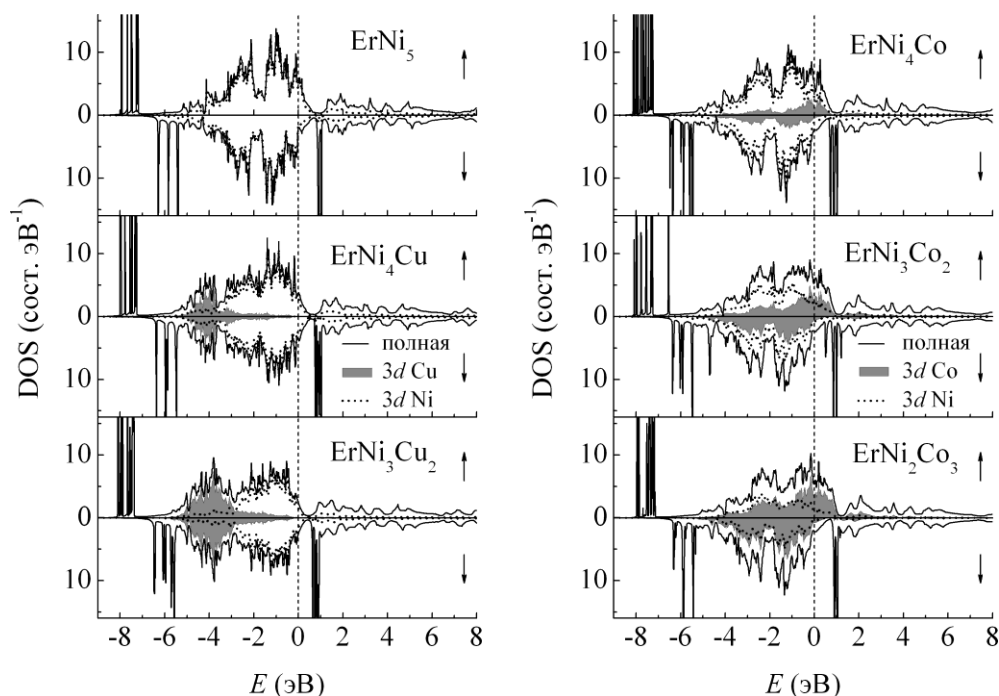


Рис. 1. Полные и парциальные плотности электронных состояний соединений $\text{ErNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$) и $\text{ErNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

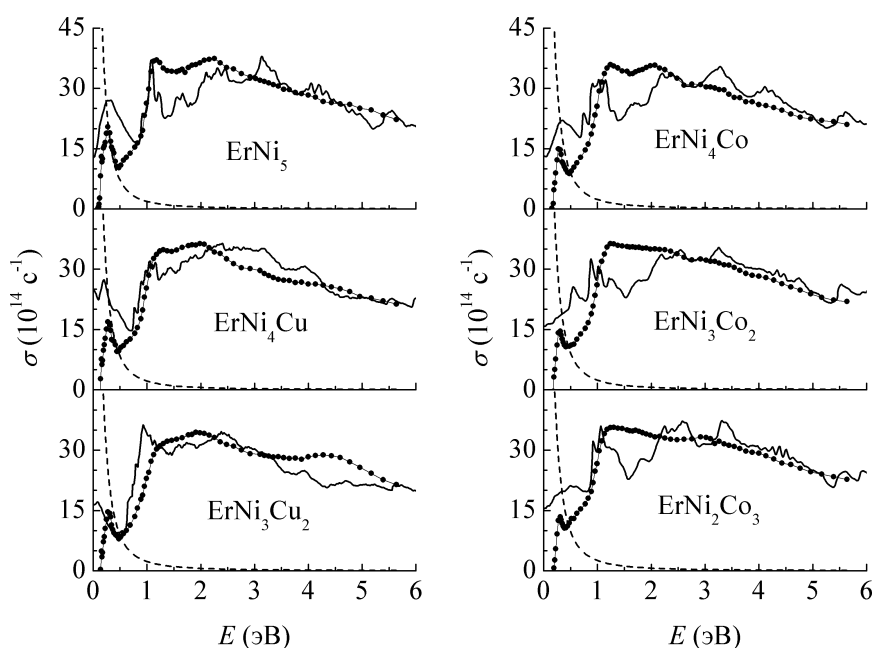


Рис. 2. Спектры межзонной оптической проводимости соединений $\text{ErNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$) и $\text{ErNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Кружки – эксперимент, сплошная кривая – расчет в произвольных единицах, штриховая линия – друдевский вклад.

интенсивность максимумов, связанных с $3d$ -состояниями кобальтовой подрешетки, существенно возрастает с повышением концентрации атомов данного элемента.

Представленные на рис. 1 зависимости $N(E)$, рассчитанные для изучаемых соединений, использовались для интерпретации оптических данных в области квантового поглощения света. Межзонный вклад в оптическую проводимость $\sigma(E)$ получен вычитанием друдевского вклада из экспериментальной кривой. Теоретическая межзонная проводимость рассчитывалась по методу [5] и выражается интегральной функцией на основе свертки полных $N(E)$ выше и ниже E_F при условии равной вероятности прямых и не прямых электронных переходов. Результат таких расчетов в качественном виде представлен на рис. 2 совместно с экспериментом.

Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей $\sigma(E)$ показывает, что для всех сплавов расчетные кривые качественно воспроизводят основные особенности опытных спектров, а также такие параметры, как интервал интенсивного поглощения, его низкоэнергетический порог и плавный спад при энергиях выше 4 эВ. Характер трансформации рассчитанных спектров $\sigma(E)$ с ростом числа атомов замещения в целом соответствует тенденции, наблюдаемой в эксперименте. Установлена природа энергетических зон, определяющих оптическое поглощение в исследуемом интервале энергий световых квантов. Из спектральных данных в инфракрасной области, где межзонное поглощение практически отсутствует, для всех сплавов определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-00256.

Список цитируемой литературы

1. Kuchin A.G., Ermolenko A.S., Kulikov Yu.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 303. P. 119.
2. Князев Ю.В., Лукоянов А.В., Кузьмин Ю.И., Кучин А.Г. // ФТТ 2015. V. 57. P. 853.
3. Anisimov V.I., Aryasentiaawan F., Lichtenstein A.I. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 767.
4. Andersen O.K., Jepsen O. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2571.
5. Knyazev Yu.V., Lukoyanov A.V., Kuz'min Yu.I., Kuchin A.G., Nekrasov I.A. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 094410.

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ РЕАЛИЗАЦИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОПОЛНИТЕЛЯ ОТ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НАНОКОМПОЗИТОВ

П.Г. Ризванова¹, Г.М. Магомедов¹, Г.В. Козлов²

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный педагогический университет»,
367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 57
E-mail: gasan_mag@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Показано, что эффективность реализации исходных свойств дисперсного нанонаполнителя определяется жесткостью полимерной матрицы нанокompозита. Повышение модуля упругости указанной матрицы определяет увеличение эффективности реализации упругих свойств глобулярного нанокompозита. Модуль упругости агрегатов нанонаполнителя является линейной функцией уровня межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель.

Ключевые слова: нанокompозит, глобулярный нанокompозит, эффективность реализации, модуль упругости, межфазная адгезия, агрегация.

THE DEPENDENCE OF REALIZATION DEGREE OF ELASTIC PROPERTIES OF NANOFILLER ON CHARACTERISTICS OF POLYMER MATRIX OF NANOCOMPOSITES

P.G. Rizvanova¹, G.M. Magomedov¹, G.V. Kozlov²

¹Dagestan State Pedagogical University,
57 M. Yaragsky st., 367003 – Makhachkala, Republic Dagestan, Russian Federation
E-mail: gasan_mag@mail.ru

²Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University,
173 Chernyshevski st., 360004 – Nal'chik, Kabardino-Balkarian Republic, Russian Federation
E-mail: i_dolbin@mail.ru

It has been shown that realization efficiency of initial properties of particulate nanofiller is defined by stiffness of polymer matrix of nanocomposite. Enhancement of elastic modulus of the indicated matrix defines increasing of realization efficiency of elastic properties of globular nanocarbon. The elastic modulus of nanofiller aggregates is a linear function of level of interfacial adhesion polymer matrix nanofiller.

Key words: nanocomposite, globular nanocarbon, realization efficiency, elastic modulus, interfacial adhesion, aggregation.

Авторы [1] предложили использовать для определения модуля упругости E_n полимерных нанокompозитов модифицированное правило смесей, которое в первоначальном варианте дает верхнее предельное значение модуля упругости композитов:

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + bE_{nan}\varphi_n, \quad (1)$$

где E_m и E_{nan} – модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, $b > 1$ – коэффициент, отражающий степень реализации упругих свойств нанонаполнителя в полимерном нанокompозите.

По существу, параметр bE_{nan} представляет собой эффективный модуль упругости нанонаполнителя или, точнее, агрегатов частиц нанонаполнителя $E_{agr}^{эф}$. Величину $E_{agr}^{эф}$ можно выразить следующим образом [2]:

$$E_{agr}^{эф} = 20,5E_{agr}b_\alpha, \quad (2)$$

где E_{aep} – модуль упругости собственно агрегатов частиц нанонаполнителя, b_α - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в нанокompозите.

Уравнение (2) демонстрирует, что модуль E_{aep}^{ϕ} , в значительной степени определяющий модуль упругости нанокompозитов согласно уравнению (1), зависит от условий передачи механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель, которые определяются величиной параметра b_α . Этот постулат предполагает зависимость E_{aep}^{ϕ} от характеристик полимерной матрицы нанокompозита, через которую также реализуется перенос механического напряжения аналогично межфазной границе. Исходя из сказанного выше, целью настоящего сообщения является исследование влияния характеристик полимерной матрицы на степень реализации упругих свойств дисперсного нанонаполнителя.

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01 030 и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15813-020. Этот выбор обусловлен большим различием модулей упругости ПП и ПЭНП (980 и 133 МПа, соответственно). В качестве нанонаполнителя применялся глобулярный углерод (ГНУ), имеющий диаметр исходных частиц 5-6 нм и содержание 0,5-2,0 масс. %.

Нанокompозиты ПП/ГНУ и ПЭНП/ГНУ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex 25/42 при температуре 463 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 15 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением.

Испытания на одноосное растяжение выполнены согласно ГОСТ 112 62-80 на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Оценка коэффициента b выполнена согласно уравнению (1), где величина модуля упругости ГНУ $E_{ГНУ}$ принята равной 30 ГПа [2], а объемное содержание нанонаполнителя рассчитано согласно хорошо известной формуле [2]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, оцениваемая для наночастиц следующим образом [2]:

$$\rho_n = 188(D_c)^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (4)$$

где D_c – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм.

Оценка коэффициента b показала, что его величина изменяется в пределах 0,386-0,190 для нанокompозитов ПП/ГНУ и 0,047-0,026 для ПЭНП/ГНУ, снижаясь по мере роста φ_n . Отметим, что отношение коэффициентов для ПП и ПЭНП примерно постоянно и равно 7,52, что очень близко к отношению модулей упругости ПП и ПЭНП, равному 7,37. В этом случае коэффициент 20,5 в уравнении (2) можно определить как $20,9E_m$, если величина E_m дается в ГПа, а само уравнение (2) – переписать следующим образом:

$$b = \frac{20,9E_m b_\alpha E_{aep}}{E_{ГНУ}}, \quad (5)$$

где E_m и $E_{ГНУ}$ – константы, а параметры b_α и E_{aep} определяются уровнем агрегации нанонаполнителя.

На рисунке приведены зависимости коэффициента b , т.е. степени реализации упругих свойств нанонаполнителя, от φ_n для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, величина b существенно выше для нанокompозитов ПП/ГНУ, но нормировка b для ПЭНП/ГНУ на отношение E_m для ПП и ПЭНП делает значения b практически одинаковыми, что указывает на роль модуля упругости матричного полимера в переносе приложенного напряжения. Отметим также, что повышение модуля упругости нанонаполнителя снижает величину коэффициента b .

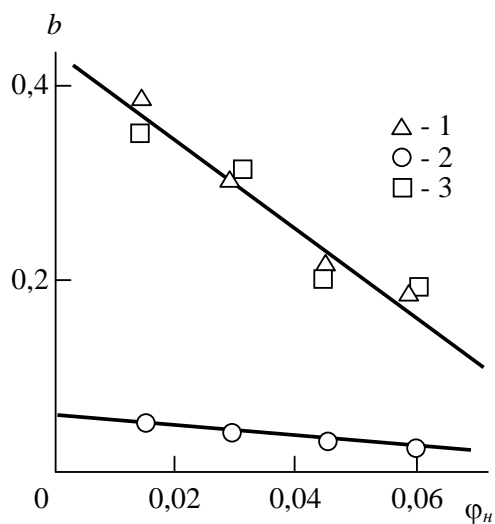


Рис. 1. Зависимость коэффициента b от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПЭНП/ГНУ (2). 3 – зависимость нормализованного коэффициента b от ϕ_n для ПЭНП/ГНУ.

Список цитируемой литературы

1. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И. и др. //Высокомолек. соед. 2011. А 53. С. 6.
2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. //Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В СПЛАВАХ Cu-Al И Ti-6Al-4V

О.Б.Перевалова¹, Е.В.Коновалова², Н.А.Конева³

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
г. Томск, Россия*

²*Сургутский государственный университет», Сургут, Россия*

³*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2
e-mail: perevalova52@mail.ru*

Установлено, легирование алюминием меди приводит к увеличению параметра ГЦК-кристаллической решетки и полных среднеквадратичных смещений атомов. Легирование алюминием и ванадием титана сопровождается уменьшением параметров a и c ГПУ-кристаллической решетки α -Ti. Данный эффект обусловлен размерным фактором радиусов элементов сплава. В образцах сплава Ti-6Al-4V после обработки электронным пучком наблюдается как увеличение параметра кристаллической решетки по сравнению с α -Ti в состоянии до обработки, так и его уменьшение. Показано, что наблюдаемое изменение параметра кристаллической решетки обусловлено перераспределением концентрации алюминия и кремния в поверхностных слоях образцов. Между среднеквадратичным смещением атомов и параметрами решетки в α -Ti и сплаве Ti-6Al-4V наблюдается прямо-пропорциональная зависимость.

INFLUENCE OF THE ALUMINUM CONCENTRATION ON THE CRYSTAL LATTICE PARAMETERS AND MEAN SQUARE DISPLACEMENT OF ATOMS IN THE Cu-AL ALLOYS AND Ti-6Al-4V

О.В.Perevalova^a, Е.В.Konovalova^b, N.A.Koneva^c

^a*Institute of the Physics of Strength and Material Science, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634021, Russia*

^b*Surgut State University, Surgut, 628499, Russia*

^c*Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634003 Russia*

e-mail: perevalova52@mail.ru

It has been established that aluminum doping with copper leads to an increase in the fcc crystal lattice parameter and the total mean square displacements of the atoms. Doping with aluminum and vanadium of titanium accompanies the reduction of the parameters a and c of the HCP-crystal lattice α -Ti. This effect is due to the dimensional element of the radii of the alloy elements. In samples of Ti-6Al-4V alloy after treatment with an electron beam, both an increase in the crystal lattice parameter in comparison with α -Ti in the state before the treatment, and its decrease. It is shown that the observed change in the level of the crystal lattice is due to a redistribution of the concentration of aluminum and silicon in the surface layers of the samples. Ti-6Al-4V is directly proportional to the dependence.

Известно [1], что изменение параметра кристаллической решетки в сплаве при легировании зависит от размерного фактора $\delta R = |R_A - R_B| / R_A$, R_A и R_B – атомные радиусы растворителя и растворенного элемента соответственно: чем больше размерный фактор δR , тем больше изменение параметра кристаллической решетки. Как правило, увеличение параметра кристаллической решетки сплава происходит в том случае, если атомный радиус растворенного элемента больше атомного радиуса растворителя [2]. Однако, например, в твердых растворах на основе никеля обнаружено [2], что изменение параметра решетки никеля при его легировании определяется несколькими факторами: размерным эффектом, электронным взаимодействием атомов легирующего и основного элементов, а также направлением магнитного момента атомов легирующего элемента относительно направления магнитного

момента атомов никеля. Среднеквадратичное смещение атомов в кристаллической решетке сплавов возрастает при увеличении концентрации легирующих элементов в твердых растворах как внедрения так и замещения [3,4]. Накануне фазовых переходов, например, порядок-беспорядок или мартенситного превращения, в кристаллической решетке сплавов возрастает среднеквадратичное смещение атомов [5,6], после фазового перехода – уменьшается. Анализ таких параметров твердого раствора как параметр кристаллической решетки сплава и среднеквадратичное смещение атомов является весьма полезным для предсказания возможных фазовых переходов при различных видах обработки сплавов.

В настоящей работе поставлена задача провести сравнительное исследование зависимости между параметром кристаллической решетки и среднеквадратичным смещением атомов в твердых растворах Cu-Al, в которых атомный радиус растворенного алюминия (143 пм) больше атомного радиуса растворителя меди (128 пм) и в твердых растворах на основе Ti, а именно, технического титана и сплава Ti-6Al-4V, в котором атомный радиус одного растворенного элемента (алюминия) меньше атомного радиуса растворителя титана (147 пм), а атомный радиус другого растворенного элемента (ванадия), равный 171 пм, больше атомного радиуса растворителя. А также выявить зависимость между параметром решетки и среднеквадратичным смещением в чистом иодированном титане, техническом титане и сплаве Ti-6Al-4V до и после обработки низкоэнергетическим импульсным электронным пучком поверхности этих сплавов.

Сплавы Cu-Al подвергались прокатке и последующему отжигу. Сплавы на основе титана, технический титан и сплав Ti-6Al-4V перед обработкой электронным пучком подвергались отжигу. Обработка импульсным низкоэнергетическим высокоточным электронным пучком проводилась на установке «SOLO» [7] с одной стороны образца тремя импульсами с длительностью 50 мкс и частотой следования импульсов 0.3 с^{-1} . Плотность энергии пучка составляла $W=12-25 \text{ Дж/см}^2$. Обработка происходила в атмосфере инертного газа аргона при остаточном давлении 0,02 Па.

Исследования проводились методами рентгеновской дифрактометрии на аппарате Дрон-7. Определялся параметр кристаллической решетки и полные среднеквадратичные смещения [3]. Для оценки смещений использовалась формула для простой кубической решетки, в которой на элементарную ячейку приходится один атом. Поскольку методом рентгеновской дифрактометрии смещение оценивается по изменению интенсивности пиков разных порядков одного отражения, то вклад в это изменение зависит от числа атомов на ячейку. Поэтому для оценки смещения одного атома значение корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения делилось на число атомов в элементарной ячейке, в сплавах Cu-Al с ГЦК структурой – на 4, в сплавах на основе титана с ГПУ структурой – на 2. В сплавах Cu-Al смещение определялось для направления 111, в сплавах на основе титана – для направления 002. В твердых растворах, содержащих атомы разного сорта, смещения атомов из узлов идеальной кристаллической решетки обусловлены тепловыми колебаниями, называемыми динамическими смещениями, и статическими смещениями, обусловленными разницей атомных радиусов элементов [3]. Изменение среднеквадратичного смещения атомов в сплавах при разной концентрации легирующего элемента и при одинаковой температуре рентгеновской съемки обусловлено изменением статической составляющей.

Локальная концентрация элементов в сплавах определялась методом энергодисперсионного анализа как в сканирующем так и в просвечивающем электронных микроскопах.

На рис.1 представлены прямо-пропорциональные зависимости параметра кристаллической решетки (рис.1а) и корня квадратного из среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ (рис.1 б) от атомной концентрации алюминия. Оба параметра твердого раствора увеличиваются с ростом концентрации алюминия. Таким образом, выполняется правило увеличения параметра решетки металла растворителя при легировании элементом, атомный радиус которого больше атомного радиуса растворителя. Между параметром кристаллической решетки a и смещением $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ атомов наблюдается прямо-пропорциональная зависимость (рис.1в), что обусловлено зависимостями $a - C_{Al}$ и $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}} - C_{Al}$.

В иодированном титане и отожженном техническом титане также наблюдается прямо-пропорциональная зависимость между параметрами кристаллической решетки $\alpha\text{-Ti}$ и

смещением атомов, $c - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис.2а) и $a - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис.2б). В этом случае увеличение параметров решетки и смещения атомов определяется как содержанием элементов замещения так и внедрения в общем количестве до 1.2 вес.% по сравнению с чистым йодированным титаном. Хотя отжижки технического титана проводились в вакууме, различие параметров

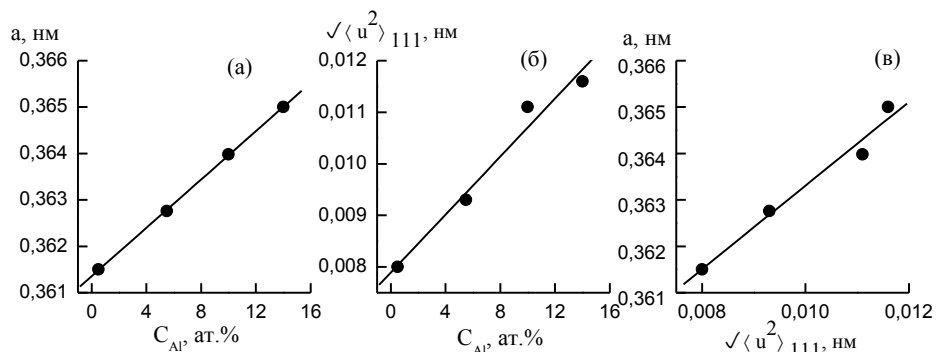


Рис.1. Зависимости параметра кристаллической решетки a (а) и корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ от концентрации атомов алюминия (б) и параметра решетки a от полного среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ (в)

решетки в разных образцах обусловлено разным содержанием кислорода, проникающим в металл из камеры.

Аналогичная зависимость между параметрами решетки α -Ti и смещением атомов наблюдается для сплава Ti-6Al-4V (рис.2 д,е). Из сравнения параметров кристаллической решетки α -Ti в техническом титане и сплаве Ti-6Al-4V (рис.2 а,б и рис.2 д,е) видно, что параметр решетки c в сплаве Ti-6Al-4V на 0.002 нм меньше, чем в техническом титане. Уменьшение параметра решетки a в сплаве Ti-6Al-4V по сравнению с техническим титаном на порядок меньше, чем параметра c . В [8], наоборот, было обнаружено уменьшение параметра a решетки α -Ti в сплаве Ti-6Al-4V по сравнению с чистым титаном на 0.002 нм ($a=0.2928$ нм, $c=0.4678$ нм) и незначительное уменьшение параметра c . Очевидно, что определяющее влияние на параметры решетки α -Ti в сплаве Ti-6Al-4V оказывает алюминий, чей атомный радиус меньше атомного радиуса титана.

После обработки поверхности технического титана электронным пучком параметр c решетки α -Ti уменьшается по сравнению с отожженным состоянием (рис.2в), а параметр решетки a практически не изменяется (рис.2 г). В половине исследованных образцов технического титана после обработки происходит уменьшение смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$, в другой половине образцов – увеличение по сравнению с отожженным состоянием (рис.2 а, в). Методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализом в части образцов было обнаружено увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое, который испытывает плавление в процессе обработки пучком [9]. Поскольку атомы кислорода находятся в междоузлиях, то их присутствие должно приводить прежде всего к увеличению параметра c . Таким образом, в процессе обработки пучком возможны два процесса: первый - очищение твердого раствора от примесей внедрения, в частности, кислорода, второй - увеличение концентрации как кислорода так и примесей замещения в твердом растворе на основе α -Ti.

В сплаве Ti-6Al-4V после обработки электронным пучком наблюдается прямо-пропорциональная зависимости $c - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис.2 ж) и $a - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис.2 з). В образцах, в которых после обработки смещение атомов значительно не изменяется по сравнению с отожженным состоянием ($\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ составляет 0.010-0.015 нм), параметры решетки a и c уменьшаются. Методом энерго-дисперсионного анализа в этих образцах было обнаружено увеличение концентрации алюминия в поверхностном слое до 14 ат.%, тогда как средний уровень концентрации алюминия вдали от поверхности колеблется вблизи концентрации 10 ат.%. (рис.3 а, кривая 1). Увеличение концентрации ванадия в поверхностных слоях

обработанных пучком образцах не происходит (рис.3, кривая 2). Уменьшение параметров a и c решетки α -Ti, вероятно, обусловлено увеличением концентрации алюминия в поверхностных слоях. В обработанном пучком образце Ti-6Al-4V, в котором смещение $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ увеличилось по сравнению с отожженным состоянием и достигло значений, равных 0.03 нм, параметры c и a кристаллической решетки не изменились. В этом образце локальная концентрация алюминия в поверхностном слое больше, чем в образцах с меньшим смещением атомов, и достигает 16 ат.% (рис.3б). Кроме того, локально до 6 ат.% повышена концентрация атомов кремния, причем кремний в решетке занимает позиции ванадия. Увеличение его концентрации сопровождается уменьшением концентрации атомов ванадия (рис.3 б, кривая 3). Атомный радиус кремния (111 пм), как и алюминия меньше атомного радиуса титана. Поэтому можно ожидать, что увеличение его концентрации как и алюминия, будет приводить к уменьшению параметров решетки титана.

Сравнение зависимостей $c - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ и $a - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ в техническом титане и сплаве Ti-6Al-4V, обработанных электронным пучком (рис.2 в,г,ж,з), выявило, что в части образцов этих сплавов параметры c решетки α -Ti достигают значений, равных 0.468 нм, параметры a значений, равных 0.294 нм, смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ значений, равных 0.03 нм. Поскольку состав этих сплавов по содержанию элементов замещения (алюминия, ванадия и кремния) значительно различается, то становится очевидным, что близкие значения параметров решетки и смещений атомов в поверхностных слоях определяются повышенным содержанием кислорода по сравнению с состоянием до обработки. Значения атомных смещений $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}} \approx 0.03$ нм в титановых сплавах предшествуют образованию мартенситной фазы α'' -Ti [10].

Таким образом, легирование алюминием меди, чей атомный радиус больше атомного радиуса меди, приводит к увеличению параметра кристаллической решетки и полных среднеквадратичных смещений атомов. Наблюдается прямо-пропорциональная зависимость между среднеквадратичным смещением атомов и параметром решетки. Совместное легирование алюминием и ванадием титана сопровождается уменьшением параметров a и c кристаллической решетки α -Ti. Вероятно, определяющее влияние на параметры решетки в сплаве Ti-6Al-4V имеет алюминий в соответствии с правилом уменьшения параметра решетки при легировании металлом, чем атомный радиус меньше атомного радиуса растворителя. После обработки поверхности сплава Ti-6Al-4V электронным пучком в части образцов происходит

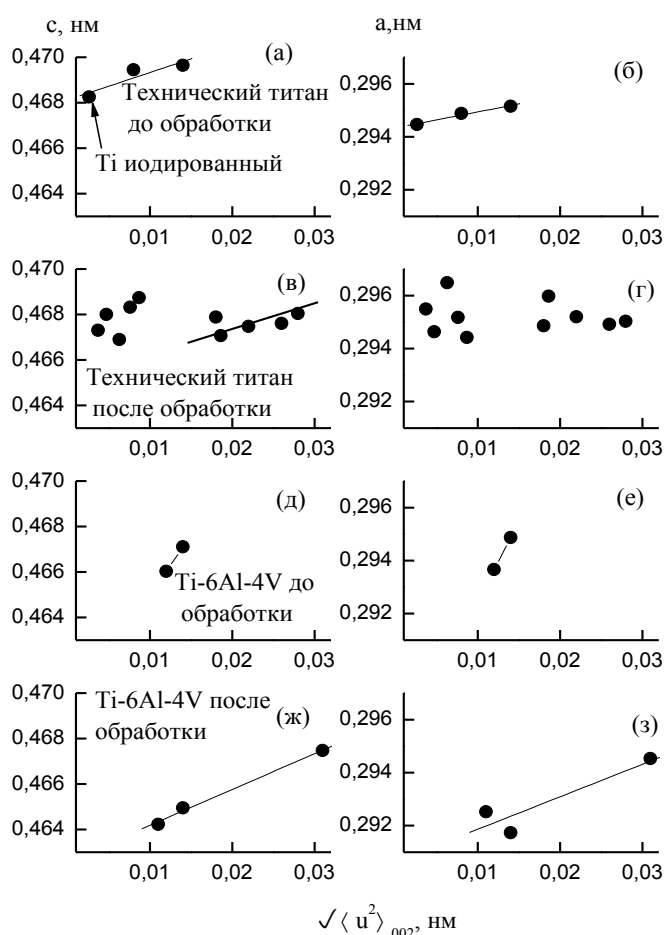


Рис.2. Зависимости параметров кристаллической решетки α -Ti c (а,в,д,ж) и a (б,г,е,з) от корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ в иодированном титане и отожженных техническом титане (а,б) и сплаве Ti-6Al-4V (д,е), не подвергнутых обработке электронным пучком, и подвергнутых обработке пучком технического титане (в,г) и сплаве Ti-6Al-4V (ж,з)

уменьшение параметров кристаллической решетки α -Ti по сравнению с состоянием до обработки, возможно за счет увеличения концентрации алюминия и кремния в поверхностных слоях. В другой части образцов происходит увеличение параметров решетки α -Ti и атомных смещений предположительно за счет увеличения в поверхностных слоях концентрации кислорода. Между среднеквадратичным смещением атомов и параметрами решетки, как и в сплавах Cu-Al, наблюдается прямо-пропорциональная зависимость. После обработки пучком в поверхностных слоях образцов происходит увеличение концентрации алюминия и кремния, что обусловлено их перераспределением в процессе расплавления поверхностного слоя при обработке пучком.

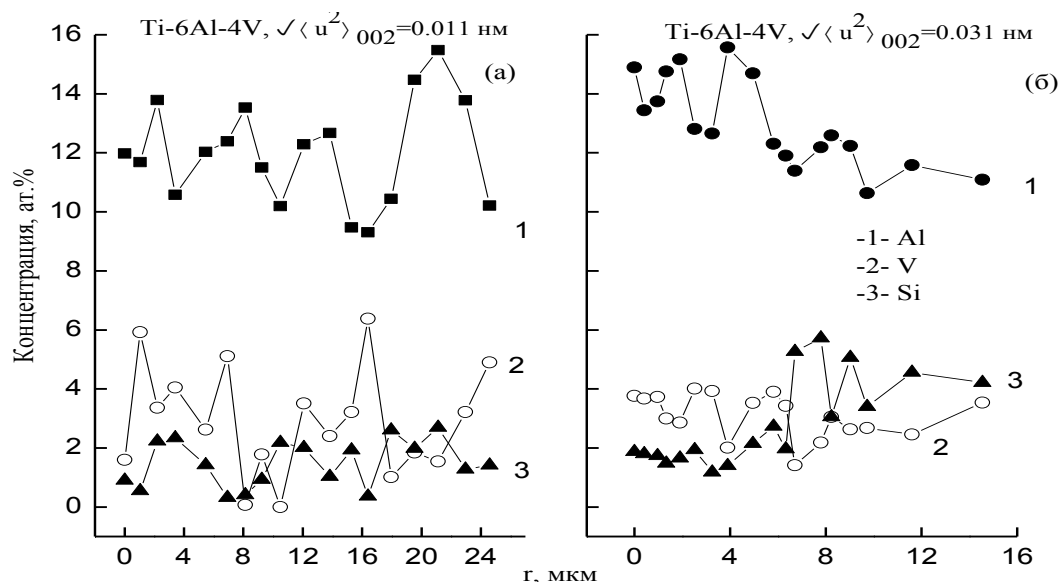


Рис.3. Зависимости концентрации алюминия (кривая 1), ванадия (кривая 2) и кремния (кривая 3) от расстояния от поверхности обработки электронным пучком в сплавах Ti-6Al-4V с разным значением смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle}_{002}$, равных 0.011 нм (а) и 0.031 нм (б)

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013-2020г.г.

Список цитируемой литературы

1. Бондар А.А., Великанова Т.Я., Даниленко В.М., Деметьев В.М., Козлов Э.В., Лукашенко Г.М., Сидорко В.Р., Штерн Д.М. Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов. Киев: Наукова Думка, 1991. 200с.
2. Tao Wang, Long-Qing Chen, Zi-Kui Liu. //Metallurgical and materials transactions A. 2007. V.38A. March. P.562-569.
3. Горелик О.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: Металлургия, 1970. 328с.
4. Баранов М.А., Дубов Е.А. //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. т.3. №3. С.48-52.
5. Козлов Э.В., Мейснер Л.Л., Клопотов А.А., Тайлашев А.С. // Известия Вузов. Физика. 1985. №5. С. 118-126.
6. Потехаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. - Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 296 с.
7. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Markov A.B., Nazarov D.S., Shulov V.A., Ivanov Yu.F., Buchheit R.G. // J.Vac.Sci.Technol. 1998. A16(4). P.P.2480-2488.
8. Tangkui Zhu, Miaoquan Li //Materials characterization. 2011. 62 P.P.724-729.
9. Перевалова О.Б., Панин А.В., Иванов Ю.Ф. //ФизХом, 2016. №5. С.36-45.
10. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С. // Известия Вузов.Физмка. В печати.

НОВАЯ СВЕРХСТРУКТУРА $M_{(2+\Delta_1)}X_{(2+\Delta_2)}$ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МОНООКСИДА ТИТАНА

М. Г. Костенко¹, С. В. Шарф², А. В. Лукоянов³, А. А. Ремпель¹

¹*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, Россия,*

²*Институт математики и механики им. Н. Н. Красовского УрО РАН,
620990, ул. Софьи Ковалевской 16, Екатеринбург, Россия*

³*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
620108, ул. Софьи Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия
e-mail: maskkostenko@yandex.ru*

Предложена новая модель упорядочения структурных вакансий в нестехиометрическом монооксиде титана TiO_y с базисной кристаллической структурой типа $B1$. Вакансии статистически расположены в каждой третьей плоскости $(110)_{B1}$ базисной структуры, включающей узлы титановой и кислородной подрешеток. Количество вакансий в дефектных плоскостях может варьироваться в зависимости от состава соединения. В обозначении сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ индексы δ_1 и δ_2 показывают концентрацию атомов соответственно металлической и неметаллической подрешеток в дефектных плоскостях базисной структуры. Полное упорядочение вакансий в модели $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ при $\delta_1 = \delta_2 = 0.5$ дает идеально упорядоченную моноклинную сверхструктуру M_5X_5 низкотемпературной фазы α -TiO. При $\delta_1 = 0.25$, $\delta_2 = 0.5$ предлагаемая модель описывает распределение вакансий в упорядоченной орторомбической фазе Ti_9O_{10} , характерной для нанокристаллического состояния. По данным первопринципных расчетов образование сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ в крупнокристаллическом состоянии энергетически не выгодно.

NEW SUPERSTRUCTURE $M_{(2+\Delta_1)}X_{(2+\Delta_2)}$ OF NONSTOICHIOMETRIC TITANIUM MONOXIDE

М. Г. Костенко¹, S. V. Scharf², A. V. Lukoyanov³, A. A. Rempel¹

¹*Institute of Solid State Chemistry UB RAS,
620990, 91 Pervomayskaya Str., Ekaterinburg, Russia*

²*N. N. Krasovskii Institute of Mathematics and Mechanics UB RAS,
620990, 16 S. Kovalevskaya Str., Ekaterinburg, Russia*

³*M. N. Mikheev Institute of Metal Physics UB RAS,
620990, 18 S. Kovalevskaya Str., Ekaterinburg, Russia
maskkostenko@yandex.ru*

The paper states new model of ordering of structural vacancies in nonstoichiometric titanium monoxide with basic $B1$ structure. The vacancies are statistically distributed in every $(110)_{B1}$ plane of basic structure including the sites of both metallic and nonmetallic sublattices. The quantity of vacancies in the defect planes can be varied depending on the composition of the compound. In the designation $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ of the superstructure indices δ_1 and δ_2 indicate the concentration of atoms of the metallic and nonmetallic sublattices, respectively, in the defect planes of basic structure. Complete ordering of the vacancies in the model $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ at $\delta_1 = \delta_2 = 0.5$ leads to the perfect ordered monoclinic superstructure of low temperature phase α -TiO. At $\delta_1 = 0.25$, $\delta_2 = 0.5$ the supposed model describes distribution of the vacancies in ordered orthorhombic phase observed in nanocrystalline compound. The first principles calculations revealed the superstructure $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ in the bulk titanium monoxide is energetically unfavorable.

Монооксид титана TiO_y с базисной кристаллической структурой $B1$ принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений и обладает широкой областью гомогенности

($0.80 < y < 1.25$). Нестехиометрия обусловлена аномально высоким содержанием структурных вакансий – узлов кристаллической решетки, незанятых атомами. В зависимости от состава количество вакансий в подрешетках может достигать до 30 ат. %. Формально стехиометрический состав $TiO_{1.0}$ образуется при одинаковой концентрации вакансий в металлической и неметаллической подрешетках – около 15 ат. %. Помимо нестехиометрии со структурными вакансиями связаны эффекты атомно-вакансионного упорядочения, приводящие к образованию различных фаз и структурных модификаций [1].

Количество возможных упорядоченных фаз точно не установлено. В большинстве случаев неизвестна и реальная структура образующихся в эксперименте структурных состояний. Для стехиометрического состава $y = 1.0$ не вызывает сомнений моноклинная сверхструктура M_5X_5 (пространственная группа $A2/m$ ($C2/m$)), соответствующая низкотемпературной фазе α -TiO [2]. Для высокотемпературной упорядоченной фазы

предложена модель кубической сверхструктуры M_5X_5 с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ [3], а также сверхструктура нового класса $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$ (пр. гр. $P1m1$) [4], образующихся при суперпозиции кубической и моноклинной моделей в матрице базисной структуры.

Для нестехиометрических составов соединения известна тетрагональная упорядоченная фаза со сверхструктурой M_4X_5 (пр. гр. $I4/m$) [5]. В работе [6] сообщалось об орторомбической упорядоченной фазе со сверхструктурой типа M_2X_3 , реализующейся в области составов $TiO_{1.00}$ – $TiO_{1.50}$. Номинальный состав сверхструктуры $y = 3/2$ выходит за границы области гомогенности монооксида (приблизительно от $TiO_{0.7}$ до $TiO_{1.3}$). По данным рентгенографического исследования [6] сверхструктура M_2X_3 принадлежит к одной из трех пространственных групп $Immm$, $Imm2$ или $I222$. Авторы [7] упоминают орторомбическую фазу с пр. гр. $Immm$ или $I222$, реализующуюся в диапазоне составов $TiO_{0.7}$ – $TiO_{0.9}$, что ближе к модели M_3X_2 номинального состава $MX_{0.67}$. Теоретический анализ [8] показал, что обе сверхструктуры являются инверсными друг другу, должны принадлежать к пр. гр. $Immm$, а их вакансионные подрешетки в пределах области гомогенности монооксида частично заполнены атомами. В недавнем эксперименте [9] упорядочение вакансий проведено для нанокристаллического монооксида титана. Обнаружена новая фаза Ti_9O_{10} , нехарактерная для крупнокристаллического состояния. В данной работе проанализированы результаты [9] и предложена новая модель упорядочения, частным случаем которой является наблюдавшаяся в эксперименте [9] структура фазы Ti_9O_{10} .

При упорядочении по типу Ti_9O_{10} вакансии концентрируются в каждой третьей плоскости $(110)_{B1}$ (кристаллографические позиции $2(a)$ и $2(c)$). Количество узлов базисной структуры $B1$, образующих дефектные плоскости превышает количество вакансий в соединении. Если бы все кристаллографические позиции в структуре Ti_9O_{10} были вакантны, упорядочение в кислородной подрешетке описывалось бы сверхструктурой M_3X_2 [8], а в титановой – инверсной ей сверхструктурой M_2X_3 [8]. Обе модели совмещены в матрице базисной структуры так, как показано на рис. 1а, и образуют орторомбическую сверхструктуру типа M_2X_2 (пр. гр. $Immm$), ранее не наблюдавшуюся экспериментально.

Фазовый переход беспорядок-порядок (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) – (пр. гр. $Immm$) происходит с искажением симметрии по нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$. Метод статических концентрационных волн [10] позволяет рассчитать функции распределения для узлов металлической M и неметаллической X подрешеток базисной структуры:

$$n_M(x_1, y_1, z_1) = x - 2 \frac{\eta_4^M}{3} \cos \left[\frac{4\pi}{3} (x_1 + y_1) \right], \text{ (подрешетка металла)}$$

$$n_X(x_1, y_1, z_1) = z - 2 \frac{\eta_4^X}{3} \cos \left[\frac{4\pi}{3} (x_1 + y_1) \right], \text{ (подрешетка неметалла)}$$

где $n(x_1, y_1, z_1)$ – вероятность обнаружить атом в узле базисной структуры с координатами (x_1, y_1, z_1) , η_4 – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_4\}$, x и z – доли атомов соответственно в металлической и неметаллической подрешетках. Количество различных

значений функции распределения на единицу больше числа параметров дальнего порядка, поэтому каждая ГЦК подрешетка базисной структуры $B1$ при упорядочении с образованием орторомбической сверхструктуры разбивается на две неэквивалентные подрешетки.

Параметр дальнего порядка принимает значения в пределах $0 \leq \eta \leq \eta_{\max}$, $\eta_{\max} \leq 1$. Если величины x и z соответствуют номинальному составу сверхструктуры типа M_2X_2 , т. е. $x = z = 2/3$, то $\eta_{\max} = 1$. При отклонении состава сверхструктуры от номинального максимальное возможное значение параметра дальнего порядка уменьшается, что обусловлено ограничением $0 \leq n(x_i, y_i, z_i) \leq 1$ на область допустимых значений функции распределения. В идеально упорядоченной структуре все узлы подрешетки вакансий (кристаллографические позиции a и c), для которых функция распределения принимает вид

$$n = \frac{2}{3} - \frac{2}{3}\eta$$

являются вакантными, а все узлы со значением

$$n = \frac{2}{3} + \frac{1}{3}\eta$$

заняты атомами (кристаллографические позиции g и h).

Состав наблюдаемой в эксперименте [9] сверхструктуры отличался от номинального: часть позиций вакансионных подрешеток были заняты атомами. Пусть δ_1 – доля атомов в кристаллографических позициях a (металлическая подрешетка структуры $B1$), а δ_2 – доля атомов в кристаллографических позициях c (неметаллическая подрешетка). Тогда состав сверхструктуры может быть выражен формулой $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ или $M_2 \blacksquare_{(1-\delta_1)}X_2 \square_{(1-\delta_2)}$ (символами \blacksquare и \square обозначены структурные вакансии соответственно в металлической и неметаллической подрешетках), а функция распределения будет принимать следующие значения

$$n_M = \frac{2+\delta_1}{3} - \frac{2}{3}\eta^M \text{ (позиции } a),$$

$$n_M = \frac{2+\delta_1}{3} + \frac{1}{3}\eta^M \text{ (позиции } g),$$

$$n_X = \frac{2+\delta_2}{3} - \frac{2}{3}\eta^X \text{ (позиции } c),$$

$$n_X = \frac{2+\delta_2}{3} + \frac{1}{3}\eta^X \text{ (позиции } h).$$

Состав упорядочивающегося по типу $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ нестехиометрического соединения TiO_y зависит от δ_1 и δ_2 : $y = z/x = ((2+\delta_2)/3)/((2+\delta_1)/3)$. При $\delta_1 = 0.25$ и $\delta_2 = 0.5$ получим, что $y = 10/9$ в соответствии с экспериментом [9].

Формально область возможных значений δ_1 и δ_2 , а также η^M и η^X определяется областью гомогенности соединения и физически допустимым количеством вакансий в подрешетках при заданных давлении и температуре. В свою очередь область гомогенности зависит от температуры, а между концентрациями вакансий в металлической и неметаллической подрешетках существуют специфические закономерности, определяемые экспериментальным путем. В диапазоне составов от $TiO_{0.7}$ до $TiO_{1.3}$ невозможными являются ситуации, при которых $\delta_1 = 1$ и $\delta_2 < 0.10$ либо $\delta_1 < 0.31$ и $\delta_2 = 1$, поскольку состав упорядоченной фазы выйдет за границы области гомогенности монооксида. По аналогии с двумя другими сверхструктурами двухподрешеточного упорядочения [2, 3] при равенстве $\delta_1 = \delta_2$ должны выполняться условия $\delta_1 < 0.50$ и $\delta_2 < 0.50$, т. к. так как концентрация вакансий в упорядоченном стехиометрическом соединении не превышает $1/6$.

Согласно [9] новая сверхструктура $M_{(2+0.25)}X_{(2+0.50)}$ образуется вместо моноклинной модели M_5X_5 в наносостоянии. Обе сверхструктуры, несмотря на различие в симметрии и локальных атомно-вакансионных группировках объединяет наличие одинаково ориентированных дефектных плоскостей. Различие в симметрии упорядоченных моделей обусловлено количеством и способом размещения вакансий в дефектных плоскостях, а также способом чередования плоскостей с вакансиями. В орторомбической сверхструктуре $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ вакансии в дефектных плоскостях размещены статистически, и их количество может

варьироваться в зависимости от состава соединения. В моноклинной сверхструктуре M_5X_5 вакансии в плоскостях упорядочены, а их количество строго определено. Последовательность чередования дефектных плоскостей в $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ имеет вид АВАВАВ... (рис. 1б), в M_5X_5 – вид ABCDABCD... (рис. 2а). Изменения в рентгеновском дифракционном спектре, происходящие при разупорядочении в плоскостях $(110)_{B1}$ моноклинной сверхструктуры с образованием $M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$ показаны на рис. 2.

Сверхструктура $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ при $\delta_1 = \delta_2 = 0.50$ может рассматриваться как переходное структурное состояние порядок-беспорядок, при котором разупорядочение начинается в отдельных атомных плоскостях моноклинной сверхструктуры M_5X_5 . Квантово-химические расчеты энергии основного состояния, выполненные по методике [9] с использованием пакета Quantum ESPRESSO [11] свидетельствуют о том, что сверхструктура $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ при $\delta_1 = 0.25$ и $\delta_2 = 0.50$, а также при $\delta_1 = \delta_2 = 0.50$ невыгодна по сравнению с неупорядоченной кубической фазой. Анализ конфигурационной энтальпии и свободной энергии, выполненный в соответствии с [4] показывает, что для крупнокристаллического соединения переход порядок-беспорядок должен протекать с образованием в качестве промежуточного состояния суперпозиционных моделей [4] (предполагаемая структура высокотемпературной упорядоченной фазы β -TiO), а появление сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ в условиях термодинамического равновесия исключено. Экспериментально наблюдавшееся упорядочение вакансий по данному типу, вероятно, связано с размерными и поверхностными эффектами. В этой связи следует указать на результаты недавнего эксперимента по упорядочению вакансий в карбиде ванадия [12], в котором образование орторомбической сверхструктуры M_3X_2 (частный случай модели $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ при $\delta_1 = 1, \delta_2 = 0$) наблюдалось на границах зерен неупорядоченной фазы.

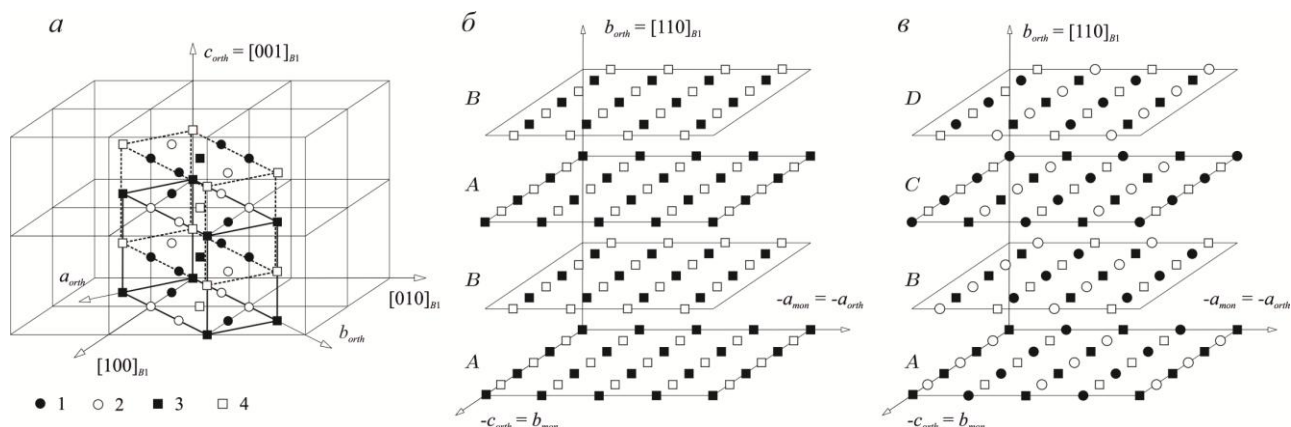


Рис. 1. Совмещение сверхструктур M_2X_3 (сплошная линия) и M_3X_2 (пунктирная линия) в матрице базисной структуры $B1$ с образованием сверхструктуры двухподрешеточного упорядочения M_2X_2 (пр. гр. $Immm$, элементарная ячейка выбрана совпадающей с элементарной ячейкой M_2X_3 , показанной сплошной линией) (а), а также чередование плоскостей, содержащих вакансии в сверхструктурах M_2X_2 (орт.) (б) и M_5X_5 (мон.) (по составу аналогична $M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$) (в): 1 – атом подрешетки металла (кристаллографическая позиция g сверхструктуры M_2X_2 (орт.)), 2 – атом в подрешетке неметалла (позиция h), 3 – вакансии в подрешетке металла (позиция a), 4 – вакансии в подрешетке неметалла (позиция c). Отмечены направления базисной структуры и кристаллографические оси сверхструктур.

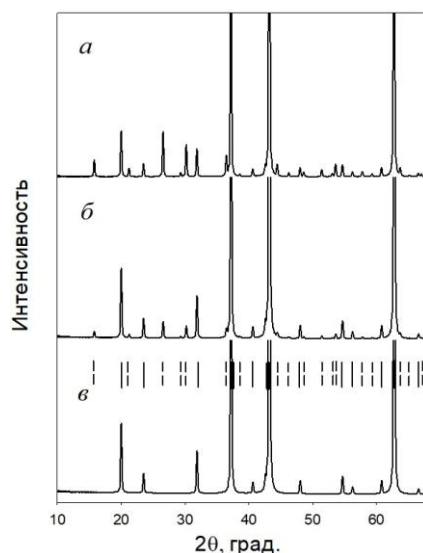


Рис. 2. Расчетные рентгенограммы идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуры M_5X_5 (пр. гр. $C2/m$) (а), моноклинной сверхструктуры с частично разупорядоченными (б) и полностью разупорядоченными (в) дефектными плоскостями $(110)_{B1}$.
 Случай (в) соответствует орторомбической сверхструктуре $M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$ (пр. гр. $Immm$).
 Жирными штрихами отмечено положение рефлексов от базисной структуры $B1$, сплошными тонкими штрихами – общие для моноклинной и орторомбической сверхструктур рефлексы, пунктирными штрихами – рефлексы, характерные только для моноклинной сверхструктуры. Период базисной структуры $B1$ принят равным 418 пм, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 154$ пм.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 17-02-00037. Вычисления проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.

Список цитируемой литературы

1. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo. 2001. 607 p.
2. Watanabe D. et al. // Acta Crystallographica 1967. V. 23. P. 307.
3. Гусев А. И. // ЖЭТФ. 2013. Т. 144 (2). С. 340.
4. Kostenko M. G., Rempel A. A. // J. Sol. St. Chem. 2017. V. 253. P. 139.
5. Watanabe D., Terasaki O. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 25. P. 292.
6. Hilti E. // Naturwissenschaften. 1968. V. 55. P. 130.
7. Watanabe D. et al. // In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids / Eds. by L. Eyring, M. O'Keefe. North-Holland, Amsterdam. 1970. P. 238.
8. Гусев А. И. // Письма в ЖЭТФ. 2001. V. 74. С. 96.
9. Valeeva A. A., Kostenko M. G. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2017. V. 8. P. 816.
10. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука. Москва. 1974. 384 с.
11. Giannozzi P. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. 395502.
12. Гусев А. И., Курлов А. С., Ремпель А. А. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. С. 589.

ИОННО-ДРЕЙФОВАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ УСИЛЕНИЯ МКП

Ю.Н. Касумов, О.В.Гудиева

*ФГБОУ ВО Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) РСО- Алания, г.Владикавказ, ул.Николаева,44, 362021, Россия.
e-mail: gudievaooo@mail.ru*

В работе исследуется неустойчивость усиления МКП, вызванная процессами диффузии и дрейфа ионов щелочных металлов при ее изготовлении и работе. Сделан вывод о том, что ионно-дрейфовая неустойчивость усиления МКП на начальном участке ее работы в значительной степени формируется при спекании и проявляется при термоводородном восстановлении МКП.

ION-DRIFT INSTABILITY OF AMPLIFICATION OF MCP

Y.N. Kasumov, O.V. Gudieva

*FGBOU VO North Caucasion Institute of Mining and Metallurgy (State Tecnological University),
RSO-Alaniya, Vladikavkaz, Nikolaev str.44,
e-mail: gudievaooo@mail.ru*

The paper studies the instability of amplification of microchannel plates (MCP) caused by diffusion and drift of alkali metals during its fabrication and operation. It was concluded that ion-drift instability of amplification of MCP is largely formed upon sintering and is manifested during the thermohydrogen reduction of MCP.

Известно [1,2], что при работе МКП происходит изменение ее коэффициента усиления. В литературе [3,4] рассматриваются 2 основные причины: [1] десорбция молекул с поверхности пластины при электронной бомбардировке и соответственно падение усиления, либо [2] стимулированная в электрическом поле в канале МКП под действием электронной бомбардировки миграция ионов щелочных металлов в эмиссионном слое канала МКП. В связи с этим была поставлена задача выяснить, чем определяется такое поведение зависимости усиления МКП от ее наработки.

Исследовалось изменение коэффициента усиления МКП в зависимости от ее технологической предыстории. Пластины помещались в вакуумированный макет ЭОП, имевший фотокатод. Блок питания обеспечивал подачу ускоряющего тянущего напряжения между фотокатодом и входом МКП, необходимого для работы МКП и напряжения между выходом МКП и коллектором (экраном), необходимого для сбора усиленного МКП потока электронов. Схема включения позволяла контролировать входной ток (для контроля усиления МКП) и выходной ток для определения прошедшего через МКП заряда.

При определении коэффициента усиления МКП, для измерения входного тока, отключался блок питания МКП и анода (экрана ЭОП), и размыкался вход измерителя входного тока прибора В7-30. После измерения входного тока, вход В7-30 закорачивался (кнопка замыкания имеется на самом приборе), и подключался блок питания МКП и экрана. И при установке исходного (до начала процесса наработки) напряжения МКП измерялся выходной ток прибором М-95. Отношение тока выходного к входному давало текущий коэффициент усиления МКП после ее наработки.

Блок-схема измерительной установки приведена на рисунке 1.

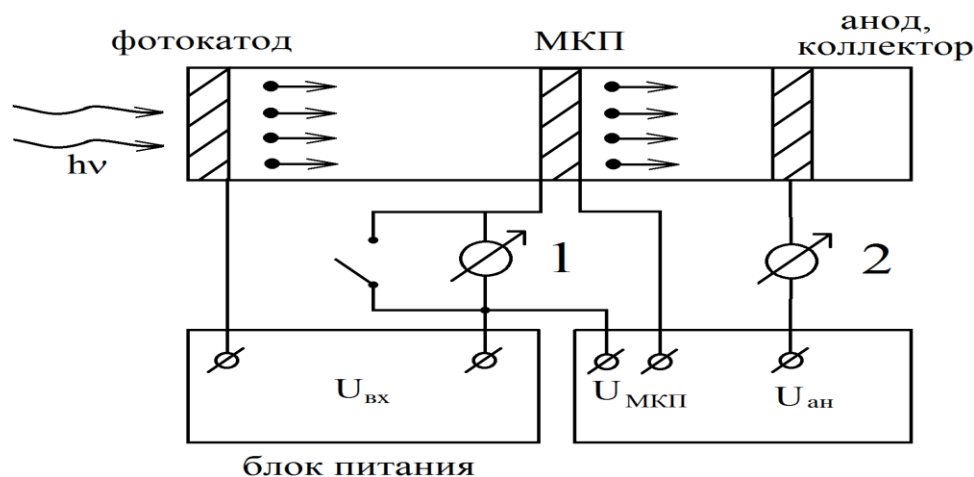


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки:

- 1 – Измеритель входного тока В7-30
- 2 – Измеритель выходного тока М-95

Нами были проанализированы данные по зависимости коэффициента усиления от прошедшего заряда для различных образцов. Сделан вывод о влиянии температуры спекания и термоводородного восстановления на характер изменения усиления МКП при начале ее работы. При низкотемпературном спекании (891°K) и восстановлении (693-723K) сразу наблюдается падение коэффициента усиления. При повышении температуры восстановления наблюдается рост коэффициента усиления на начальном участке работы МКП. При высокотемпературном спекании в начале работы всегда наблюдается рост усиления МКП (с уменьшением рабочего напряжения).

Такое поведение нельзя объяснить только десорбцией газов с поверхности каналов пластин, которое должно иметь одинаковый характер для всех пластин. Для пластин с высокой температурой спекания коэффициент усиления имеет релаксационный характер при повторном включении и выключении пластины, что скорее всего связано с появлением на поверхности МКП мигрирующих ионов щелочных металлов, переходящих при спекании при высокой температуре из стекла жилы Х230 в стекло 6Ва4 канала МКП, либо диффундирующие из объема пластин при высокотемпературном термоводородном восстановлении. Наиболее вероятным объяснением двойственности поведения усиления МКП при ее работе может служить различие в рельефе поверхностей и их насыщенностью восстановленными щелочными металлами у «низкотемпературных» и «высокотемпературных» пластин.

На рисунке 2 показано семейство зависимостей максимального возрастания коэффициента усиления МКП на начальном участке от обратной абсолютной температуры спекания МКП ($1000/T$, где T - температура в градусах Кельвина), а параметром является температура термоводородного восстановления.

Полагая, что избыточный коэффициент усиления пропорционален величине избыточного положительного заряда ионов, освобождающихся при электронной бомбардировке, можно считать, что на рисунке 2 показана зависимость роста концентрации ионов в эмиссионном слое от температуры спекания. Видно, что кривые имеют разный наклон и, соответственно, процессы имеют разную энергию активации. Участку с большей крутизной соответствует энергия активации порядка 1,1 эВ, а с меньшей крутизной - порядка 0.6 эВ. Полученные значения энергии активации коррелируют со значениями, полученными для диффузии ионов К и Na соответственно [5]. В пользу того, что в эмиссионном слое присутствуют 2 типа ионов, также свидетельствует тот факт, что наблюдаемый максимальный рост усиления не превышает 2 раз. В то время как, для достижения такого роста требуется увеличить заряд, снятый с МКП, более чем в 10 раз, а не в 2 раза, как можно было бы ожидать для однотипного процесса генерации ионов. По всей видимости начальный рост обеспечивается более легкими ионами натрия и поддерживается далее более тяжелыми ионами калия.

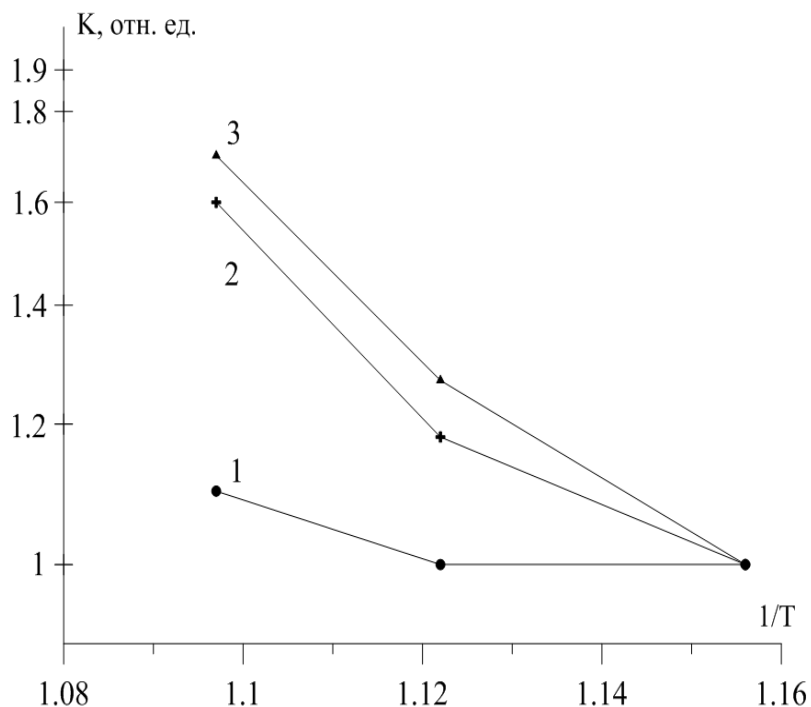


Рис. 2. Зависимость максимального возрастания усиления МКП на начальном участке работы от температуры спекания при температурах восстановления: 1- 693 К; 2-723 К; 3-743К

На рисунке 3 изображено семейство зависимостей максимального возрастания коэффициента усиления МКП на начальном участке работы от обратной абсолютной температуры (в градусах Кельвина) термоводородного восстановления, а параметром является температура спекания пластин.

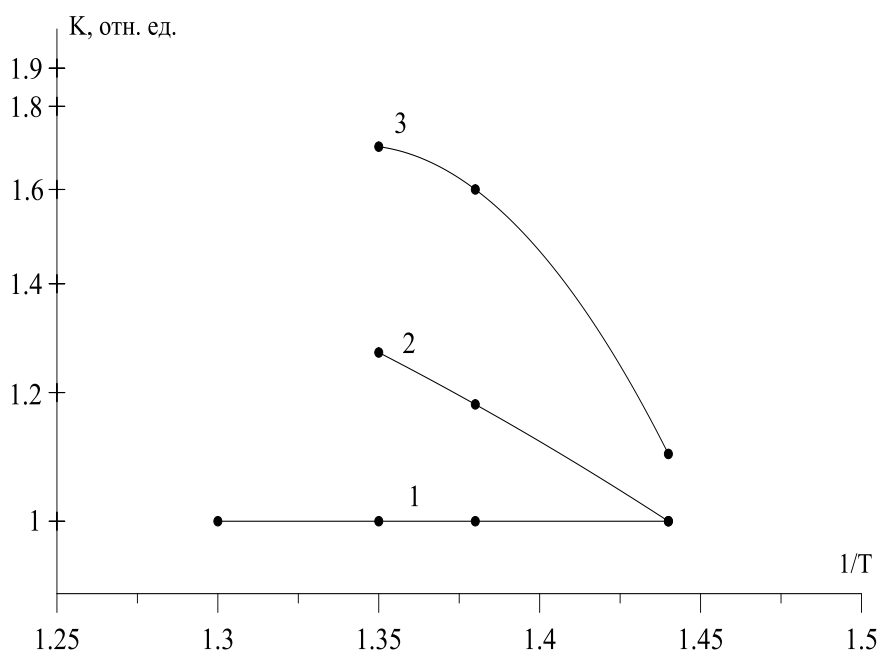


Рис. 3. Зависимости максимального возрастания коэффициента усиления МКП на начальном участке от обратной температуры восстановления пластин, полученных при различных температурах спекания:

кривая 1 – $T_{\text{сп}} = 865$ К; кривая 2 – $T_{\text{сп}} = 891$ К; кривая 3 – $T_{\text{сп}} = 911$ К;

Видно, что при низких температурах спекания в исследованном диапазоне температур термоводородного восстановления не наблюдается присутствие щелочных металлов в эмиссионном слое. При повышении температуры спекания активируется дрейф ионов щелочных металлов через границу раздела стекол. Рост температуры восстановления приводит к процессу роста их концентрации в эмиссионном слое с энергией активации порядка 0.26 и 0.4 эВ, обеспечивающей процесс освобождения ионов натрия и калия соответственно (величина 0,26 эВ коррелирует с энергией активации выхода натрия на поверхность свинцово-силикатного стекла при термообработке в водороде [6]). Изгиб кривой 3 в области высоких температур свидетельствует о достижении максимально возможного количества освобожденных ионов (кривая входит в насыщение). Таким образом, процесс проявления влияния ионов на усиление в МКП происходит в 2 стадии:

На первой стадии происходит процесс взаимной диффузии калия и натрия навстречу друг другу на операции спекания пластин.

На второй стадии (после вытравливания растворимой жилы из канала), на стадии термоводородного восстановления, происходит освобождение щелочных металлов в эмиссионном слое. Этот процесс идет с меньшей энергией активации (порядка 0.25-0.4 эВ). С ростом температуры спекания растет энергия активации освобождения ионов щелочных металлов при термоводородной обработке МКП. Интересно заметить, что энергия активации 0.4 эВ характерна для диффузии молекул водорода в SiO_2 [5], что приводит к выводу о том, что при высоких температурах спекания МКП освобождение ионов щелочных металлов при восстановлении ограничено диффузией молекул водорода в эмиссионном слое канала МКП. Наиболее вероятно, что основная генерация ионов происходит в районе выхода канала МКП, где наибольший поток электронов стимулирует их высвобождение. Можно предположить, что процесс выхода ионов на поверхность в районе металлического электрода также стимулируется силами зеркального изображения. О том, что наибольшее скопление ионов щелочных металлов наблюдается в области металлизации МКП, сообщалось в работе [7].

Можно сделать вывод о том, что ионно-дрейфовая нестабильность усиления МКП на начальном участке ее работы в значительной степени формируется при температуре спекания и проявляется при термоводородном восстановлении.

Список цитируемой литературы

1. Sandel B.R., Shemansky D.E. //Appl.Opt., 1977. Vol.15. №5. P.1435
2. Matsuura S., Umebayashi S., et al. //IEEE Trans.Nucl.Sci., 1984. Vol31.№1. P.399
3. Кулов С.К. Требования к уровню газоотделения МКП в ЭОП нового поколения. Материалы международной научно-технической конференции «Микро и нанотехнологии и фотоэлектроника» Нальчик: КБГУ, 2008
4. Молоканова О.О., Кулов С.К., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Сергеев И.Н. Особенности газовыделения при электронном облучении каналов МКП. Материалы международной научно-технической конференции «Микро и нанотехнологии и фотоэлектроника». Нальчик: КБГУ, 2008
5. Failure Mechanism and models for semiconductors devices. JEDEC SOLID STATE TECHNOLOGY ASSOCIATION, 2009.
6. Канунникова О.М., Гончаров О.Ю. // Физика и химия обработки материалов 2006. №2. С.74-77
7. Молоканов О.А. Приборы и техника ночного видения. // Материалы Российской конференции. Нальчик, 2002. С.65.

**НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫЙ СПИНОВЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ
И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ $M\leftarrow OH_2$
В ИЗОСТРУКТУРНЫХ НИТРИЛО-*трис*-МЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ
[$M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3$] ($M^{II} = Cr-Zn$)**

Н.В. Ломова¹, Ф.Ф. Чаусов^{1,2}, В.Г. Петров¹

¹*Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН,*

ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, Российская Федерация

²*ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»,*

ул. Университетская, 1, Ижевск, Российская Федерация

e-mail: chaus@yandex.ru

Проведён сопоставительный корреляционный анализа параметров координационных связей $M\leftarrow OH_2$ (межатомных расстояний, силовых констант и энергий разрыва) в изоструктурных нитрило-*трис*-метилефосфонатных комплексах переходных металлов 3*d*-ряда [$M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3$] ($M^{II} = Cr-Zn$). Показано, что корреляция силовых констант с межатомными расстояниями хорошо описывается правилом Баджера, а энергия разрыва связи $M\leftarrow OH_2$ сильно отклоняется от корреляции Полинга для комплексов Mn и Fe и слабее – для комплексов Co и Ni. Нескомпенсированный спиновый магнитный момент центрального атома является максимальным в комплексах Mn и Fe и существенно меньше в комплексах Co и Ni. Предположительно, отклонения энергии разрыва связи $M\leftarrow OH_2$ от корреляции Полинга обусловлены наличием нескомпенсированной спиновой плотности на центральном атоме. Это объясняет устойчивость Fe-содержащих гетерометаллических координационных полимеров [(Fe,*M*)(H₂O)₃μ-NH(CH₂PO₃H)₃], которая обуславливает высокую эффективность нитрило-*трис*-метилефосфонатных комплексов как ингибиторов коррозии стали в водных средах.

**UNCOMPENSATED SPIN MAGNETIC MOMENT AND PROPERTIES
OF A COORDINATION BOND $M\leftarrow OH_2$ IN THE ISOSTRUCTURAL
NITRIL-*tris*-METHYLENEPHOSPHONIC COORDINATION COMPLEXES
[$M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3$] ($M^{II} = Cr-Zn$)**

N.V. Lomova¹, F.F. Chausov^{1,2}, V.G. Petrov¹

¹*Udmurt Federal research center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,*

T. Baramzina str., 132, Izhevsk, Russian Federation

²*Udmurt State University, University str., 1, Izhevsk, Russian Federation*

e-mail: chaus@yandex.ru

The comparative correlation analysis of parameters of the coordination bond $M\leftarrow OH_2$ (interatomic distances, force constants and break energy) in isostructural nitrilo-*tris*-methylenephosphonic coordination complexes of 3*d*-metals [$M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3$] ($M^{II} = Cr-Zn$) are carried out. It is shown that the correlation of the force constants with interatomic distances is well described by the Badger's rule, but the break energies of an $M\leftarrow OH_2$ -bonds strongly deviates from Pauling's correlation for the Mn and Fe complexes and more weakly for the Co and Ni complexes. The uncompensated spin magnetic moment of the central atom is maximal for the Mn and Fe complexes and significantly less for the Co and Ni complexes. Presumably, deviations of break energy of an $M\leftarrow OH_2$ -bonds from Pauling's correlation are caused by presence of the uncompensated spin density on the central atom. It explains the stability of Fe-containing heterometallic coordination polymers [(Fe,*M*)(H₂O)₃μ-NH(CH₂PO₃H)₃] which causes high efficiency of the Zn- and Cd-nitrilo-*tris*-methylenephosphonic coordination complexes as the corrosion inhibitors of steel in water environments.

Межатомное расстояние r , энергия разрыва E и силовая константа k являются важнейшими и тесно взаимосвязанными характеристиками химической связи. Баджер [1] теоретически обосновал и экспериментально подтвердил соотношение $k(r - d_{ij})^3 = \text{const}$, где d_{ij} – константа для химической связи между атомами элементов i -го и j -го периодов

Периодической системы. Полинг показал [2], что в некоторых случаях справедливо соотношение $E \cdot r = \text{const}$. Однако применимость этого правила весьма ограничена [3]. В большинстве опубликованных работ связь параметров r , E и k анализировалась для простейших, чаще всего двухатомных или многоатомных бинарных соединений. Представляет интерес исследование взаимосвязи между межатомным расстоянием r , энергией E и силовой константой k связей металл–лиганд в координационных соединениях.

Описаны линейные координационные полимеры нитрило-трис-метилепофосфоновой кислоты $N(CH_2PO_3)_3H_6$ (NTP) с Cr(II) [4], Mn(II) [5], Fe(II) [6], Co(II) [7], Ni(II) [8] и Cu(II) [9] и Zn [10]. Все комплексы [4–10] изоструктурны и кристаллографически изоморфны (рис. 1).

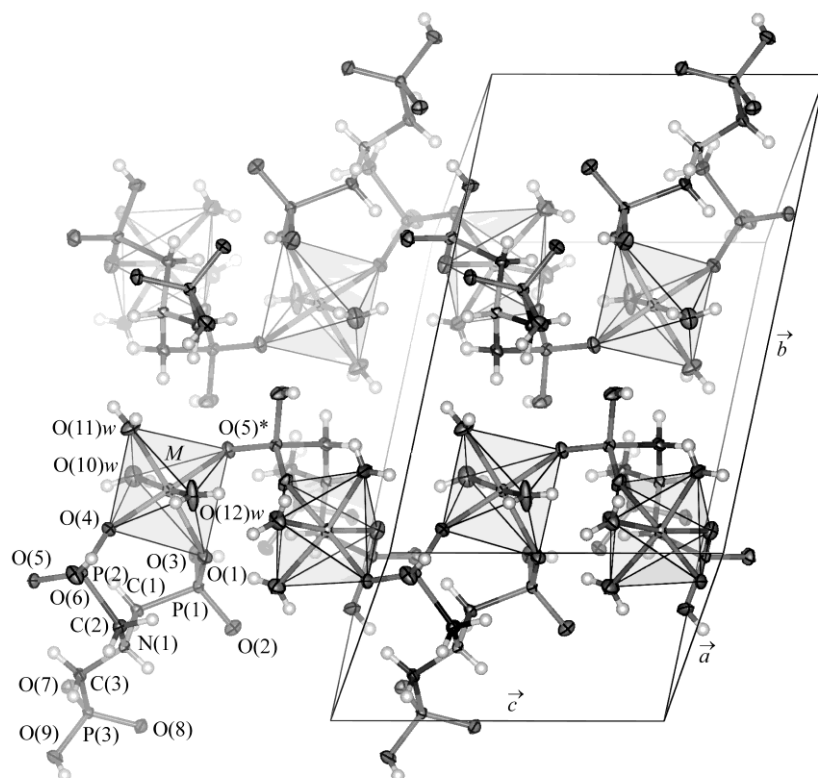


Рис. 1. Строение и кристаллическая упаковка комплексов $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$.

Установлено [11], что при взаимодействии некоторых переходных металлов с ионами железа, образующимися при коррозии стали в водных средах, образуются прочные Fe-содержащие гетерометаллические комплексы, которые формируют на поверхности стали коррозионно-защитный слой, состоящий из полимерных цепей структуры $[(Fe,Zn)(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$ или $[(Fe,Cd)(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$. Однако физико-химические закономерности, определяющие высокую устойчивость Fe-содержащих NTP-комплексов, оставались неисследованными.

В настоящей работе проведён корреляционный анализ параметров связи $M \leftarrow OH_2$ в комплексах [4–10] (межатомных расстояний, силовых констант и энергий разрыва), а также магнитных моментов центрального атома. Силовые константы связей $M \leftarrow OH_2$ определяли из спектров комбинационного рассеяния (микроскоп-микроспектрометр Centaur U-HR, возбуждение лазером с длиной волны 473 нм) в приближении для гармонического осциллятора. Энергии разрыва связей $M \leftarrow OH_2$ находили из термогравиметрических (дерииватограф Shimadzu DTG-60H, скорость нагрева $0.05 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$, атмосфера Ar) методом Хоровица – Мецгера. РФЭ-спектры регистрировали на отечественном рентгеноэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [12]

с магнитным энергоанализатором при возбуждении Al-K α излучением ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$). Магнитные моменты атомов d -элементов определяли по формуле [13, 14]

$$\mu = 2\mu_B [S(S+1)]^{1/2},$$

где S – эффективное спиновое число, определяемое из соотношения $I_1 : I_2 = (S + 1) : S$, I_1 и I_2 – интегральные интенсивности составляющих $3s$ -дублета d -элемента. Найденные характеристики связей $M\leftarrow\text{OH}_2$ в комплексах [4–10] приведены в табл. 1.

Корреляция между межатомными расстояниями $M\text{--O}(w)$ и силовыми константами соответствующих связей $M\leftarrow\text{OH}_2$ иллюстрируется рис. 2а, который показывает удовлетворительное согласие с правилом Баджера для всех соединений [4–10]. Корреляция межатомных расстояний $M\text{--O}(w)$ и энергий разрыва соответствующих связей $M\leftarrow\text{OH}_2$ показана на рис. 2б. Отклонения для комплексов Cr(II) и Cu(II), обусловленные Ян–Теллеровским искажением координационного полиэдра, проявляются так же, как и для корреляции с силовыми константами связей. Наиболее сильные отклонения от эмпирической зависимости Полинга наблюдаются для комплексов Fe(II) и Mn(II). Для комплексов Co и Ni отклонения выражены слабее.

Таблица 1

M^{II}	$r_b, \text{Å}$	$\tilde{\nu}_i, \text{cm}^{-1}$	$k_i, \text{H/м}$	$E_i, \text{кДж/моль}$	$I_2 : I_1$	μ, μ_B
Cr	2.141	567	231.8	124.6	0.39	2.07
	2.274	444	142.1	88.9		
	2.412	325	76.1	62.7		
Mn	2.236	425	131.9	144.5	0.62	4.14
	2.216	455	151.2	144.5		
	2.168	483	170.4	144.5		
Fe	2.127	487	173.9	146.0	0.61	4.01
	2.152	487	173.9	146.0		
	2.205	447	146.5	146.0		
Co	2.159	444	146.2	109.2	0.42	2.23
	2.109	465	160.4	111.5		
	2.089	501	186.1	122.7		
Ni	2.102	432	138.4	107.8	0.29	1.50
	2.079	475	167.3	128.9		
	2.037	504	188.4	142.2		
Cu	2.309	332	83.0	63.3	0.20	1.11
	2.049	407	124.7	85.8		
	2.018	451	153.2	95.6		
Zn	2.146	437	144.5	95.4	–	–
	2.144	481	175.0	100.1		
	2.07	532	214.1	101.6		

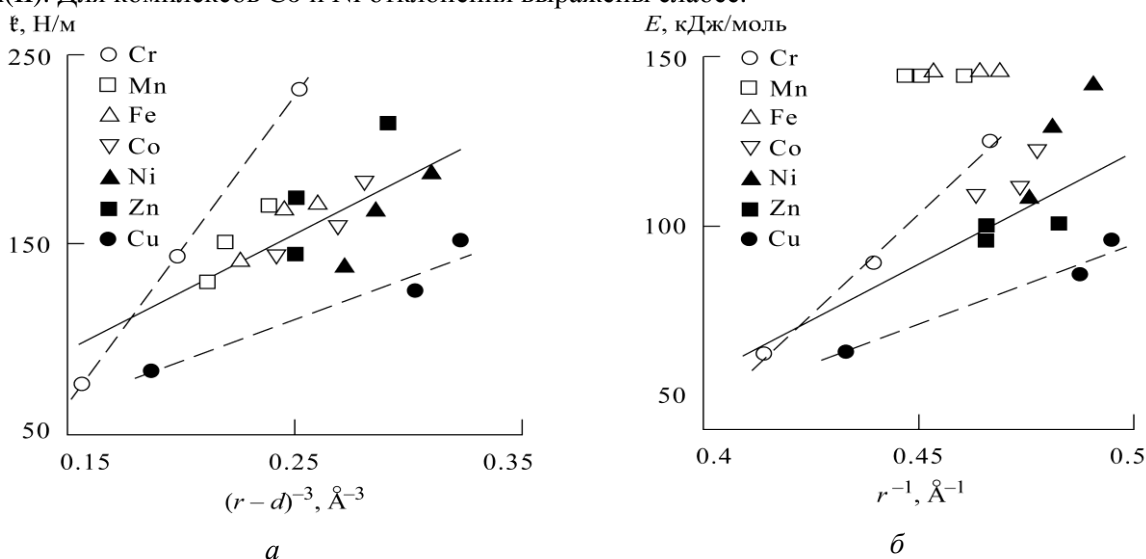


Рис. 2. Корреляционные графики межатомное расстояние r – силовая константа k (а) и межатомное расстояние r – энергия разрыва связи E (б) для связей $M\leftarrow\text{OH}_2$.

Фрагменты РФЭ-спектров указанных координационных соединений Cr–Cu приведены на рис. 3. Наблюдаемые в комплексах $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ значения μ больше, чем в чистых металлах и сплавах Mn, Fe и Co [14]. Это объясняется как увеличением числа неспаренных $3d$ -электронов при ионизации атома металла, так и отсутствием в неорганической полимерной цепи – $M\text{--O}(4)\text{--P}(2)\text{--O}(5)\text{--}$ (рис. 1) $d\text{--}d$ перекрытия электронных состояний атомов переходных металлов. По-видимому, наблюдаемые отклонения энергии разрыва связей $M\leftarrow\text{OH}_2$ от корреляции Полинга с межатомными расстояниями $M\text{--O}(w)$ могут быть объяснены влиянием значительной спиновой плотности в окрестности атома металла-комплексообразователя.

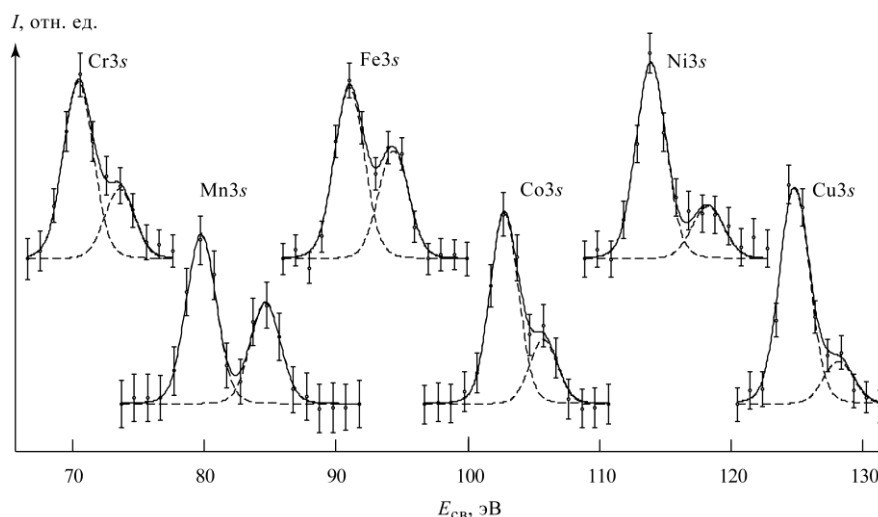


Рис. 3. Фрагменты РФЭ-спектров координационных соединений $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$.

Наблюдаемая anomальная прочность связи Fe–O объясняет устойчивость Fe-содержащих гетерометаллических координационных полимеров $[(\text{Fe},\text{Zn})(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ или $[(\text{Fe},\text{Cd})(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$, которая обуславливает высокую эффективность цинковых и кадмиевых комплексов НТР как ингибиторов коррозии стали в водных средах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

Список цитируемой литературы

1. *Badger R.M.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 128–131. doi: 10.1063/1.1749433.
2. *Pauling L.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 8. P. 662–666. doi: 10.1021/j150518a015.
3. *Smith R.P.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 9. P. 1293–1296. doi: 10.1021/j150543a033.
4. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 10. С. 634–640. doi: 10.1134/S1070328415100073.
5. *Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325–2333. doi: 10.1021/ic0110373.
6. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 915–921. doi: 10.1134/S1063774515060334.
7. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729–735. doi: 10.1134/S1070328415110081.
8. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238–246. doi: 10.1134/S1063774516020243.
9. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233–239. doi: 10.1134/S1063774515010228.
10. *Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M.* // Inorg. Chem. Comm. 2005. N. 8. P. 254–258. doi: 10.1016/j.inoche.2004.12.019.
11. *Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Закирова Р.М. и др.* // Изв. РАН. Серия Физическая. 2017. Т. 81. № 3. С. 394–396. doi: 10.3103/S106287381703008X.
12. *Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V., Ponomaryov A.G.* // J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena. 2004. V. 137–140. P. 383–385. doi: 10.1016/j.elspec.2004.02.115.
13. *Fadley C.S., Shirley D.A.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1109–1120. doi: 10.1103/PhysRevA.2.1109.
14. *Маратканова А.Н., Соснов В.А., Шабанова И.Н., Келлер Н.В.* // Журнал структ. хим. 1998. Т. 39. № 6. С. 1093–1097. doi: 10.1007/BF02903601.

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.С. Покатилов¹, А.О Макарова¹, А.С. Сигов¹, В.В. Покатилов¹, Е.Ф. Певцов¹,
В.В. Китаев², Д.А. Сарычев²

¹МИРЭА- Государственный технологический университет, Москва, РФ

²Институт физики южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

Аморфный сплав $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$, полученный сверхбыстрой закалкой расплава, исследован методами ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{11}B и мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe при температурах 4.2К, 16К–300К. Рентгенографический дифракционный анализ установил, что сплав был рентгеноаморфным. Исследования показали, что аморфный сплав состоит из микрообластей (нанокластеров) с ближними порядками типа тетрагональной фазы $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ и $\alpha - (\text{Fe,Cr})(\text{B})$, содержащих атомы хрома в ближайшем окружении атомов бора и железа.

STUDY OF AMORPHOUS ALLOY $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ BY NMR AND MOSSBAUER SPECTROSCOPY METHODS

V. S. Pokatilov¹, A. O. Makarov¹, V. V. Pokatilov¹, E. Ph. Pevtsov¹, V. V. Kitaev²,
D. A. Sarychev²

Amorphous alloy $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ obtained by ultrafast melt quenching was studied by nuclear magnetic resonance on ^{11}B nuclei and Mössbauer spectroscopy on ^{57}Fe nuclei at a temperature of 4.2 K, 16K–300K. X-ray diffraction analysis showed that the alloy was x-ray amorphous. Studies have shown that the amorphous alloy are composed of micro domains (nanoclusters) with short range order of tetragonal $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ and $\alpha - (\text{Fe,Cr})(\text{B})$ phases containing chromium atoms in the nearest environment of boron and iron atoms.

Аморфные сплавы на основе Fe-B, применяемые в технике, содержат, как правило, дополнительно *s*, *p*, *d*-атомы. Эти атомы оказывают сильное влияние на физические свойства аморфных сплавов. Локальная атомная и магнитная структура аморфных металлических ферромагнитных сплавов Fe-B, содержащих примесные *s*-, *p*- и *d* – атомы, остается мало изученной. Это обусловлено тем, что классические структурные методы исследования атомной и магнитной структуры магнитных материалов основаны на дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Дифракционные спектры аморфных металлических сплавов, полученные этими методами, представляют собой «гало» [1] и аморфный металлических сплав рассматривается как рентгеноаморфный [2]. Дифракционный рентгеновский спектр в виде гало означает, что аморфные сплавы на основе Fe-B состоят из микрообластей (в виде нанокристаллов или нанокластеров) размерами менее 2 нм [2].

Методы, основанные на сверхтонких взаимодействиях (ядерный магнитный резонанс, эффект Мёссбауэра), позволили установить особенности локального атомного и магнитного порядка в этом классе материалов, например, существование микрообластей (нанокластеров) с различными ближними порядками (БП) [например, 3-6], зависимость их количества от состава аморфных сплавах Fe – B [5-7]. Цель данной работы - исследование влияния замещения атомов железа на атомы хрома на локальную атомную и магнитную структуры аморфного сплава $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{11}B и мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe .

Аморфный сплав $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ приготовлен методом сверхбыстрой закалки расплава на вращающийся стальной диск (методом спинингования). Рентгенографический анализ исследуемых образцов в виде ленточек толщиной 20 мкм и шириной 10 мм показал, что образцы были *рентгеноаморфными*. Химический и рентгеноспектральный анализы подтвердил состава сплава с точностью 0.1 вес. %.

Измерения резонансных спектров на ядрах ^{11}B выполнены при помощи импульсного ЯМР спектрометра при 4.2К в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ при 4.2К. Мессбауэровские исследования проведены на спектрометре MS1104Em (разработка Института Физики Южного федерального университета). Спектры образцов измерялись при температурах 16–300К. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использована программа SpectrRelax [9]. Были восстановлены распределения сверхтонкого магнитных полей $p(H)$, квадрупольных смещений $p(\epsilon)$ и сдвигов линий $p(\delta)$ методом, описанным в [9], предположив наличие линейной корреляции между всеми сверхтонкими параметрами спектра: сдвигом мессбауэровской линии δ , квадрупольным сдвигом ϵ и сверхтонким магнитным полем (СТМП) H . Измерены температурные зависимости средних значений СТМП $H_c(T)$, квадрупольных сдвигов $\epsilon_c(T)$ и сдвигов линий $\delta_c(T)$ для сплава $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ в области температур 16 - 300К.

Спектр ЯМР сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ сравнительно узкий и его максимум находится при частоте $\nu_m = 37.6$ МГц, а при $x=20$ ат.% Cr максимумы спектров уже лежат при 21.5 МГц. Замещение атомов железа на атомы хрома приводит к существенному уширению спектров и смещению их в сторону меньших частот. Мы полагаем, что исследуемые рентгеноаморфные сплавы $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0, 20$) содержат нанокластеры типа $\alpha\text{-(Fe,Cr)(B)}$ и $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ с разными количествами атомов хрома в нанокластерах в зависимости от состава сплава в соответствии с данными [4, 7, 8]. Спектры ЯМР раскладывались на два гауссовских парциальных спектра (используя пакет программ Origin) для состояний атомов бора в нанокластерах типа фаз $\alpha\text{-(Fe,Cr)(B)}$ и $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$. Оказалось, что относительные площади S_1 для фазы $\alpha\text{-(Fe,Cr)(B)}$ и S_2 для фазы $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ этих парциальных спектров и, соответственно, количества нанокластеров в сплавах в пределах оценки практически не зависят от состава сплава и равны $(60\pm 7):(40\pm 7)$ и близки к отношению аналогичных интенсивностей в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85-x}\text{B}_x$ ($x=16-12$) [7, 8].

Атом бора не имеет магнитного момента и поэтому его сверхтонкое поле (СТП) на ядрах ^{11}B определяется Ферми контактным взаимодействием. В этом случае СТП пропорционально плотности s-электронов на ядре ^{11}B [3, 5, 7]. Поляризация s-электронов производится 3d-электронами магнитных атомов железа и хрома, окружающих атом бора, благодаря s-d обменному взаимодействию. СТП на ядре немагнитного атома обычно записывается в виде

$$H = a(\text{B})N_1 \mu_1(T), \quad (1)$$

где $a(\text{B})$ – константа сверхтонкой для ядер бора, N_1 число магнитных атомов Т, железа в данном случае, в первой координационной сфере (КС) атомов бора и $\mu_1(\text{Fe})$ – средний магнитный момент магнитных атомов в 1КС атома бора. Эта формула показывает связь между сверхтонким полем на ядрах ^{11}B и числом магнитных атомов в 1КС атомов бора (т.е. ближним порядком) и средним магнитным моментом магнитных атомов в 1КС. Константы связи $a(\text{B})$ для ядер ^{11}B в фазах $t\text{-Fe}_3\text{B}$ and $\alpha\text{-Fe(B)}$ в сплавах Fe_xB_{15} были определены в работах [3, 5, 7]. Так как константы поляризации $a(\text{B})$ в нанокристаллах аморфных сплавах и в объемных фазах одни и те же [3-8], мы оцениваем по формуле (1) средние магнитные моменты μ_1 в 1КС в ближайшем окружении атомов бора в аморфных сплавах $\text{Fe}_{(85-x)}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0, 20$). Обнаружено, что при 4.2К в аморфном сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ при 4.2К средний магнитный момент атомов железа $\mu_1(\text{Fe})$ равен 2.13 ± 0.03 μ_B в нанокластере $\alpha\text{-Fe(B)}$, а в нанокластере $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ равен 1.91 ± 0.03 μ_B . Заметим, что СТП на ядрах ^{11}B в рассматриваемых нанокластерах относятся к средним значениям $\mu_1(T)$. В сплаве $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ при 4.2К средний магнитный момент, обусловленный атомами железа и хрома, $\mu_1(\text{Fe,Cr})$ в нанокластерах типа $\alpha\text{-(Fe,Cr)(B)}$ равен $\mu_1(\text{Fe,Cr}) = 1.26 \pm 0.03$ μ_B и в нанокластере типа $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ $\mu_1(\text{Fe,Cr}) = 0.60 \pm 0.03$ μ_B .

Из данных по распределениям СТП на ядрах ^{57}Fe $p(H)$ в области температур 16-170К получены температурные зависимости средних СТП H_{cp} . В рамках модели эффективного молекулярного поля (функции Бриллюена) для температурной зависимости H_{cp} для сплава $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ определена температура магнитного перехода Кюри $T_C = 165 \pm 2$ К. Замещение атомов железа 20 ат.% хрома в аморфном сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ ($T_C = 600$ К) $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ уменьшает температуру T_C на 435 К.

Спектры распределений квадрупольных смещений на ядрах ^{57}Fe $p(\epsilon)$ в области температур 170 - 300К содержали два частично разрешенных пика. Например, при $T = 300$ К максимумы пиков находятся при $\epsilon_1 = 0.152\pm 0.003$ мм/с и $\epsilon_2 = 0.293\pm 0.003$ мм/с. Отношение интенсивностей пиков 54:46 (± 3). Мессбауэровский спектр сплава $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ при 300К (выше T_C)

несимметричный. Он раскладывался на два дублета. Значения квадрупольных смещений этих парциальных спектров и отношения интенсивностей совпадают с данными, полученными из $\rho(\epsilon)$. Эти результаты показывают, что при $T > T_c$ (в парамагнитном состоянии) аморфный сплав содержит микрообласти (нанокластеры) с двумя неэквивалентными локальными структурными состояниями атомов железа.

При низких температурах, $T < T_c$ профили распределений СТМП на ядрах ^{57}Fe $\rho(H)$ также содержали два пика. Например, при 16К СТМП, соответствующие этим максимумам, равны $H_1=(70\pm 4)\text{кЭ}$ и $H_2=(171\pm 4)\text{кЭ}$, а отношением интенсивностей пиков равно $56:44(\pm 4)\%$. Эти данные показывают, что в этих двух нанокластерах наблюдаются разные значения СТМП и, следовательно, разные величины локальных магнитных моментов атомов железа. Нанокластеры с большим СТП имеют локальную атомную структуру типа $\alpha\text{-(Fe,Cr)(B)}$, а нанокластеры с меньшим СТП принадлежат нанокластерам с ближним порядком типа $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$.

СТП на ядрах ^{57}Fe атомов железа $H(\text{Fe})$ в аморфных магнитных сплавах на основе железа и локальный магнитный момент атомов железа μ связаны между собой соотношением [3, 5, 7, 8]:

$$H(\text{Fe}) = D \cdot \mu(\text{Fe}), \quad (2)$$

где D - константа пропорциональности между СТП H и $\mu(\text{Fe})$. Мы провели анализ зависимости среднего СТП на ядрах ^{57}Fe и средним магнитным моментом в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$ и было установлено, что константа $D = -134,5 \pm 4,1 \text{ кЭ}/\mu_B$. Используя данные о сверхтонких полях на ядрах ^{57}Fe для атомов железа в рассматриваемых двух нанокластерах при 16К, были определены средние магнитные моменты на атомах железа в этих нанокластерах в аморфных сплавах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$. Получено, что при 16К в нанокластерах типа $\alpha\text{-(Fe,Cr)(B)}$ средний магнитный момента атомов железа оценивается как $\mu(\text{Fe}) = 1.27 \pm 0.05 \mu_B$, а в нанокластерах типа $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ $\mu(\text{Fe}) = 0.52 \pm 0.05 \mu_B$. Нейтронографические исследования показали, что в бинарных сплавах $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ при $x = 0-0.2$ магнитные моменты атомов железа лежат в области значений $2,2-2.1 \mu_B$, а магнитные моменты атомов хрома отрицательны и лежат в области значений $(-1.0)-(-0.7) \mu_B$. Вероятно в аморфных сплавах Fe-B-Cr, пересыщенных атомами бора [2], замещение атомов железа с магнитными моментами $2,2-2.1 \mu_B$ атомами хрома с магнитными моментами $(-1.0)-(-0.7)$ в присутствии больших содержаний атомов бора приводит к сильному снижению локального магнитного момента атомов железа.

Исследования локальной атомной и магнитной структуры аморфных сплавов $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$ методами ЯМР на ядрах ^{11}B и мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe показали, что аморфные (рентгеноаморфные) сплавы состоят из нанокластеров типа $\alpha\text{-(Fe,Cr)(B)}$ и $t\text{-(Fe,Cr)}_3\text{B}$ в почти равных долях. Наблюдается резкое уменьшение средних магнитных моментов атомов в ближайшей координационной сфере атомов бора, а также магнитных моментов атомов железа в аморфном сплаве $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 17-02-00911а), Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 3.5859.2017/8.9 и 3.5346.2017/8.9) и РГУ МИРЭА (грант Университетский).

Список цитируемой литературы

1. Аморфные металлические сплавы, под ред.Ф.Е.. Любарского, М. Металлургия,1987, 572с.
2. Глезер А. М. //Рос. хим. ж. 2002.Т. XLVI. №5. С. 57-63.
3. Zhang Y.D., Budnick J.I., Ford J.C., Hines W.A., Sanches F.H.. //J. Appl. Phys. 1987. V. 61. P. 3231- 3232.
4. Pokatilov V., Djakonova N., //Hyperfine Interact. 1990. V. 59. P. 525–528.
5. Zhang Y.D., Budnick J.I., Ford J.C., Hines F.H.. //J. Mang. Magn. Mater. 1991. V. 100. P. 13-37.
6. Покатилов В.С., Покатилов В.В., Дьяконова Н.Б.. //Изв. РАН Серия физ. 2007. Т. 71. С. 1630-1632.
7. Покатилов В.С.//ФТТ, 2007. Т. 49. С. 2113-2117.
8. Покатилов В.С.//ФТТ, 2009. Т. 51. С. 134-140.
9. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др. // Письма в ЖЭТФ, 2014. Т.100 (7). С. 518-524.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ В ВЕЩЕСТВЕ

О.В. Малышкина, Г.С. Шишков

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет»,
170100 г. Тверь ул. Желябова, 33
Olga.Malyshkina@mail.ru*

Проведен сравнительный анализ прохождения температурных волн через вещество при индицировании волны синусоидально модулированным тепловым потоком и тепловым потоком в форме меандра. Показано, что в динамическом режиме увеличение коэффициента теплопроводности материала приводит к уменьшению прошедшего через образец количества теплоты.

FEATURES OF THE TEMPERATURE WAVE PROPAGATION IN THE MATERIAL

O.V. Malyshkina, G.S. Shishkov

*Tver State University 170100 Tver, ul. Zelyabova, 33
Olga.Malyshkina@mail.ru*

A comparative analysis of the temperature wave passing through a solid was performed for cases of modulation of the heat flux both sinusoidal and rectangular (meander) form. It is shown that, in a dynamic mode, an increase in the thermal conductivity of a material leads to a decrease in the amount of heat transmitted through the sample.

Для понимания процессов переноса тепла и распространения температурных волн в различных средах, необходимо четко представлять механизмы распространения температурных волн в веществе. Так, воздействие оптического и инфракрасного излучения на вещество приводит к дополнительному эффекту – нагреву поверхности с дальнейшим распространением тепла вглубь материала. Существующие на настоящий момент подходы к распространению тепла разработаны для полугораниченных тел. В тоже время, используемые на практике структуры имеют конечные толщины. При отсутствии внутри твердого тела источников тепла изменение его температуры может происходить только за счет внешних источников, воздействующих на одну из поверхностей. Если воздействие источников является периодическим, то можно говорить о температурной волне, которая будет распространяться от поверхности вглубь тела. При этом необходимо учитывать, что глубина проникновения теплового потока (или температурной волны) в вещество не зависит от природы нагрева поверхности. Это может быть как внешнее электромагнитное излучение (оптическое, инфракрасное) так и непосредственный контакт с нагреваемым телом (в стационарном или динамическом режимах).

В этом аспекте проблема распространения температурных волн в твердом теле принимает особое научное значение в свете выявления и анализа особенностей проникновения температурных волн в структуры конечных размеров и формирования в них тепловых полей.

В работе проведен сравнительный анализ распространения температурных волн в твердом теле при различных способах модуляции теплового потока – синусоидальной и прямоугольной (в форме меандра).

Распределение температуры в образце находилось из решения уравнения теплопроводности для случая распространения плоского теплового фронта (т.е. одномерная задача). При синусоидальной и прямоугольной модуляции теплового потока в образце толщиной d соответственно имеем

$$\Theta_{\sim}(x,t) = \frac{W_{\sim}}{k} \frac{\exp(-\varphi \cdot x)}{\varphi} \exp(i\omega t), \quad (1)$$

$$\Theta(x,t) = \frac{2W_o}{k} \left(\frac{\tau}{T_m} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{Sin}(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \frac{\text{ch}[\varphi_n(d-x)]}{\varphi_n \text{sh}(\varphi_n d)} + \frac{W_o}{k} \left(\frac{\tau}{T_m} \right) \left[\frac{(d-x)^2}{2d} \right], \quad (2)$$

где W_o – плотность теплового потока, поглощаемая поверхностью образца, k – коэффициент теплопроводности, x – координата, t – текущее время, $\varphi_n = (1+i)(n\omega/2\alpha)^{1/2}$, α – коэффициент тепловой диффузии. Колебания температуры образца рассмотрены для установившемся режима (решение соответствующего дифференциального уравнения при условии $t \rightarrow \infty$) [1], т.е. происходят относительно некоторой средне стационарной температуры.

Расчет зависимости изменения температуры производился для образца диэлектрического материала, имеющего коэффициент теплопроводности (k) ~ 0,6 Вт/м·К, от времени для фиксированной глубины – рис. 1. При расчете рассматривался один период модуляции с частотой 10 Гц. При толщине образца (d) 1 мм, это соответствует глубине проникновения температурной волны (l) ~ 0,1 мм. За глубину проникновения температурной волны в кристалл (l) принимается величина, на которой среднее изменение температуры в e раз меньше амплитудного значения [1, 2]:

$$l = (\alpha / \pi f)^{1/2}. \quad (3)$$

Как видно из представленных расчетов (рис.1), различия между случаями прямоугольной и синусоидальной модуляции теплового потока имеют место только непосредственно на поверхности образца, на которую воздействует тепловой поток – т.е. в начальный момент воздействия теплового импульса.

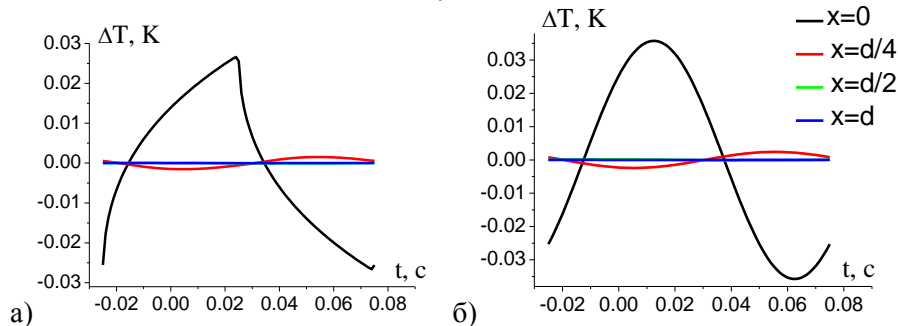


Рис. 1. Зависимость изменения температуры от времени на разной глубине образца. а – прямоугольная модуляция, б – синусоидальная модуляция теплового потока. $W_o = 80$ мВт/см²

Для выявления причин такого поведения температурной волны, рассмотрим скорость изменения температуры $Q = \partial\Theta/\partial t$. Для синусоидальной Q_{sin} и прямоугольной Q_{np} модуляции теплового потока соответственно имеем:

$$Q_{sin}(x,t) = \frac{W_o}{k} \frac{\exp(-\varphi \cdot x)}{\varphi} i\omega \exp(i\omega t), \quad (4)$$

$$Q_{np}(x,t) = \frac{2W_o}{k} \left(\frac{\tau}{T_m} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{Sin}(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} i n\omega \exp(in\omega t) \frac{ch[\varphi_n(d-x)]}{\varphi_n sh(\varphi_n d)}, \quad (5)$$

Соответствующие расчетные графики зависимости скорости изменения температуры от времени для различных глубин представлены на рисунке 2.

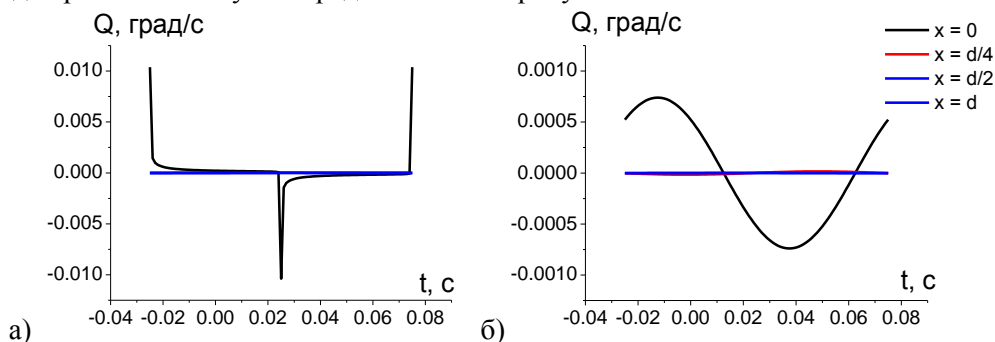


Рис. 2. Зависимость скорости изменения температуры от времени на разной глубине образца. а – прямоугольная модуляция, б – синусоидальная модуляция теплового потока. $W_o = 80$ мВт/см²

Как можно видеть, скорость изменения температуры отлична от нуля только на нагреваемой поверхности ($x = 0$). В тоже время если для случая синусоидальной модуляции теплового потока она имеет не нулевое значение в течение всего периода модуляции, то при прямоугольной модуляции, она отлична от нуля только в начальный момент прямоугольного импульса.

Таким образом, различие изменения температуры вблизи нагреваемой поверхности образца (рис. 1) обусловлено тем, что в случае прямоугольной модуляции теплового потока скорость нагрева поверхности является линейной функцией времени, а синусоидальной – гармонической (рис. 2). Данный факт, при использовании в экспериментах по исследованию пирозлектрических свойств динамическим методом прямоугольно модулированного теплового потока, позволяет в расчетах считать изменение температуры поверхности образца линейной функцией времени [3]. Как следствие, в случае прямоугольной модуляции теплового потока отсутствует сдвиг фаз между колебаниями температуры и пиротокком.

В дальнейшем при сравнении распространения температурных волн в материалах с различными тепловыми характеристиками использовалась прямоугольная модуляция теплового потока. На рисунке 3 представлен расчет температуры для диэлектрика ($k = 0,65 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) и металла ($k = 85 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) проведенный по формуле (2) для тепловых потоков разной мощности. При расчете геометрические параметры образцов и мощность теплового потока в обоих случаях использовались одинаковые. Таким образом, различие в величине изменения температуры определяется только тепловыми характеристиками материала, через который проходит температурная волна. Как можно видеть из результатов проведенных расчетов (рис. 3), для металлов, теплопроводность которых на несколько порядков выше, изменение температуры почти на два порядка меньше, чем для диэлектрика. Этот результат согласуется с выводом сделанном в работе [1], что при периодическом изменении температуры поверхности, температура образца изменяется обратно пропорционально коэффициенту теплопроводности.

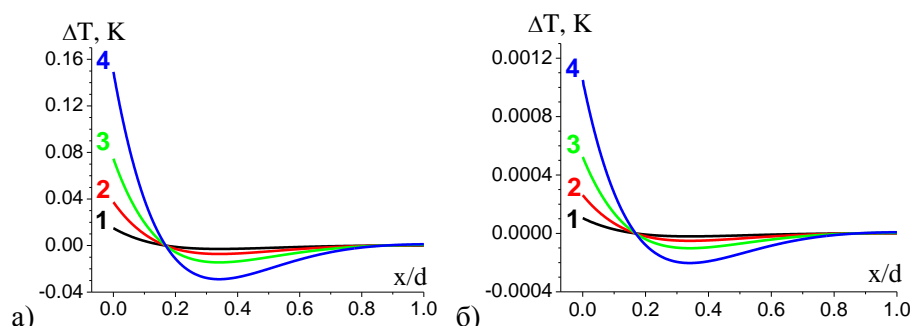


Рис. 3. Распределение температуры по толщине образца диэлектрика (а) и металла (б) при воздействии на образец тепловых потоков плотностью: 20 (1), 50 (2), 100 (3) и 200 (4) мВт/см²

На практике это должно означать, что изменение температуры поверхности, противоположной нагреваемой, должно быть минимальным для материала с наибольшим значением коэффициента теплопроводности и максимальной для материала с наименьшим значением коэффициента теплопроводности. Данные рассуждения применимы для материалов с близкими значениями удельной теплоемкости и толщинами образцов. Для проверки данного вопроса был поставлен эксперимент по непосредственному изменению температуры поверхности образца, помещенного на элемент Пельтье, на который подавался ток с периодическим изменением полярности частотой 0.05 Гц. Таким образом, задавалось периодическое изменение температуры элемента Пельтье. Измерения проводились непосредственно для элемента Пельтье и для образцов стали ($d = 1,2 \text{ мм}$), меди ($d = 1,2 \text{ мм}$) и графита ($d = 1,5 \text{ мм}$), которые помещались на элемент Пельтье. Тепловые характеристики исследуемых образцов приведены в таблице 1. Температура поверхности образцов и элемента Пельтье измерялась с помощью термопары, параллельно производилась запись температуры с использованием инфракрасной тепловизионной камеры FLIR T250 (рис. 4). Поскольку количественные значения температуры, определяемые камерой, зависят от коэффициента излучения поверхности измеряемого материала, то, во избежание погрешности в измерении

температуры, результаты, представленные на рисунке 3, были откалиброваны согласно показаниям термопары.

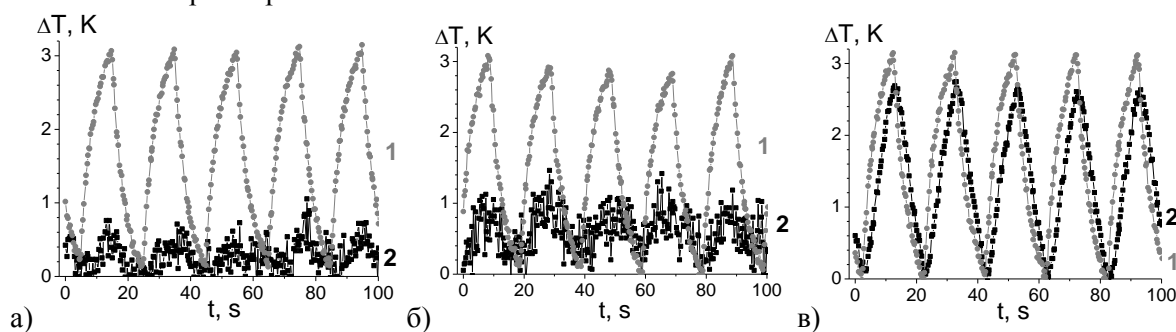


Рис. 4. Колебания температуры элемента Пельтье (кривые 1) и образцов меди (а), стали (б) и графита (в) (кривые 2).

Согласно представленным на рисунке 4 результатам, температура тыльной стороны образца графита значительно превосходит аналогичные значения для образцов меди и стали. Таким образом, его теплопроводность должна быть намного меньше. В то же время его теплопроводность, измеренная в статическом режиме на анализаторе теплопроводности и теплопроводности XFA 500LT фирмы Linseis Messgeraete GmbH (Германия), имеет значение промежуточное между значениями меди и стали. В связи с этим, нами были проведены измерения тепловых характеристик образца графит в динамическом режиме по методике, описанной в работе [4]. Полученное значение коэффициента теплопроводности представлено в последнем столбце таблицы 1. Данное значение полностью согласуется с результатами, представленными на рисунке 4.

Таблица 1. Теплофизические характеристики меди, стали и графита.

	удельная теплоемкость Дж/г·К	теплопроводность в статическом режиме, Вт/м·К	динамическая теплопроводность, Вт/м·К
медь, $d = 1.2$ мм	0.4 [5]	390 [5]	390 [6]
сталь, $d = 1.2$ мм	0.44 [5]	40 [5]	40 [6]
графит, $d = 1.5$ мм	0.6 *	104 *	2

* результаты измерения для исследуемого образца на анализаторе XFA 500LT.

Возможное объяснение того факта, что теплопроводность меди и стали в динамическом режиме совпадает с их «статической» теплопроводностью, тогда как для графита она в несколько раз меньше, состоит в следующем. Медь и сталь – металлы, у которых преобладает электронная теплопроводность, тогда как графит не относится к металлам и, следовательно, основной вклад в его теплопроводность должны давать фононы. Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о взаимодействии температурной волны, проходящей через материал с колебаниями кристаллической решетки.

Результаты работы получены в рамках выполнения базовой части государственного задания Минобрнауки РФ №3.8032.2017/БЧ.

Список цитируемой литературы

1. Карслоу, Г. Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука 1964. 488 с.
2. Телегин А.С., Швыдкий В.С., Ярошенко Ю.Г. Тепло-массоперенос. М.: Академкнига. 2002. 455 с.
3. Malyshkina O.V., Movchikova A.A., Kalugina O.N., Daineko A.V. // Ferroelectrics. 2011. V. 424(1). P. 28.
4. Мальшикина О.В., Калугина О.Н., Гаваян М.Ю., Каплунов И.А. // ФТТ, 2015. Т. 57. С. 2102
5. Пехович А.И., Жидких В.М. Расчеты теплового режима твердых тел. Л.: Энергия. 1976. 352 с.
6. Мальшикина О.В., Шишков Г.С. // Известия РАН. Серия физическая. 2016, Т. 80, С. 800.

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ti_{67}Al_{33}$

Ж.Х.Мурлиева^{1,2}, Д.К.Палчаев¹, М.Э.Исхаков¹, М.Х.Рабданов¹

¹Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства, г. Махачкала, Россия
e-mail: zhariyat @ mail.ru

Приведены результаты *in situ* исследований электросопротивления (ρ) и коэффициента теплового расширения (α) поликристаллического интерметаллида $Ti_{67}Al_{33}$ от 300К до 1000К. Установлено, что $\rho(T)$ монокристаллического и поликристаллического образцов существенно отличаются, а соответствующей термообработкой можно управлять значениями ρ . Показано наличие прямой корреляции зависимостей $\rho=f(T)$ и $\alpha=f(T)$ для микрокристаллического образца в исследованном интервале температур.

ELECTRICAL RESISTANCE AND THERMAL EXPANSION OF INTERMETALLYLIDE $Ti_{67}Al_{33}$

Murliева Zh.Kh.^{1,2}, Palchayev D.K.¹, Iskhakov M.E.¹, Rabadanov M.Kh.¹

¹Dagestan State University, Makhachkala, Russia

²Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, Russia
e-mail: zhariyat @ mail.ru

The results of *in situ* studies of the electrical resistivity (ρ) and the thermal expansion coefficient (α) of the polycrystalline $Ti_{67}Al_{33}$ in the 300-1000K range are presented. It has been established that $\rho(T)$ of single- and polycrystalline samples differ substantially, and by means of appropriate heat treatment, the absolute values ρ can be controlled. It is shown that there is a direct correlation between the dependences $\rho=f(T)$ and $\alpha=f(T)$ for a microcrystalline sample in the studied temperature interval.

Структура и свойства сплавов Ti-Al, в том числе типа α_2-Ti_3Al , широко используемых в авиастроении, ракетостроении, судостроении и т.д., исследованы под различными воздействиями [1-9]. В работах [6,8] показано, что монокристаллам составов $Ti_{71,3}Al_{28,7}$, $Ti_{68,1}Al_{31,9}$ и $Ti_{67}Al_{33}$ со структурой α_2-Ti_3Al (структура типа $D0_{19}$) [6], а также механической смеси $Ti_{60}Al_{40}$ ($\alpha_2+\gamma$) [5] присущи высокие значения ρ . Максимальные значения сопротивления $\rho > 2,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, по сведениям авторов [6], имеет стехиометрический состава $Ti_{75}Al_{25}$. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) всех этих сплавов с температурой падает [5, 6, 8]. Согласно правилу Моояа [8], проводники со значениями $\rho < 2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м имеют преимущественно положительный ТКС, а с $\rho > 2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м – отрицательный. Однозначного понимания причин аномального поведения ТКС этих интерметаллидов пока нет [5, 6, 8]. Заметим, что на практике предпочтительнее использование поликристаллических проводников, поскольку их производство менее трудоемко и энергозатратно. Характерное для обычных металлов правило: $\rho_{mon} = \rho_{||} + 2\rho_{\perp} = \rho_{pol}$, где (ρ_{mon}) и (ρ_{pol}) сопротивления монокристалла и поликристалла, в интерметаллидах нарушатся, из-за возможности существования в них двухфазного состояния в результате диффузионных фазовых переходов.

Нами установлено [10-14], что у классических металлических проводников $\rho(T)$ линейно связано с произведением объемного коэффициента теплового расширения $\beta(T)T$ на температуру (для поликристаллических образцов $\beta=3\alpha$, где α – линейный КТР). Наличие такой связи проверено для двадцати шести нормальных металлов и 3d- металлов (в ферро- и пара-фазах) [10], сплавов, претерпевающих фазовые переходы второго рода типа «атомный порядок-беспорядок» [12], а также нержавеющей сталей [13] с относительно низким статическим беспорядком. Обоснование такой связи приведено [10,11,14] в рамках признанных теорий.

Согласно теореме вириала, с учетом второго начала термодинамики, комплекс $\beta(T)T$ представляет отношение энергии, рассеиваемой возбужденной системой, к полной энергии, приобретаемой ею при наличии внешнего поля. В настоящей работе предпринята попытка установления механизмов, приводящих к аномальному поведению $\rho(T)$ интерметаллидов со структурой типа $D0_{19}$, на основе результатов исследования (*in situ*) электросопротивления и теплового расширения (КТР) поликристаллического $Ti_{67}Al_{33}$, а так же корреляции этих зависимостей.

Поликристаллический образец $Ti_{67}Al_{33}$ был получен индукционной плавкой при $\sim 1800^\circ C$ из чистого Ti марки ВТ1-0 (99.8%) и Al марки АВР (99.995%) с последующей механической обработкой. Размеры образца $\sim 5 \times 5 \times 80$ мм³, рабочий участок для измерения разности потенциалов ~ 70 мм. Измерения сопротивления (4-х зондовый способ) и КТР (метод кварцевого дилатометра) *in situ* в интервале от 300К до ~ 1000 К проводились одновременно на одном и том же образце, в одних и тех же условиях. Предельная погрешность оценки ρ и α

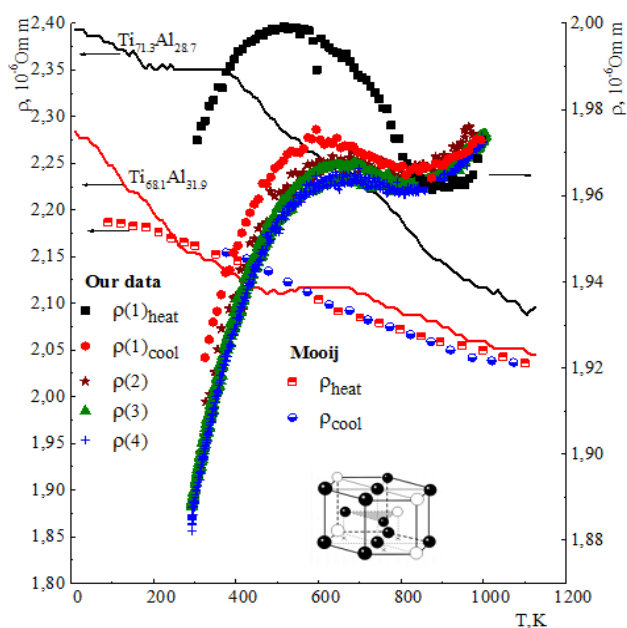


Рис. 1. Зависимости $\rho=f(T)$: нашего образца при нагреве и охлаждении (в скобках указаны номера циклов) и образцов из работ [6,8]. На нижней вставке – элементарная ячейка стехиометрического Ti_3Al (белые шары – Al).

по мере снижения доли Ti значения ρ сплавов со структурой типа $D0_{19}$ падают. У нашего образца до $\sim 525^\circ C$ характер $\rho(T)$ металлический, который сменяется на полупроводниковый (вплоть до $\sim 950^\circ C$), а затем опять – на металлический. Причину лабильности структуры типа $D0_{19}$ можно понять из фрагмента ее элементарной ячейки (см. вставку на рис. 1). При замещении атомов Ti атомами Al для составов, близких к Ti_3Al , отношение c/a в гексагональной структуре $\alpha-Ti$ существенно изменяется с образованием фаз Юм-Розери, когда число электронов, приходящихся на один атом, близко к 3,75. Стабилизация структуры Ti_3Al ($a=0,5793$ нм, $c=0,4655$ нм, $c/a=0,803$) связана как с размерным, так и с электронным фактором, поскольку здесь имеет место [9] слабое сверхструктурное сжатие (в среднем по решетке).

На рисунке 2 приведены зависимости $\rho(T)$ при нагревании в «метастабильном» и при охлаждении уже в «стабилизированном» состоянии для каждой серии измерений образца: исходного, после «отпуска» и после отжига. После «отпуска» образца значения ρ снизились, и проявился гистерезис с еще большей амплитудой, который исчез уже в 3-м цикле. После отжига (при $1100^\circ C$) сопротивление образца при 300К такое же, как после «отпуска». В процессе нагревания оно возрастает до значения ρ для исходного образца в стабилизированном состоянии при 1000К. В отличие от предыдущих серий, при охлаждении отожженного образца наблюдается гистерезис с возрастанием ρ , при этом его величина и температурная зависимость

составляла (0,5-1)% и (5-10)% соответственно.

В работе проведены результаты трех серий измерений $\rho(T)$ сплава $Ti_{67}Al_{33}$: исходного образца (после плавки и остывания в печи); образца, подвергнутого «отпуску» от $1100^\circ C$ после первых четырех циклов «нагрев-охлаждение» исходного образца; образца после отжига от $1100^\circ C$ в течение 40 часов. Результаты четырех циклов прецизионных измерений зависимостей $\rho(T)$ для исходного образца приведены на рисунке 1. В 1-ом цикле «нагрев-охлаждение» у метастабильного образца присутствует заметный гистерезис, который существенно уменьшается уже во 2-м и исчезает в 4-ом цикле, что указывает на его стабилизацию. Максимальное значение ρ нашего образца ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м) ниже, чем у монокристаллических образцов $Ti_{71,3}Al_{28,7}$, $Ti_{68,1}Al_{31,9}$ и $Ti_{67}Al_{33}$ из [5,6], знак ТКС которых в интервале от 200К до 1000К отрицательный. Из рисунка 1 следует, что

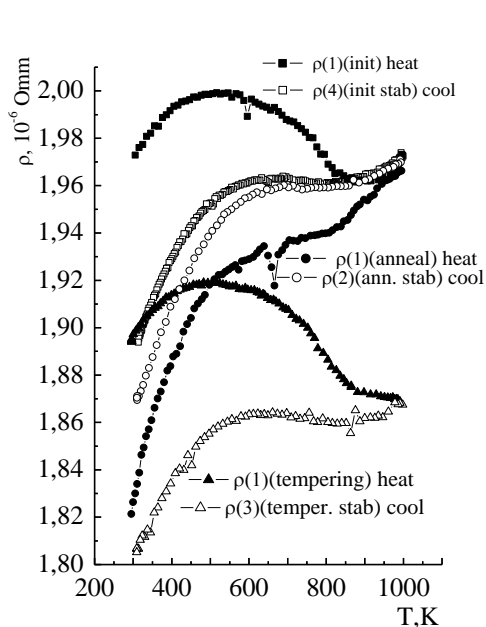


Рис. 2. Зависимости $\rho=f(T)$ $Ti_{67}Al_{33}$ при нагреве и охлаждении: исходного образца, после его отпуска и отжига (в скобках - номера циклов).

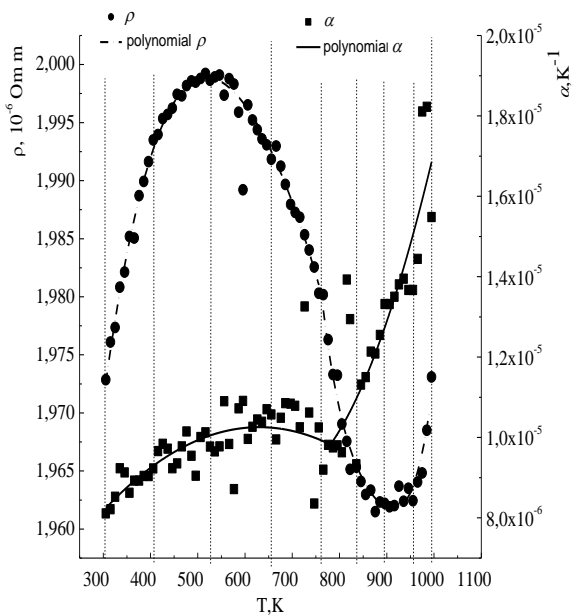


Рис. 3 Температурные зависимости электросопротивления и коэффициента теплового расширения в 1^{ом} цикле нагрева.

близки к значениям для исходного образца в стабилизированном состоянии (рис.2), что можно рассматривать как проявлением эффекта памяти сопротивления.

Результаты подробных исследований зависимостей $\rho=f(T)$ и $\alpha=f(T)$ (рис. 3) в процессе первого нагрева метастабильного образца свидетельствуют о прямой корреляции между ними и хорошо описываются двумя полиномами 4^{ой} и 2^{ой} степени, соответственно. Большой разброс экспериментальных значений КТР связан с величиной погрешности его определения. На обеих зависимостях явно прослеживаются особенности на участках, отмеченных вертикальными линиями, а точки перегиба приходятся на $\sim 765K$. Эти особенности связаны с конкуренцией и доминированием металлического и полупроводникового характеров проводимости на каждом из температурных интервалов. В интервале 300-400K доминирует металлический характер, далее включается и нарастает полупроводниковый, что приводит к насыщению зависимости $\rho=f(T)$, которая проходит через максимум при 525K. Согласно нашим данным, при этой температуре вклады от этих механизмов сравниваются, а далее, вплоть до температуры $\sim 835K$, начинает доминировать полупроводниковый механизм проводимости.

Соответствующее соотношение числа электронов, приходящихся на атом, приводит к перекрытию волновых функций обобществленных электронов и образованию дополнительных слабых ковалентных связей за счет дисперсионных сил [15]. В [6] отмечается, что с повышением температуры степень ковалентности уменьшается, а атомное упорядочение снижается. Это сопровождается возрастанием концентрации элементарных электронных возбуждений, что должно было привести к уменьшению ρ , однако этого не происходит, поскольку из-за тепловой хаотизации уменьшается и длина свободного пробега. Из-за наличия вакансий в сплавах нестехиометрического состава, к которым относится и $Ti_{67}Al_{33}$, наблюдается дополнительное разупорядочение атомов. У поликристаллических образцов благоприятных факторов для образования ковалентных связей значительно меньше, поэтому эффект отрицательного ТКС проявляется в небольшом температурном интервале, где сопротивление достигает наивысших значений (рис. 1-3). На эту же область температур, начиная с 628K, приходится аномалия в виде провала у отожженного образца, причина появления которого требует дополнительных исследований.

Для интерпретации конкуренции металлического и полупроводникового характеров зависимости $\rho=f(T)$ необходимо понимание сценария формирования и релаксации зарядовых

возбуждений при внешних воздействиях. Расшифровка этого сценария может быть выполнена на основе анализа корреляции полученных в результате *in situ* измерений значений ρ , отражающих формирование и релаксацию зарядовых возбуждений, и β , характеризующих деформационный потенциал, определяющий матричный элемент рассеяния в каждом равновесном состоянии. В отличие от обычных металлических проводников, для $Ti_{67}Al_{33}$, корреляционный анализ нами проводился отдельно для каждого из температурных интервалов, отмеченных на рисунке 3, поскольку из-за процессов локальной переполаризации атомов в элементарных ячейках в интерметаллидах типа Ti_3Al с температурой меняется характер и тип проводимости. Эти эффекты обеспечивают электронейтральность и установление определенного соотношения между значениями потенциальной и кинетической энергий, в среднем по решетке. В отличие от обычных металлических проводников, в том числе и монокристаллов со структурой Ti_3Al , где остаточное сопротивление зависит только от содержания Al, в поликристалле $Ti_{67}Al_{33}$ остаточное сопротивление (значение, экстраполированное в 0К) зависит от температуры и КТР. Однако даже при конкуренции различных механизмов, формирующих $\rho(T)$, коэффициент корреляции для всех выделенных участков по абсолютной величине превышает 0.9, кроме интервала 906-955К.

Локальные разупорядочения атомов в элементарной ячейке $Ti_{67}Al_{33}$ при соответствующей термообработке предоставляют возможность управления значениями ρ и ТКС этого интерметаллида, что актуально при создании инновационных материалов на его основе с заданными свойствами, например, с эффектом резистивной памяти.

Установлено, что в $Ti_{67}Al_{33}$ наблюдается прямая корреляция аномалий зависимостей $\rho=f(T)$ и $\alpha=f(T)$, как и для классических металлов. Изменение межатомных расстояний обязано своим существованием ангармонизму колебаний атомов решетки, что свидетельствует об определяющей роли ангармонизма не только при формировании потенциала рассеяния элементарных возбуждений, но и при формировании самих зарядовых возбуждений в результате ослабления дисперсионных сил и изменения поляризации ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ № 3.5982.2017/8.9.

Список цитируемой литературы

1. Froes F.H., Suryanarayana C., Elieser D. // J. of Material Science. 1992. V.27. P. 5113.
2. Zhang W. J., Reddy B.V., Deevi S.C //J. Scripta Materialia. 2001. 45. P. 645.
3. Chaoyan Zhang, Hua Hou, Yuhong Zhao, Xiaomin Yang et al.//International Journal of Modern Physics B. 2017. V. 31. P.1750079.
4. Латышев А.М., Бакулин А.В., Кулькова С. Е. //ФТТ. 2017. Т. 59. № 9. С. 1828.
5. Veeraraghavan D., Vijay, Vasudevan K.// Materials Science and Engineering A1. 1995.V. 192-193. № 2. P. 950.
6. Li J.G., Wei B.C., Pan M.X., Zhao D.Q. et al. //J. Materials Science and Engineering A268. 1999. P. 193.
7. Shashikala H.D., Suryanarayana S.V., Nagender Naidu S.V.//J. of Materials Science Letters. 1995. V.14. № 11. P. 785.
8. Mooij J. H.// Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V. 17. P. 521.
9. Клопотов А А, Потеев А И, Козлов Э В и др. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля. 2011 (Томск. Из-во ТПУ) 312 с.
10. Казбеков К.К., Мурлиева Ж.Х., Палчаев Д.К. // Письма в ЖТФ. 2003. Т.29. №13. С.19.
11. Палчаев Д. К., Мурлиева Ж. Х., Казбеков К. К. // ТВТ. 2007. Т. 45. №. 5. С. 1.
12. Murlieva Zh. Kh., Iskhakov M. E., Palchaev D. K. et al. //J. High Temperature. 2012. V. 50. № 5. P. 602.
13. Palchayev D.K., Murlieva Zh.Kh., Iskhakov M.E. et al.//J Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2010. V.74. № 5. P. 658.
14. Палчаев Д.К. Закономерности, описывающие связи электрических, тепловых и механических свойств твердых тел. 2016. Махачкала: Изд. ДГУ. 280 с.
15. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники и металлы. 1969. Москва: МИР. 647 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ BiFeO_3

Ж.Х.Мурлиева^{1,2}, Д.К.Палчаев¹, Г.Ш.Шапиев¹, Н.М.-Р.Алиханов¹,
С.А.Садыков¹, С.Н.Каллаев³, Д.Б.Джамалова¹

¹Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства, г. Махачкала, Россия

³Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: zhariyat @ mail.ru

Приведено сравнение структуры, тепловых и электрических свойств нано- и микрокристаллической керамики, полученных из порошков BiFeO_3 , синтезированных химическим методом и по обычной керамической технологии соответственно. Показано, что теплоемкость нанокерамики выше, чем у микрокристаллической, а электрические свойства обеих керамики испытывают сильную частотную дисперсию и разнятся между собой.

TECHNOLOGY OF PRODUCING, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANO- AND MICROCRYSTALLINE CERAMICS BASED ON BiFeO_3

Murlieva Zh.Kh.^{1,2}, Palchayev D.K.¹, Shapiev G.Sh.¹, Alikhanov N.M.-R.¹,
Sadykov S.A.¹, Kallaev S.N.³, Dzhamalova D.B.¹

¹Dagestan State University, Makhachkala, Russia

²Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, Russia

³Institute of Physics, Dag SC of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

e-mail: zhariyat @ mail.ru

The structure, thermal and electrical properties of nano- and microcrystalline ceramics obtained from BiFeO_3 powders synthesized by chemical method and by conventional ceramic technology, respectively, are compared. It is shown that the heat capacity of nanoceramics is higher than that of microcrystalline ceramic, and the electrical properties of both ceramics undergo strong frequency dispersion and differ from each other.

Реализация уникальных возможностей феррита висмута (BFO) – перспективного материала для электроники, спинтроники, сенсорной техники, устройств записи и хранения информации, преобразователей энергии и др., связана с проблемой его получения без сопутствующих фаз [1-3]. Другая причина, усложняющая достижения в BiFeO_3 линейного магнито-электрического эффекта – наличие пространственной антиферромагнитной циклоиды (62 нм). Для ее подавления, обычно, прибегают к воздействию сильными магнитными полями [4]; получают BiFeO_3 в наноразмерном виде [3,5]; используют допирование [6] редкоземельными элементами (катионное замещение).

В настоящей работе нанокристаллическая керамика получена методом искрового плазменного спекания (ИПС) нанопорошков в виде агломератов нанокристаллов BiFeO_3 , окруженных аморфной фазой. Этот метод позволяет получать керамику без заметной рекристаллизации частиц порошка и выпадения побочных фаз. Нанопорошки были синтезированы методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [7], представляющих водные растворы нитратов висмута и железа с добавлением глицина. ИПС-синтез проводился при $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение 3 минут под давлением $P=60$ МПа. Плотность нанокерамики ~ 6.50 г/см³.

Микрокристаллическая керамика была получена по обычной керамической технологии (ОКТ). Оксиды железа (Fe_2O_3) и висмута (Bi_2O_3) смешивались в агатовой ступке с использованием бутилового спирта, прессовались в брикеты под давлением 300 МПа, которые помещались в печь, разогретую до $\sim 850^\circ\text{C}$ и выдерживались при этой температуре 11 минут. После извлечения брикета проводилось его резкое охлаждение на медной пластине при

комнатной температуре. Плотность микрокристаллической керамики несколько ниже и составляет $\sim 5,6$ г/см³.

Дифракционный анализ и оценка размера кристаллитов образцов проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 с использованием излучения Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å). Измерения теплоемкости проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1Phoenix фирмы NETZSCH. Измерения емкости (C), коэффициента диэлектрических потерь (D) и активной проводимости (G) выполнялись с помощью измерителя LCR-78110G фирмы «Good Will Instrument Co».

На рисунке 1 приведены фрагменты дифрактограмм основных пиков образцов: нанопорошка, нанокерамики, микрокристаллической керамики и микрокристаллического порошка, полученного из нее после сухого помола в агатовой ступке. Все образцы относятся к группе симметрии $R3c$, т.е. кристаллы имеют ромбоэдрически искаженную ячейку перовскита. Причем, наилучшее совпадение с базой данных наблюдается у нанопорошка (рис. 1а). На дифрактограмме нанокерамики и микрокерамики наблюдается небольшое изменение интенсивности основных пиков (рис. 1 b и 1c), причем в разных направлениях, что указывает на наличие в их структуре напряжений, возникших в процессе синтеза, которые сказываются в этих керамиках по-разному. Как видно, эти напряжения исчезают в микропорошке, полученном после сухого помола микрокристаллической керамики (см. рис. 1с). Средний размер кристаллитов в нанопорошке, оцененный по полуширине пика ($2\theta = 22,3$), порядка 35 нм, а в нанокерамике он возрастает примерно на 10-15% и составляет примерно 40 нм. Наблюдаемая ширина пиков для микрокристаллической керамики связана не только с напряжениями, но и высокой дефектностью кристаллитов.

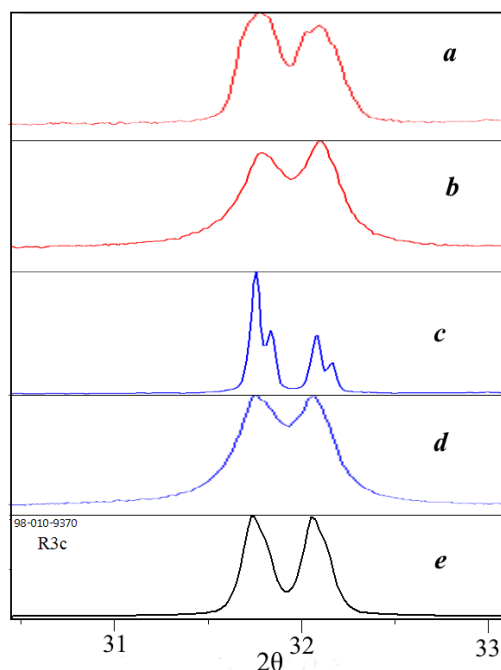


Рис. 1. Дифрактограммы: а и b – нанопорошок и нанокерамика; с и d – микрокерамика и микропорошок; е – пик из базы данных ($R3c$ 98-010-9370).

Результаты исследования теплоемкости нанокристаллической и микрокристаллической керамик приведены на рисунке 2. Абсолютные значения теплоемкости у нанокристаллической керамики примерно на 9% выше, чем у микрокристаллической. Такое превышение значений вполне укладывается в представления о дополнительном вкладе в C_p , связанном с эффектом поверхностного натяжения, роль которого возрастает с уменьшением размеров зерен. Температура Дебая феррита висмута, согласно исследованиям разных авторов [8], определена в пределах 500-550К. У исследованных нами образцов значения T_D приходятся на ту же область

(500 и 540K), причем у нанокерамики значение ниже. На обеих зависимостях четко проявляется особенность, связанная с магнитным разупорядочением. Температура, на которую приходится максимум аномалии (T_N) для двух керамик практически совпадает, однако фазовый переход у нанокристаллического образца несколько размыт, что видимо, так же связано с дисперсностью размеров кристаллитов в нанокерамике и состоянием границ между ними.

Исследования диэлектрической проницаемости (рис. 3), диэлектрических потерь (рис. 4), и проводимости (рис. 5) микро- и нанокерамики в диапазоне частот 1кГц - 2МГц и температур 300-450°C показали наличие сильной частотной дисперсии этих параметров.

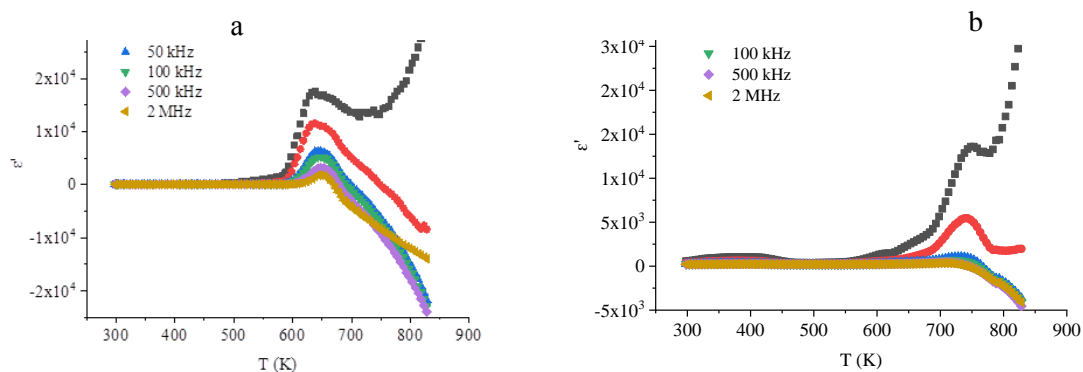
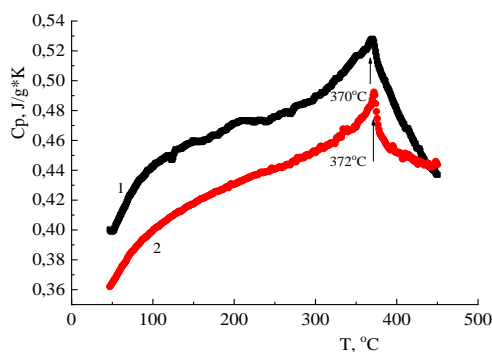


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости: а – микрокерамика; б – нанокерамика.

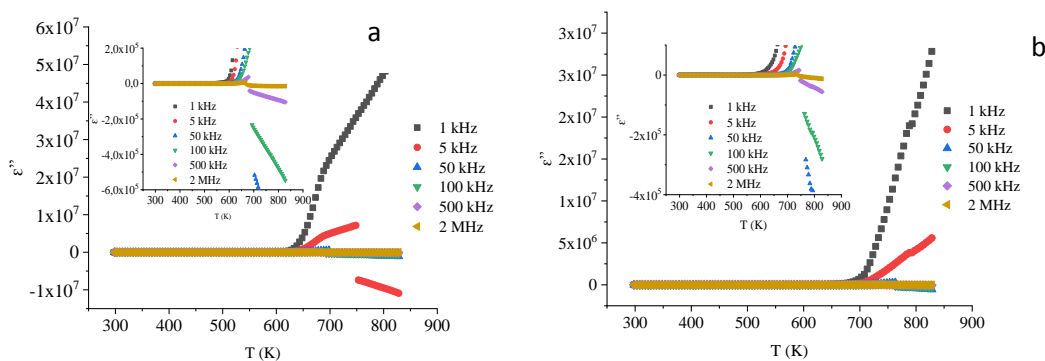


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрических потерь для микро- (а) и нанокерамики (б). На вставках – фрагмент более высокого разрешения.

Для микрокристаллической керамики (рис. 3а) явно проявляется отклик на магнитный переход, причем на всех частотах он приходится на $\sim 643\text{K}$ (370°C), у нанокерамики магнитный переход ярче выражен на низких частотах, а так же проявляется особенность в области $\sim 750\text{-}730\text{K}$ ($480\text{-}460^\circ\text{C}$). Аналогичная особенность наблюдалась нами на холоднопрессованных образцах из нанопорошка [9].

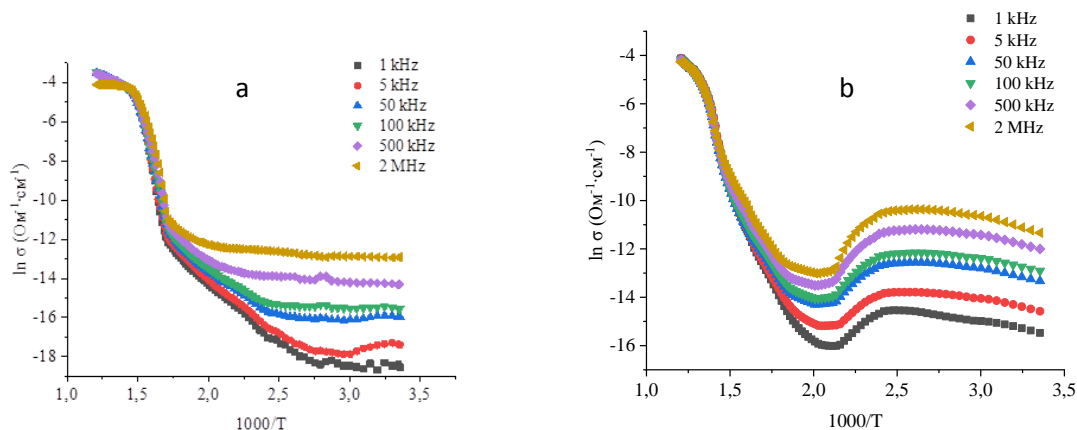


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости ($\ln \sigma = f(10^3/T)$) для микро- (а) и нанокерамики (б).

У обеих керамик ход зависимостей $\varepsilon'' = f(T)$ существенно различный для 1 кГц и более высоких частот – рост значений ε'' сменяется спадом, причем это происходит при высоких температурах: для микрокерамики от 700К, нанокерамики – от 750К. Температурные зависимости проводимости так же существенно различаются между собой и испытывают выраженную частотную дисперсию. Установление природы перечисленных аномалий требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ № 3.5982.2017/8.9.

Список цитируемой литературы

1. Bernardo, M. S. //Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2014 V. 53. №1. P.1-14.
2. Denisov V. M., Belousova N. V., Zhreb V. P., et al.//J. Sib. Fed. Univ.: Chem. 2012. V. 2 (5), P.146.
3. Manzoor, S. K. Hasanain, A. Mumtaz, et al.// J. Nanopart. Res. 2012. V. 14. P.1310.
4. Pyatakov P. , Zvezdin A. K.// Usp. Fiz. Nauk. 2012. V. 55. P.557.
5. Tong Gao, Zhi Chen, Qiaoli Huang et al.//Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 97-107.
6. Shariq M., Kaur D., Chandel V. S., et al.// Mater. Sci._Poland. 2013. V. 31 (3). 471.
7. Алиханов Н.М.-Р., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х.и др.// Способ получения однофазного нанопорошка феррита висмута. Патент № 2641203 от 16.01.2018.
8. Каллаев С. Н., Омаров М., Палчаев Д. К. и др.//ТВТ, 2015. Т. 53. № 4. С. 601-604.
9. Палчаев Д.К., Фараджева М.П., Садыков С.А. и др.// Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 21. С.54.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕМ И ПАРАМЕТРОМ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИМ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМА

Д. К. Палчаев¹, Ж.Х. Мурлиева^{1,2}

¹Дагестанский государственный университет, Гаджиева 43-А, 367000 Махачкала, Россия

¹Дагестанский государственный университет народного хозяйства,

Атаева 5, 367008 Махачкала, Россия

e-mail: dairpalchaev@mail.ru

Установлено, что при любой температуре от близкой к 0K до температуры плавления проводников, между их фононным сопротивлением $\rho^{ph}(T)$ и термодинамическим комплексом $\beta(T)T$, представляющим произведение коэффициента теплового расширения ($\beta(T)$) на температуру (T), существует однозначное количественное соотношение. Показано, так же, что линейность связи этих параметров сохраняется для каждой из фаз проводников с магнитным и атомным упорядочениями. Приведены сведения об источниках экспериментальных данных по электросопротивлению $\rho(T)$ и $\beta(T)$, из которых следует наличие линейной связи между этими физическими величинами для чистых нормальных и переходных металлов, а так же сплавов. Это соотношение не противоречит теоретическим положениям, следующим из первых принципов, в том числе, не использующих приближения.

RELATIONSHIP BETWEEN ELECTRICAL RESISTANCE AND PARAMETER CONSIDERING CHANGES TEMPERATURE AND VOLUME

D. K. Palchaev¹, Kh. Zh. Murlieva^{1,2}

¹Dagestan State University, Gadzhieva 43-A, 367000 Makhachkala, Russia

²Dagestan State University of National Economy, Ataeva 5, 367008 Makhachkala, Russia

e-mail: dairpalchaev@mail.ru

It is shown that at any temperature, from close to 0 K to the melting point, between the phonon resistance $\rho^{ph}(T)$ and the thermodynamic complex $\beta(T)T$, which is the product of the coefficient of thermal expansion ($\beta(T)$,) and the temperature (T) of conductors there is a single-valued quantitative relationship. It is shown that the linearity of the coupling of these parameters is conserved for each of the phases of conductors with magnetic and atomic orderings. Information is provided on the sources of experimental data on resistivity $\rho(T)$ and $\beta(T)$, from which a linear connection follows between these physical quantities for pure normal and transition metals, as well as alloys. This ratio does not contradict the theoretical propositions that follow from the first principles, including those that do not use approximations.

В работах [1-6] на основе корреляционного анализа экспериментальных данных по температурным зависимостям $\rho(T)$ и $\beta(T)$ показано, что между электросопротивлением классического проводника и термодинамическим комплексом $\beta(T)T$ существует линейная связь:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho^* \beta(T)T, \quad (1)$$

где ρ_0 – вклад в электросопротивление, получаемый при $T=0K$; $\rho^* \beta(T)T$ – вклад в электросопротивление в $\rho(T)$, обусловленный термическим возбуждением различных подсистем (атомной, магнитной) решетки атомов; ρ^* – постоянное значение электросопротивления, характерное фазе проводника во всем интервале температур существования этой фазы. Выражение (1) справедливо для любой фазы проводника в широкой области температур, непосредственно не примыкающих к 0K и температурам фазовых переходов.

Уравнение переноса, связывающее термодинамический «поток» зарядов (j) с термодинамической силой ($grad\phi$) в виде:

$$j = - grad\phi / \rho(T), \quad (2)$$

используемое для оценки экспериментальных значений удельного электросопротивления $\rho(T)$, является линейным приближением, которое предполагает, что $\rho(T)$ соответствует значению, приходящемуся на один атом при некоторой температуре T . Из выражения для оценки экспериментальных значений коэффициента теплового расширения:

$$\beta(T) = dV/VdT$$

следует, что $\beta(T)$ относительное изменение объема, приходящееся на один атом, при изменении температуры на $1K$. Определяемые в эксперименте $\rho(T)$ и $\beta(T)$ являются статистически усредненными по решетке значениями, приходящимися на один атом, для данного равновесного состояния термодинамической системы с заданными P , V и T . Заметим, значимость установления факта линейной связи (1) трудно переоценить, поскольку $\rho(T)$ и $\beta(T)$ с температурой изменяются сложным образом – $\rho \sim T^{(< 5 \div 1)}$, а $\beta \sim T^{(> 3 \div 0)}$ и, примерно, на 6–7 и 3–4 порядка соответственно. При этом изменение $\beta(T)$, как правило, на порядок больше изменения температуры в интервале от 0K до плавления. Все это указывает на необходимость, помимо энергии возбуждения и работы консервативных сил в термодинамической системе, учитывать и работу неконсервативных сил. При теоретической интерпретации температурной зависимости электросопротивления проводников этим, обычно, пренебрегается.

Значимым достижением теории переноса в конденсированных средах является разработка способа получения (см., например, [7]) кинетических коэффициентов, минуя уравнение переноса. При этом формальные выражения этих коэффициентов являются точными решениями кинетических уравнений. Расшифровка формальных выражений кинетических коэффициентов, с целью их физической интерпретации, сопряжена с серьезными трудностями [8]. Единственно доступным способом расчета [9] кинетических коэффициентов для кристаллических систем является вариационный метод, основанный на решении кинетического уравнения. Однако достичь количественного описания температурной зависимости электросопротивления даже классических металлов путем микроскопических вычислений, основывающихся на результатах детального исследования энергетических спектров фононов и электронов, пока не удастся [8,10]. Для расчетов фоновой составляющей электросопротивления, обычно используется формула Блоха–Грюнайзена, являющаяся, по сути, интерполяционной [8,9]. Неадиабатичность колебаний атомов в этом выражении рассматривается в гармоническом приближении, а деформация решетки металла, приводящая к ослаблению сил связи, обычно [10,11], учитывается в этих формулах лишь линейной поправкой на интегральное изменение объема. Хотя С.П. Шубиным [12] указывалось, что в формировании температурной зависимости электросопротивления, изменение объема металла играет важную роль. Соображения, высказанные в [12] и многими другими вслед за ним, нашли продолжение в наших исследованиях, благодаря чему была установлена закономерность (1), из которой следует, что ρ при некоторой температуре T в значительной мере определяется относительной работой неконсервативных сил, совершаемой системой при ее релаксации после внешнего воздействия.

В работах [1-6] приводится эмпирическое и теоретическое обоснование (1) для проводников в твердом состоянии.

При эмпирическом обосновании (см. рис. 1-3) использовались не только собственные результаты экспериментальных исследований $\rho(T)$ и $\beta(T)$, но и данные рекомендуемые в качестве справочных по каждому из свойств более чем для 30 классических металлов и сплавов, в широком интервале температур и в различных фазовых состояниях. Наши исследования электросопротивления и теплового расширения проводились одновременно на одном и том же образце, в одних и тех же условиях на аттестованной установке (Аттестована № 208 Методика ГСССД).

На рисунке 2 а) приведены наши (*in situ*) данные по β и ρ для чистого никеля в сравнении с данными других авторов. Усредненные по литературным и нашим данным значения ρ^* для интервалов температур 8, 11 и 9, где преобладают вклады в сопротивление за счет хаотизации атомов и спиновой хаотизации соответственно, показаны на рисунке 2 б). Интервал 10 на рисунке 2 б) соответствует двухфазной области температур выше температуры Кюри, состоящих из островков ферромагнитной и парамагнитной фаз. Значение ρ^* для области 9 соответствует сумме фоновой и магнитной составляющих этого параметра [5,6], определяемые дебаевской частотой (ν_D) и частотой (ν_m) s-d обменного взаимодействия.

$$\rho^* = (\rho_{ph}^* + \rho_m^*) = 4,2 \cdot 10^{-19} (v_d + v_m) \quad (3)$$

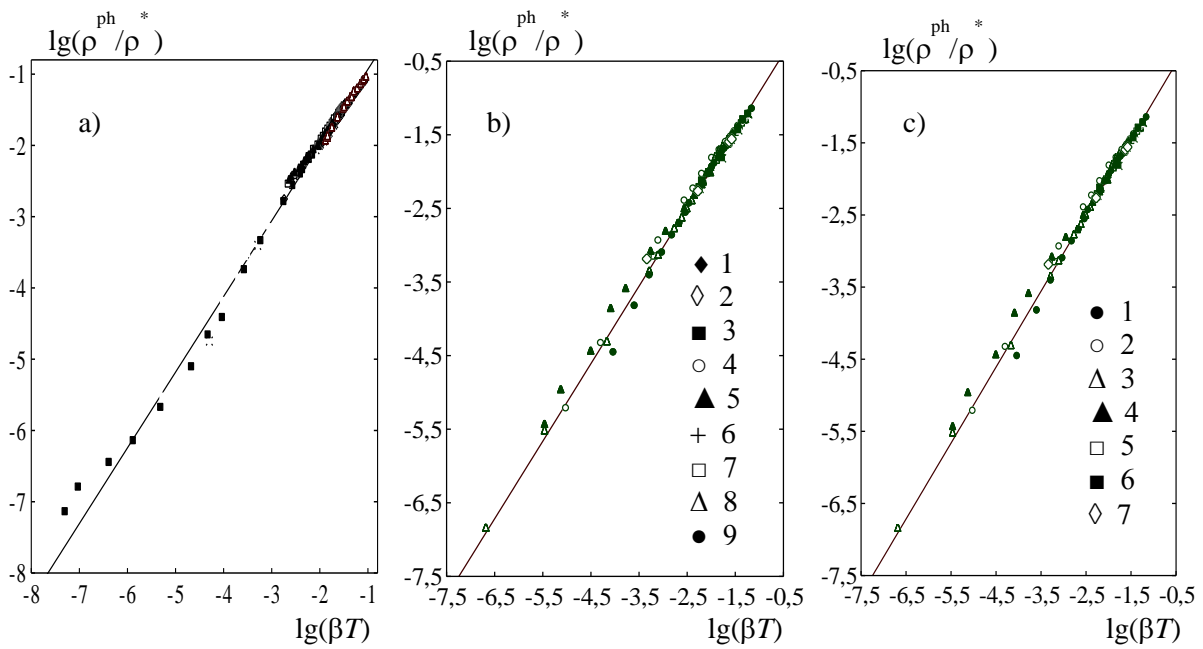


Рис. 1. Корреляция сопротивления и комплекса βT для: а) меди – данные по ρ при высоких средних и низких температурах из десяти работ (см. [1]); б) 1 – серебра, 2 – золота, 3 – меди, 4 – бериллий; 5 – магний; 6 – кальций; 7 – литий; 8 – калий; 9 – натрий; с) - 1 – алюминий; 2 – молибдена, 3 – вольфрама, 4 – ванадия, 5 – свинца, 6 – цинка, 7 – индия.

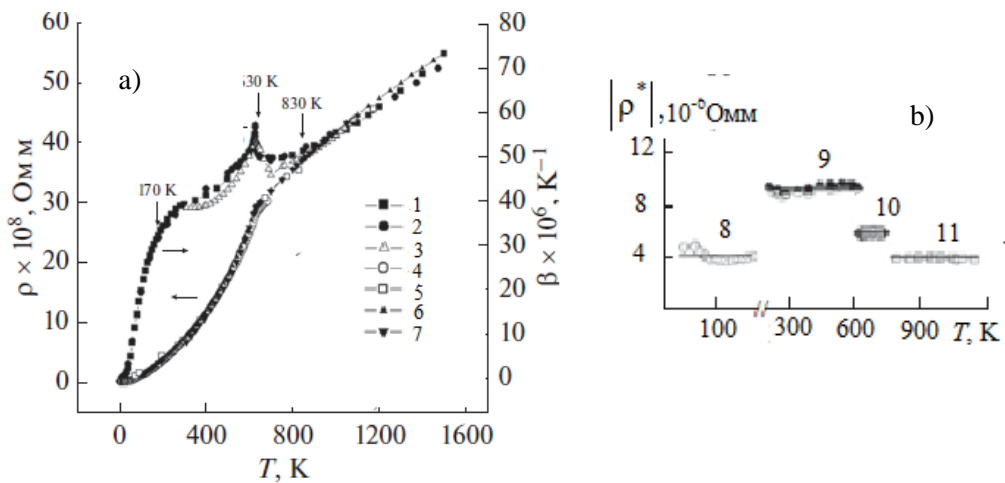


Рис. 2. Температурные зависимости β , ρ и ρ^* : а) 1-6 литературные данные, 7 – наши (*in situ*) данные по β и ρ ; б) значение значения ρ^* в интервалах температур: 0–170 К – 8, 170–630 К – 9, 630–830 К – 10, 830–1100 К – 11.

На рисунке 3 приведены результаты из [4], свидетельствующие о выполнении (1) для различных фаз латуней. Значения ρ^* для β -латуни в упорядоченной и неупорядоченной фазах определяются как [2]:

$$\rho_{yn}^* = \frac{\rho_{Cu}^* \rho_{Zn}^*}{\rho_{Cu}^* + \rho_{Zn}^*} \quad \text{и} \quad \rho_{неуп}^* = \rho_{Cu}^* + \rho_{Zn}^* \quad (4)$$

так как в упорядоченном состоянии плоскости атомов меди и цинка параллельны, а в неупорядоченной - соединены «последовательно».

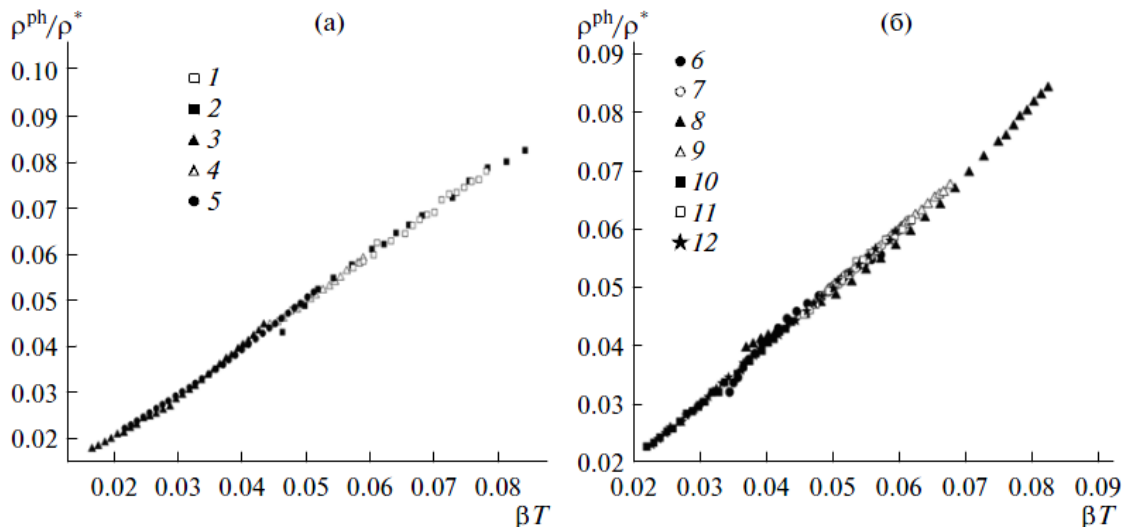


Рис. 3. Корреляция ρ^{ph}/ρ^* – βT для β -, γ -, ϵ -латуней (а) и их механических смесей (б): 1, 2 – $\beta_{\text{уп}}$, $\beta_{\text{неуп}}$ фазы; 3, 4 – γ -фазы ($T < 560$ К и $T > 560$ К); 5 – ϵ -фазы; 6, 7 – $\alpha + \beta$, ниже и выше 730 К; 8, 9 – $\beta + \gamma$, ниже и выше 730 К; 10, 11 – $\gamma + \epsilon$, ниже и выше 560 К; 12 – $\epsilon + \eta$.

По сути (1) означает, что отношение $\rho^T = \rho(T) - \rho_0$, обусловленное термическим возбуждением различных подсистем (фононной, спиновой) решетки атомов, к $\beta(T)T$ есть величина постоянная ρ^* для каждого проводника при постоянном давлении (атмосферном):

$$\frac{\rho_1^T}{\beta(T)_1 T_1} = \frac{\rho_2^T}{\beta(T)_2 T_2} = \dots = \frac{\rho_D^T}{\beta(T)_D T_D} = \dots = \frac{\rho_{\text{melt}}^T}{\beta(T)_{\text{melt}} T_{\text{melt}}} = \rho^* = \text{const} \quad (5)$$

Выполнимость правила (5) наблюдается [13] для металлов вплоть до перехода в сверхпроводящее состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания №3.5982.2017/8.9

Список цитируемой литературы

1. Палчаев Д. К., Мурлиева Ж. Х., Казбеков К.К.// ТВТ. 2007. Т. 45. № 5. С. 700–706
2. Мурлиева Ж. Х., Палчаев Д. К., Борзов Е. Д., и др.// ТВТ. 2007. Т. 45. № 6. С. 875–880
3. Abdulgatov I.M, Murlieva Zh. Kh, Palchaev D.K. et al.// J of Phys. and Chem. of Solids. 2007. 68. 1713–1720
4. Мурлиева Ж. Х., Исхаков М. Э., Палчаев Д. К. и др.// ТВТ. 2012. Т. 50. № 5. С. 644–652
5. Palchaev D. K., Murlieva Zh. Kh., Gadzhimagomedov S. H. et al. // Int J Thermophys. 2015. V.6. P.3186–3210
6. Палчаев Д. К., Мурлиева Ж. Х., Абдулагатов И.М. и др.// ТВТ. 2017. Т. 55. № 3. С. 1–8
7. Kubo R. Lectures in Theoretical Physics. (Boulder Summer school), eds. Brittin Dunham, New York. (1959). 120 p
8. Займан Дж. Физика металлов. 1. Электроны/ под. ред. Дж. Займана., М.: Мир. 1972. С. 282–314..
9. Займан Дж. Электроны и фононы. Иностран. лит., М. 1962. 488 с.
10. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. Наука, М. (1984). 351 с.
11. R.A. Matula, P.G. Klements//High Temp. – High Press. 1970. 10, 105.
12. Шубин С.П. К теории жидких металлов. ЖЭТФ 1933. Т.3 (6). С. 461.
13. Палчаев Д. К., Мурлиева Ж. Х.//Тр. Научной сессии НИЯУ МИФИ М. 2010. Т.Ш. С. 63–66

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ CrMo_2Se_4

В.Г.Плещев¹, Н.В.Селезнева¹, В.С.Флягин¹, Н.В.Баранов^{1,2}

¹*Институт естественных наук и математики
Уральского федерального университета им.Б.Н.Ельцина.
Екатеринбург, Россия*

²*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской Академии Наук, Екатеринбург, Россия
e-mail: V.G.Pleshchev@urfu.ru*

Проведено совместное исследование магнитных и электрических свойств интеркалированного соединения CrMo_2Se_4 . Температурная зависимость магнитной восприимчивости в области температур больших 120 К соответствует парамагнитному состоянию с положительным значением парамагнитной температуры Кюри, что указывает на возможные взаимодействия ферромагнитного типа между атомами хрома. При понижении температуры в CrMo_2Se_4 обнаружен переход в ферромагнитное состояние, подтверждающееся гистерезисными явлениями на полевых зависимостях намагниченности. Изменение магнитного состояния оказывает влияние на характер температурной зависимости электросопротивления CrMo_2Se_4 .

MAGNETIC ORDERING AND TRANSPORT PROPERTIES INTERCALATED COMPOUND CrMo_2Se_4

V.G.Pleshchev¹, N.V.Selezneva¹, V.S.Flyagin¹, N.V.Baranov^{1,2}

¹*Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after B.N.Yeltsin
19 Mira str., Ekaterinburg, Russian Federation.*

²*Institute of Physics of Metals named after M.N. Mikheev
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia
e-mail: V.G.Pleshchev@urfu.ru*

A joint study of the magnetic and electrical properties of the intercalated compound CrMo_2Se_4 was carried out. The temperature dependence of the magnetic susceptibility in the temperature region greater than 130 K corresponds to a paramagnetic state with a positive value of the paramagnetic Curie temperature, which indicates possible interactions of the ferromagnetic type between chromium atoms. As the temperature is lowered in CrMo_2Se_4 , a transition to a ferromagnetic state is revealed, which is confirmed by hysteresis phenomena on the field dependences of the magnetization. The change in the magnetic state affects the character of the temperature dependence of the resistivity of CrMo_2Se_4 .

Среди слоистых дихалькогенидов переходных металлов (СДПМ) большой интерес привлекают дихалькогениды молибдена. Часто их называют графеноподобными материалами поскольку могут быть приготовлены в виде монослоев. В настоящее время известны 2 основные фазы MoS_2 : термодинамически равновесная 2H- MoS_2 и метастабильная 1T фаза, где H и T обозначают гексагональную ($P6_3/mmc$) и тригональную ($P3m1$) симметрию кристаллических решеток. Элементарная ячейка 2H- MoS_2 содержит два слоя MoS_2 с тригонально-призматическим окружением атомов молибдена [1]. По своим электрическим свойствам MoSe_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны, изменяющейся в зависимости от количества слоев и составляющей около 1.5 eV для монослоя и 1.1 eV для объемного материала [2]. Однако области применения дихалькогенидов молибдена в сравнении с существующими использованиями могут быть значительно расширены за счет слоистых наноструктур с модифицированными физическими свойствами, а также интеркаляционных фаз. Слоистая структура подобных материалов облегчает процесс интеркаляции, который позволяет существенно изменять свойства подобных материалов. Ранее проводившиеся исследования показали, что MoSe_2 может быть интеркалирован

различными, в том числе и переходными металлами, используя различные методики синтеза [3]. Имеются также данные о синтезе и свойствах соединений на основе дисульфида молибдена, интеркалированного переходными 3d-элементами $T=V, Cr, Fe, Co$ при их концентрации, соответствующей общей формуле $T(3d)Mo_2S_4$ [4].

С целью установления влияния природы самой матрицы для интеркалирования в настоящей работе были осуществлены ранее не проводившиеся исследования изоморфного соединения $CrMo_2Se_4$. Синтез материалов проводился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей многократной гомогенизацией. Аттестация полученных материалов производилась рентгенографически на дифрактометре Bruker D8 Advance. Рентгенографический анализ подтвердил соответствие структуры исходного диселенида молибдена и полученного образца модификации $2H-MoSe_2$. Магнитные измерения были проведены на СКВИД-магнитометре в интервале температур 2-350 К и в диапазоне магнитных полей до 70 кОе.

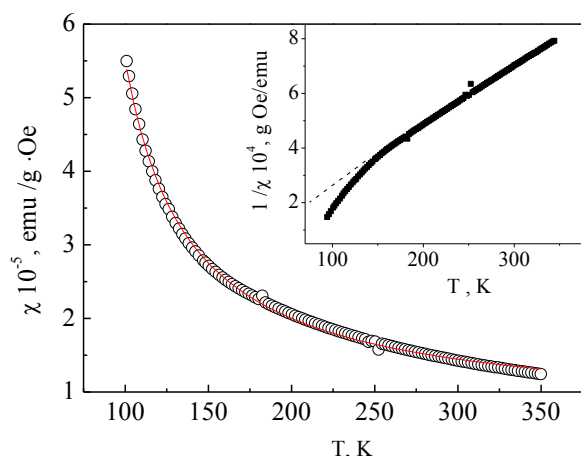


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и ее обратной величины (на вставке) образца $CrMo_2Se_4$. Линией показан результат аппроксимации.

Измерения электросопротивления проводились стандартным двухзондовым методом на поликристаллических образцах.

Измерение температурной зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости при использовании режимов ZFC и FC показали, что в области температур выше 100 К эти зависимости при нагревании и охлаждении являются полностью обратимыми и их вид представлен на рис.1. Однако зависимости обратной восприимчивости от температуры в данной температурной области обнаруживают отклонения от линейной зависимости при температурах ниже 130 К, как это показано на вставке к рис.1.

Причиной подобных отклонений причины может быть наличие взаимодействия между ионами хрома, как это ранее сообщалось для других подобных систем на основе дихалькогенидов титана [5].

Обработка зависимости $\chi(T)$ производилась в соответствии с выражением для обобщенного закона Кюри-Вейсса:

$$\chi(T) = \chi_0 + C \cdot (T - \Theta_p)^{-1}, \quad (1)$$

где $\chi_0 = \chi_p + \chi_d$ – член, обусловленный паулиевским парамагнетизмом электронов проводимости (χ_p) и диамагнитным вкладом (χ_d); C – постоянная Кюри; Θ_p – парамагнитная температура Кюри, знак и величина которой отражают среднее значение алгебраической суммы обменных взаимодействий разного знака между локализованными моментами. В данной аппроксимации величина χ_0 считалась независимой от температуры. Значение эффективного магнитного момента на ион хрома в $CrMo_2Se_4$ составило $3.93 \mu_B$, что соответствует спиновому вкладу иона Cr^{3+} . Парамагнитная температура Кюри $\Theta_p = 40$ К имеет положительное знак, что отражает возможный вклад взаимодействий ферромагнитного типа.

При более низких температурах зависимость $\chi(T)$ полученная при измерениях в режимах ZFC и FC оказывается необратимой. При измерениях в режиме ZFC, наблюдался широкий максимум, положение которого соответствует $T_k=52$ К. В тоже время зависимость полученная в режиме FC монотонно возрастала вплоть до $T=2$ К, превышая при этой температуре значение восприимчивости, полученной в режиме ZFC почти в десять раз.

На рис. 2 приведены кривые намагничивания образцов CrMo_2Se_4 , измеренные при $T=2\text{K}$, а также петли магнитного гистерезиса при обратимом изменении величины магнитного поля, характеризующиеся коэрцитивной силой около 3 кОе. Как показывают эти данные, намагниченность (M) образца не достигает насыщения даже при увеличении магнитного поля

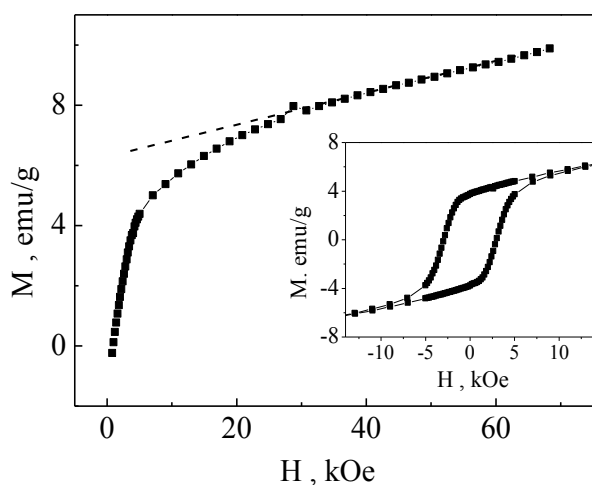


Рис.2. Кривая намагничивания и петля гистерезиса (на вставке) образца CrMo_2Se_4

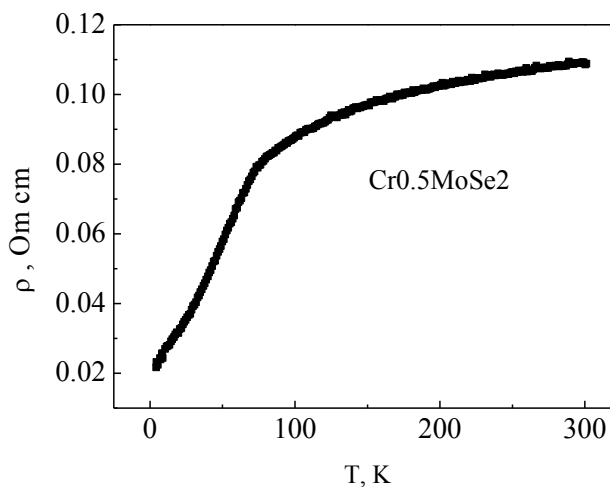


Рис.3. Температурная зависимость электросопротивления образца CrMo_2Se_4

до 70 кЭ, что указывают на значительный парапроцесс. В области магнитных полей превышающих 30 кЭ зависимость $M(H)$ имеет линейный характер, и может быть выражена как $M = m_0 + \chi_p \cdot H$, где m_0 характеризует удельный магнитный момент образца, аппроксимированный к нулевому магнитному полю, а коэффициент χ_p соответствует магнитной восприимчивости парапроцесса. Эти данные позволили определить величину спонтанного магнитного момента, приходящегося как на формульную единицу, так и на ион хрома в соединении CrMo_2Se_4 , который оказался равным $0.64 \mu_B$. Это значение значительно меньше по сравнению с μ_{eff} , определенного из высокотемпературной (парамагнитной) области, что может быть связано с значительной делокализацией 3d- электронов хрома. Действительно, как показали электрические измерения, температурная зависимость электросопротивления CrMo_2Se_4 соответствует металлическому типу проводимости, как это демонстрируется на рис.3, в отличие от активационного типа в исходной матрице MoSe_2 . Следует также отметить, что наклон температурной зависимости электросопротивления изменяется в той же температурной области, где происходит изменение магнитного состояния образца.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №: 3.2916.2017/4.6) и РФФИ (проект № 16-02-00480).

Список цитируемой литературы

1. James P.B., Lavik M.T. //Acta cryst. 1963.V. 16. P. 1183.
2. Lee H., Kim Ji. H., Lee Ch. J. //Appl. Phys. Letters. 2016. V. 109. P. 222105.
3. Berseth P. A., Hughes Th. A., Schneidmiller R., Smalley A, Johnson D. C. //Solid State Sciences, 2002. V. 4. P. 717.
4. Vaquero P., Kosidowski M.L., Powell A.V. //Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1201 .
5. Баранов Н.В., Плещев В.Г., Тутов А.Н., Максимов В.И., Селезнева Н.В., Шерокалова Е.М. // Нанотехника, 2008. Т. 3. С. 15.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

В.Г.Плещев, Н.В.Селезнева, В.С.Флягин, А.С.Гончарова

*Институт естественных наук Уральского федерального университета им. Б.Н.Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация.,
e-mail: V.G.Pleshchev@urfu.ru*

В работе проведено исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости (χ) интеркалированных соединений Cr_xMoS_2 и Fe_xMoS_2 при различной концентрации интеркалированных атомов. Проведен сравнительный анализ магнитных свойств этих соединений. В системе Fe_xMoS_2 на температурных зависимостях восприимчивости был обнаружен максимум при $T=150$ К. В совокупности с отрицательными значениями парамагнитной температуры Кюри это позволяет предполагать формирование антиферромагнитного упорядочения в железосодержащих соединениях.

MAGNETIC PROPERTIES OF THE MOLIBDENIUM DISULFIDE, INTERCALATED OF THE IRON AND CHROMIUM ATOMS

V.G.Pleshchev, N.V.Selezneva, V.S.Flyagin, A.S.Goncharova

*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after B.N.Yeltsin
19 Mira str., Ekaterinburg,, Russian Federation.
e-mail: V.G.Pleshchev@urfu.ru*

The temperature dependence of the magnetic susceptibility (χ) of intercalated compounds Cr_xMoSe_2 and Fe_xMoS_2 for different concentrations of intercalated atoms was studied. A comparative analysis of the magnetic properties of these compounds is carried out. In the Fe_xMoS_2 system, a maximum was observed at temperature dependences of the susceptibility at $T = 150$ K. Together with the negative values of the paramagnetic Curie temperature, it is possible to assume the formation of antiferromagnetic ordering in iron-containing compounds.

Среди слоистых дихалькогенидов переходных металлов (СДПМ) большой интерес привлекают дихалькогениды молибдена. Последние годы интерес вызывают гетероструктуры на основе MoS_2 [1]. Эти материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами, привлекают внимание вследствие их потенциальных электрохимических и оптоэлектронных применений [2].

Однако области применения дихалькогенидов молибдена в сравнении с существующими использованиями могут быть значительно расширены за счет слоистых наноструктур с модифицированными физическими свойствами, а также интеркаляционных фаз. Слоистая структура подобных материалов облегчает процесс интеркаляции, который позволяет существенно модифицировать свойства подобных материалов.

Как было установлено ранее, характер изменения свойств интеркалированных соединений зависит как от сорта внедряемых $3d$ – атомов, так и от типа самой матрицы MX_2 . Ранее при исследовании интеркалированных хромом диселенидов титана Cr_xTiSe_2 было показано, что образцы с содержанием хрома $x = 0.5$ проявляли антиферромагнитное упорядочение ниже температуры Нееля 38 К [3], а в соединениях $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$ на основе дителлурида титана наблюдалось состояние ферромагнитного типа при температурах ниже 78 К [4]. В системе Fe_xTiSe_2 [5] проявлялись антиферромагнитные свойства, а в Fe_xHfS_2 полевые зависимости намагниченности характеризовались гистерезисом, указывающим на ферромагнитное состояние [6].

Магнитные свойства интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов молибдена изучены очень слабо.

В настоящей работе были впервые получены и исследованы магнитные свойства интеркалированных образцов Cr_xMoS_2 ($x= 0.1; 0.2; 0.33$) и Fe_xMoS_2 ($x= 0.1; 0.2; 0.3$). Синтез

данных материалов проводился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей многократной гомогенизацией. Аттестация полученных материалов производилась рентгенографически на дифрактометре Bruker D8 Advance. Рентгенографический анализ показал, что основной мотив структуры исходного диселенида молибдена и полученных образцов соответствует модификации 2H-MoS_2 . Магнитная восприимчивость (χ) исследовалась методом Фарадея в интервале температур 80 – 300 К. Измерения магнитной восприимчивости производились методом Фарадея.

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (Т) Cr_xMoS_2 и Fe_xMoS_2 . В образцах Cr_xMoS_2 магнитная восприимчивость возрастает при увеличении содержания хрома и для всех образцов данной системы монотонно уменьшается

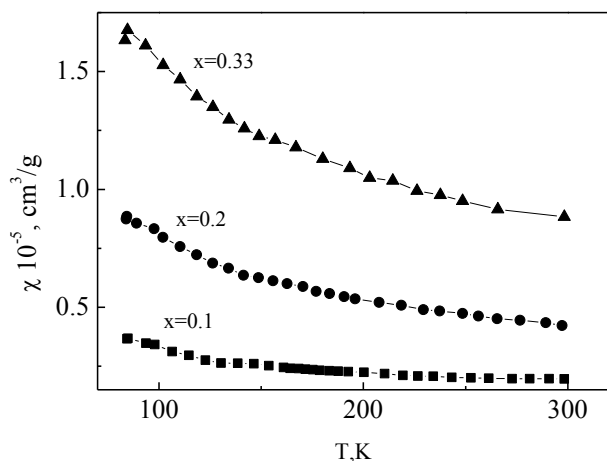


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов Cr_xMoS_2

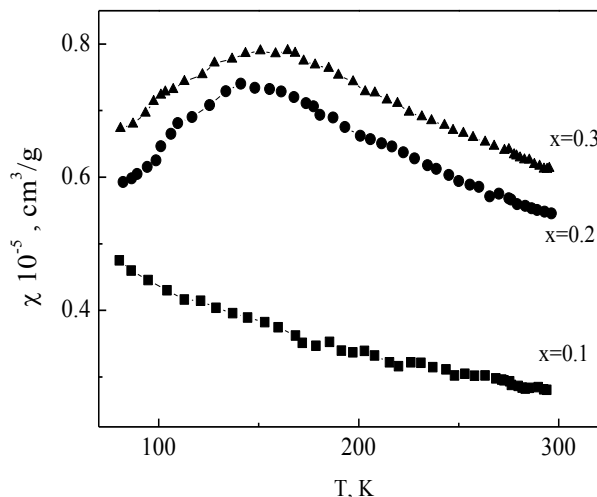


Рис.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов Fe_xMoS_2

при повышении температуры. Зависимости $\chi(T)$ в исследованной температурной области были аппроксимированы в соответствии с выражением

$$\chi(T) = \chi_0 + C (T - \Theta_p)^{-1}, \quad (1)$$

где $\chi_0 = \chi_{\text{п}} + \chi_{\text{д}}$ – член, обусловленный паулиевским парамагнетизмом электронов проводимости ($\chi_{\text{п}}$) и диамагнитным вкладом ($\chi_{\text{д}}$); C – постоянная Кюри; Θ_p – парамагнитная температура Кюри, знак и величина которой отражает возможный характер взаимодействий между магнитоактивными атомами. Значения определенных таким образом параметров для системы Cr_xMoS_2 приведены в таблице. В результате обработки было получено, что значения Θ_p для образцов Cr_xMoS_2 являются отрицательными, что позволяет предполагать возможность взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами хрома. Эффективные магнитные моменты (μ_{eff}), определенные для этих образцов, оказались меньшими по сравнению со значением для свободных ионов хрома, что вероятно отражает процессы гибридизации 3d-электронов с молекулярными орбиталями матрицы.

На рис.3 представлены температурные зависимости эффективного магнитного момента на ион хрома в системе Cr_xMoS_2 . Характер этих зависимостей также свидетельствуют о наличии взаимодействий между магнитными моментами ионов хрома в области более низких температур. С увеличением температуры значения μ_{eff} асимптотически стремятся к некоторым постоянным значениям, которые находятся в хорошем согласии с величинами, определенными по результатам аппроксимации. Различия в характере зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$ для разных составов отражают различные знаки парамагнитных температур Кюри.

В образце $\text{Fe}_{0.1}\text{MoS}_2$ магнитная восприимчивость монотонно уменьшается при росте температуры. При увеличении содержания железа ($x = 0.2$ и $x=0.3$) зависимости $\chi(T)$

оказываются принципиально иными и характеризуются размытым максимумом в области температур 130 - 150 К. Этот максимум может свидетельствовать о существовании

антиферромагнитных взаимодействий между ионами железа, а положение максимума соответствовать температуре Нееля. При обработке экспериментальных данных во всем интервале температур для $\text{Fe}_{0.1}\text{MoS}_2$ и при $T > 160$ К для $\text{Fe}_{0.2}\text{MoS}_2$ и $\text{Fe}_{0.3}\text{MoS}_2$ в соответствии с выражением (1), были определены значения входящих в него параметров χ_0 , C и Θ_p .

Таблица
Значения парамагнитных температур Кюри Θ_p и эффективных магнитных моментов μ_{eff} в соединениях Cr_xMoS_2 и Fe_xMoS_2

Cr_xMoS_2			Fe_xMoS_2		
x	Θ_p, K	$\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}, \mu_B$	x	Θ_p, K	$\mu_{\text{eff}}/\text{Fe}, \mu_B$
0.1	24	1.39	0.1	-46	2.38
0.2	-10	2.08	0.2	-290	4.09
0.33	-27	2.45	0.3	-350	4.6

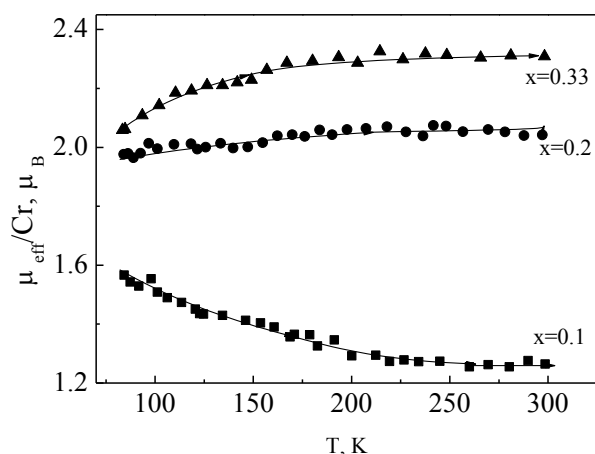


Рис.3. Температурные зависимости эффективных моментов на ион хрома для Cr_xMoS_2

Парамагнитные температуры Кюри Θ_p для исследовательских образцов Fe_xMoS_2 оказались отрицательными с абсолютными значениями от 46 К до 350 К (таблица). Там же приведены значения эффективных магнитных моментов на ионах железа. Возникновение магнитного упорядочения в подобных соединениях со слоистой структурой обусловлено комбинацией двух типов обменных взаимодействий между 3d-электронами внедренных атомов: косвенное взаимодействие через электроны проводимости внутри слоя по механизму РККИ и сверхобменное взаимодействие между слоями через атомы халькогена [3]. Поскольку эти соединения по своим электрическим свойствам являются полупроводниками, то роль РККИ

взаимодействия в данном случае не является определяющей. Ранее на основании магнитных и нейтронографических данных антиферромагнитное упорядочение было установлено в соединении FeMo_2S_4 [7.8], что соответствует содержанию железа $x=0.5$ в матрице MoS_2 . Однако полученные в настоящей работе предварительные данные показывают, что взаимодействие между ионами железа, приводящее к магнитному порядку, может проявляться и при значительно меньших содержаниях железа. Можно также сделать заключение, что взаимодействие между ионами хрома оказывается более слабым, чем между ионами железа и переход в магнитоупорядоченное состояние в системе Cr_xMoS_2 может происходить при более низких температурах.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации проект №: 3.2916.2017/4.6 и РФФИ (проект № 16-02-00480).

Список цитируемой литературы

1. Чернозатонский Л.А., Артюх А.А. //УФН, 2018. Т. 188. С. 3.
2. Jortner J., Rao C. N. R. //Pure Appl. Chem., 2002. Т. 74. С. 1491.
3. Pleschov V.G., Baranov N.V., Titov A.N., Inoue K., Bartashevich M.I., Goto T. //J.Alloys Comp. 2001. Т. 320. С. 13.
4. Плещев В.Г., Королев А.В., Дорофеев Ю.А. //ФТТ, 2004. Т. 46. С. 282.
5. Селезнева Н.В., Баранов Н.В., Плещев В.Г., Мушников Н.В., Максимов В.И. //ФТТ, 2011. Т.53. С. 269.
6. Плещев В.Г., Селезнева Н.В. //ФТТ, 2018. Т. 60. С. 245.
7. Vaquero P., Kosidowski M.L., Powell A.V.. //Chem. Mater. 2002. Т. 14. С. 1201.
8. d'Anterrosches Meneau Par C., Boucher B. //Acta Cryst. 1977. В33. Р. 1495.

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ МЕТОДОМ МЕССБУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.С. Русаков¹, В.С. Покатилов², А.С. Сигов², А.А. Белик³, К.В. Кулаков¹, М.Е. Мацнев¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

²МИРЭА-Государственный технологический университет, 119454 Москва, Россия

³International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan.

e-mail pokatilov@mirea.ru

Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы сверхтонкие взаимодействия и пространственная спин-модулированная структура в мультиферроике $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ в области температур 5–600 К. Определены температурные зависимости сверхтонких магнитных полей и параметра ангармонизма пространственной спин-модулированной структуры.

THE STUDY OF MULTIFERROIC $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

V.S. Rusakov¹, V.S. Pokatilov², A.S. Sigov², A.A. Belik³, K.V. Kulakov¹, M.E. Matsnev¹

²Moscow state University. M. V. Lomonosov, 119991 Moscow, Russia

¹MIREA-State Technological University, 119454 Moscow, Russia

³International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan.

e-mail pokatilov@mirea.ru

Hyperfine interactions and spatial spin-modulated structure of multiferroic $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ were studied by Mössbauer spectroscopy in the temperature region 5–600K. The temperature dependence of the hyperfine field and the anharmonicity parameters of the spatial spin-modulated structure were determined.

Введение. В настоящее время вызывают повышенный интерес исследования ферритов висмута BiFeO_3 , допированных атомами переходных металлов. BiFeO_3 имеет высокие температуры магнитного ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрического ($T_C = 1103$ К) переходов, что обуславливает возможность его широкого практического применения, основанного на магнитоэлектрических эффектах [1]. Известно [2], что в BiFeO_3 реализуется несоразмерная пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа, которая определяет его магнитные свойства. В последние годы было установлено, что частичное замещение атомов Fe атомами переходных 3d-элементов, существенно не уменьшая температуру Нееля T_N и сегнетоэлектрическую температуру Кюри T_C , приводит к заметному изменению его электрических и магнитных свойств [1]. Перспективность использования мультиферроиков BiFeO_3 с небольшим количеством примеси переходных металлов в магнитоэлектрических устройствах вызывает повышенный интерес к изучению данных веществ.

Целью настоящей работы является исследование влияния замещения атомов Fe атомами Mn на пространственную спин-модулированную структуру и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в мультиферроике $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ методами мессбауэровской спектроскопии.

Образцы и методы исследований. Образцы мультиферроика $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ приготовлены из стехиометрической смеси Bi_2O_3 (чистотой 99.9999%), Fe_2O_3 (99.999 %), $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с 95.5% обогащением ^{57}Fe) в количестве 10 мол.%. Синтез образцов проводился при температуре 1250 К в течение 1.5 часов при давлении 6 ГПа в герметичных золотых капсулах. Данные рентгеновской дифракции получены при комнатной температуре на дифрактометре RINGAKU Ultima III. Съемка осуществлялась в интервале углов дифракции 0–80° с шагом и временем регистрации 2–10 с/шаг).

Мессбауэровские исследования выполнены на спектрометре MS1104Em (разработка Института Физики южного федерального университета). Спектры образцов измерялись при температурах 5 – 700К. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров был использован метод расшифровки спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа, описанный в [3] и реализованный в программе SpectrRelax [4]. Мессбауэровские спектры исследованных образцов обрабатывались двумя методами: методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и методом расшифровки в рамках модели пространственных спин-модулированных структур (ПСМС).

Экспериментальные данные и их обсуждение.

1. Структура образца. Измерен рентгеновский дифракционный спектр образца $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ при комнатной температуре. В результате анализа дифрактограммы обогащенного изотопом ^{57}Fe образца $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ установлено, что он кристаллизуется в той же пространственной группе (R3c), что и чистый BiFeO_3 . Измерены параметры

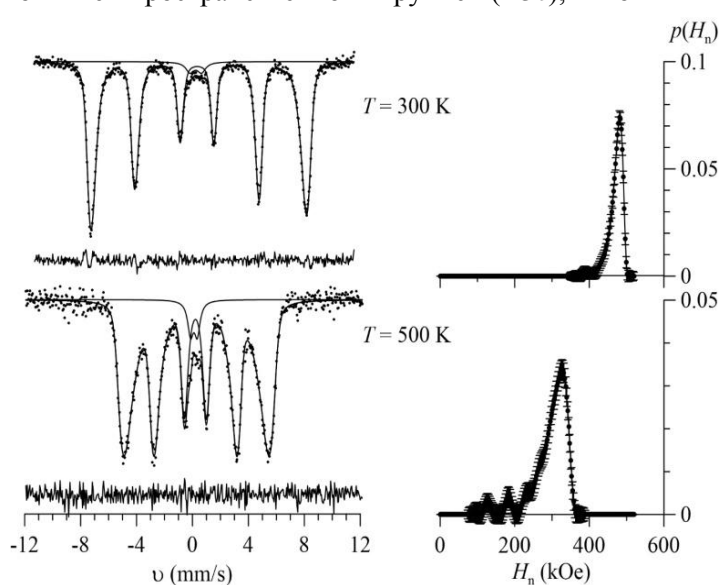


Рис. 1. Мессбауэровский спектр и распределения СТМП $p(H_n)$ на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных при температурах 300 и 500 К.

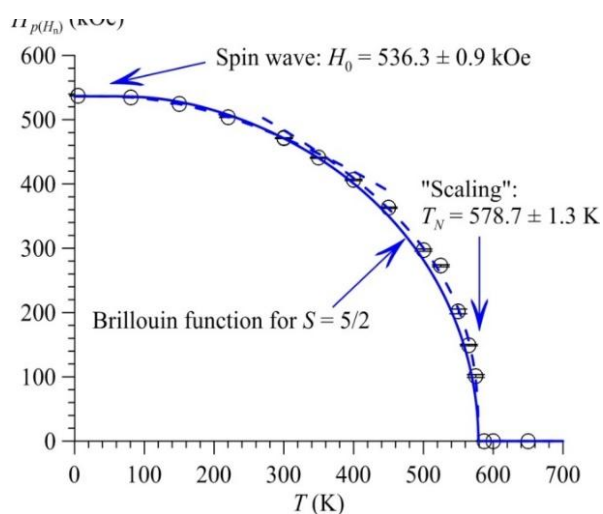


Рис. 2. Температурная зависимость среднего значения $\bar{H}_{p(H_n)}$ сверхтонкого магнитного поля H_n , полученная в результате восстановления распределений $p(H_n)$.

элементарной ячейки основной фазы $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$: $a = 5.5767(1) \text{ \AA}$ и $c = 13.8427(4) \text{ \AA}$. В образце обнаружено малое содержание примесной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

2. Восстановление распределений сверхтонких магнитных полей (СТМП). На рис. 1 приведены в качестве примера мессбауэровские спектры и восстановленные распределения СТМП $p(H_n)$ при температурах 300 и 500К. В интервале температур от 5.2 до 550 К основным вкладом в мессбауэровский спектр является асимметричный зеемановский секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями, а также малоинтенсивный (~0,5–6%) дублет, соответствующий примесной фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

При температурах, близких к температуре магнитного упорядочения ($T_N = 578.7 \pm 1.3 \text{ K}$), наблюдается релаксационное поведение мессбауэровских спектров – при приближении к температуре Нееля увеличиваются ширины резонансных линий и появляются вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа. С увеличением температуры уменьшается значение величины СТМП, при котором распределение максимально. При более высоких температурах ($T > 587 \text{ K}$) мессбауэровский спектр переходит в одиночный квадрупольный дублет.

Определена температурная зависимость

среднего СТМП $\bar{H}_{p(H_n)}$ на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$, полученная по данным о восстановленных распределениях $p(H_n)$. На рис. 2 приведена температурная зависимость

среднего СТМП. Поле H_n обусловлено в основном СТМП на ядре ^{57}Fe из-за поляризации внутренних S-электронов локальным магнитным моментом атома железа. Монотонное уменьшение этого поля с повышением температуры связано с уменьшением среднего значения локального магнитного момента атома железа в мультиферроике.

Температурная зависимость среднего значения СТМП H_n была обработана в рамках трех моделей: в области низких температур использовалась модель спиновых волн, при температурах, близких к температуре Нееля, – теория подобия (гипотезы скейлинга), и во всем диапазоне температур эта зависимость обработана в рамках модели эффективного молекулярного поля (функцией Бриллюэна). Такая обработка позволила определить сверхтонкое магнитное поле H_0 при $T \rightarrow 0$ К, температуру Нееля T_N и значение критического индекса β : параметры и критические индексы моделей, а также температура Нееля для мультиферроика $\text{ViFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$: $H_0 = 536.3 \pm 0.9$ кЭ, $T_N = 578.7 \pm 1.3$ К, $\beta = 0.377 \pm 0.018$.

В результате восстановления распределений $p(H_n)$ получены также температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta/\Delta H_n$ и квадрупольного смещения $\Delta\epsilon/\Delta H_n$ со СТМП. Здесь $\Delta\delta$, $\Delta\epsilon$ и ΔH_n – интервалы изменения сверхтонких параметров спектра, соответствующие восстановленным распределениям $p(H_n)$. Анализ полученных зависимостей показал, что корреляция между сдвигом мессбауэровской линии δ и сверхтонким магнитным полем H_n практически отсутствует. При этом степень корреляции квадрупольного смещения и сверхтонкого поля $\Delta\epsilon/\Delta H_n$ положительна и убывает при повышении температуры, стремясь к нулю при температуре ~ 580 К. Такое поведение коэффициентов корреляций говорит о том, что вдоль направления пространственной модуляции спиновой структуры меняется угол ϑ между спином атома Fe и осью симметрии, а значит и изменяются значения $H_n(\vartheta)$ и $\epsilon(\vartheta)$.

3. Пространственная спин-модулированная структура. В феррите висмута ViFeO_3 наблюдается пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа, в которой магнитные моменты атомов железа, антиферромагнитно упорядоченные по G-типу, поворачиваются вдоль направления распространения волны в плоскости, содержащей гексагональную ось симметрии ромбоэдрической ячейки феррита с периодом $\lambda \approx 620$ Å [2]. При этом, как было показано в [5], пространственная зависимость угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в зависимости от знака коэффициента одноосной анизотропии K_u описывается уравнением:

$$\sin \vartheta(x) = \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \text{ при } K_u < 0,$$

или

$$\cos \vartheta(x) = \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \text{ при } K_u > 0,$$

где x – координата вдоль направления распространения волны, λ – длина волны ангармонической спиновой модуляции, $0 \leq m \leq 1$ – параметр эллиптической функции Якоби $\text{sn}(x, m)$ (параметр ангармонизма несоразмерной спиновой модуляции), $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. Период ПСМС λ связан формулой

$$\lambda = 4(A/K_u)^{1/2} K(m)m^{1/2}$$

с энергетическими константами термодинамического потенциала, с константой одноосной анизотропии K_u , определяющей энергию магнитной анизотропии $E_{\text{ан}} = K_u \sin^2 \vartheta$, обменной жесткостью A , характеризующей энергию обменной энергией неоднородного обменного взаимодействия $E_{\text{exch}} = Aq^2$, где A – константа неоднородного обмена (обменная жесткость) и $q = 2\pi/\lambda$ – волновое число.

В случае чистого ViFeO_3 существует лишь одна кристаллографически неэквивалентная позиция атомов Fe с ближайшим катионным окружением из шести атомов Fe, одинаковым для всех положений атома Fe, поэтому мессбауэровскому спектру феррита при расшифровке соответствует один парциальный спектр в модели ПСМС циклоидного типа [3,4]. В случае замещенных ферритов $\text{ViFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ их мессбауэровские спектры в данной работе расшифровывались в предположении о наличии четырех парциальных спектров в модели

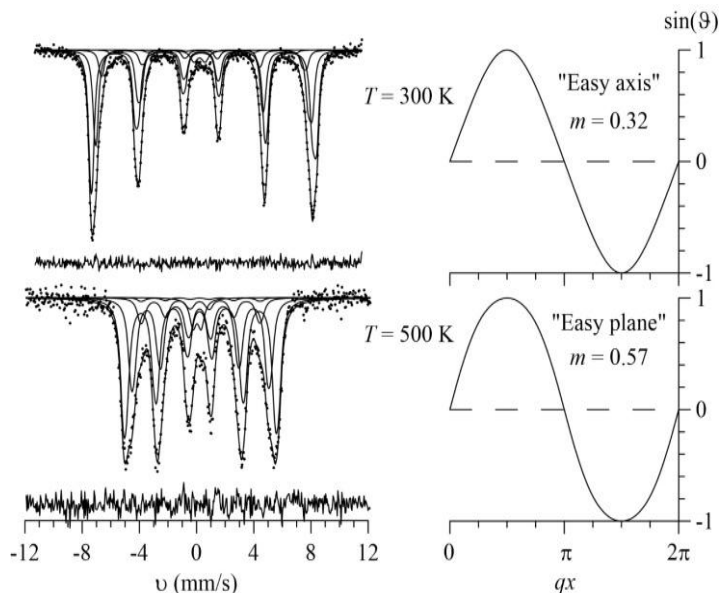


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$, полученные при температурах 300 и 500 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС.

ПСМС циклоидного типа, которые соответствовали атомам железа с ближайшим катионным окружением из $N_{\text{Mn}} = 0, 1, 2$ и 3 атомов марганца. Эти парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. Мессбауэровские спектры и результаты их расшифровки в рамках данной модели при температурах 300 и 500 К в качестве примера представлены на рис. 3. Формы пространственной спин-модулированной структуры при разных температурах, установленные в результате модельной расшифровки и представленные на этих же рисунках, приведены в виде зависимостей $\sin \vartheta = f(qx)$ с

указанием типа магнитной анизотропии.

Значения интенсивности отдельных парциальных спектров ядер ^{57}Fe в феррите $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ в зависимости от числа N_{Mn} атомов Mn в ближайшем катионном окружении атома Fe, хорошо описывается биномиальным распределением, что свидетельствует о том, что атомы Mn распределены по позициям атомов железа в структуре $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ случайным образом.

Расшифровка спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа позволила получить значение параметров ангармонизма спиновой модуляции m в исследованных ферритах (рис. 4). В результате удалось установить, что параметр ангармонизма при замещении атомов Fe атомами Mn в структуре BiFeO_3 сильно зависит от температуры. При этом с увеличением температуры от ~ 5 К значение параметра ангармонизма ПСМС сначала убывает, стремясь к нулю при ~ 325 К, а затем возрастает. Результаты обработки говорят о том, что при ~ 325 К

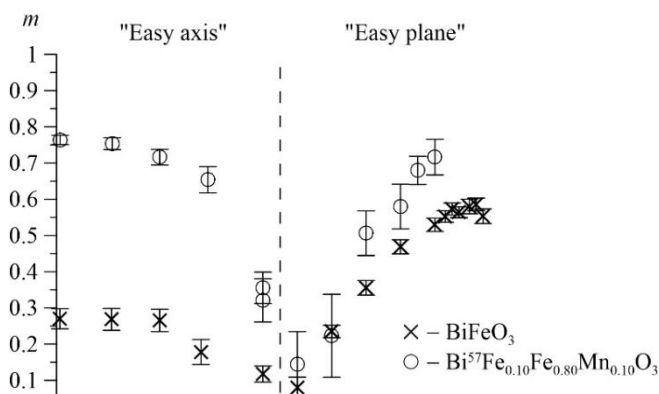


Рис. 4. Температурные зависимости параметра ангармонизма m для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ и BiFeO_3 , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС.

происходит переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость». Параметр ангармонизма m увеличивается при замещении атомов железа атомами марганца в мультиферроике BiFeO_3 .

Параметр ангармонизма m несоразмерной спиновой волны непосредственно связан с константой магнитной анизотропии K_u (см., например, [5, 6]) – чем больше константой K_u , тем больше параметр m . Таким образом, при замещении атомов Fe на атомы Mn в мультиферроике BiFeO_3 константа магнитной анизотропии увеличивается. Аналогичный эффект

наблюдается при замещении атомов железа атомами скандия [7] и хрома [8].

При анализе мессбауэровских спектров с помощью модели ПСМС также получены температурные зависимости изотропного H_{is} и анизотропного $H_{\text{ан}}$ вкладов в сверхтонкое

магнитное поле H_n в области расположения ядер ^{57}Fe , сдвига линии δ и квадрупольного смещения ϵ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 14-02-01109а и № 17-02-00911а) и Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 3.5859.2017/8.9).

Список цитируемой литературы

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН 2012. Т. 182. №6. С. 593-620.
2. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982, V.15. P.4835-4846.
3. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др. // Письма в ЖЭТФ, 2014. Т. 100.(7). С. 518-524.
4. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proc. 2014. V. 1622. P. 40-49.
5. Tehranchi M.-M., Kubrakov, Zvezdin A.K. // Ferroelectrics 1997. V. 204. P. 181- 188.
6. Je-Geun Park, M.D. Le, J.Jeong and S. Lee. // J. Phys.: Condens. Matter 2014. V. 26. P. 433202 (33pp).
7. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др. // ФТТ, 2016. Т. 58(1). С. 102-107.
8. Покатилов В.С., Русаков В.С., А.С. Сигов и др. // ФТТ, 2017. Т. 59 (3). С. 433-439.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ РАЗРЫХЛЕННЫХ НАНОПЛЕНОК И НАНОЧАСТИЦ

А.А.Ахкубеков¹, С.Н.Ахкубекова¹, О.В.Гудиева², Ю.Н.Касумов², В.А. Созаев²,
¹*ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,*
КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, 360004, Россия
²*Северо-Кавказский горно-металлургический институт*
(государственный технологический университет), РСО-Алания,
г. Владикавказ, ул. Николаева, 44, 362021, Россия,
e-mail: sozaeff@mail.ru

В работе получены соотношения, позволяющие оценить влияние внешних воздействий на температуру контактного плавления разрыхленных наночастиц и нанопленок. Показано, что внешние воздействия приводят к росту температуры контактного плавления.

EFFECT OF PRESSURE ON THE TEMPERATURE OF CONTACT MELTING OF DISSOLVED NANOFILMS AND NANOPARTICLES

A.A. Akhkubekov¹, S.N. Akhkubekova¹, O.V. Gudieva², Y.N. Kasumov², V.A. Sozaev²
¹*FGBOU VO Kabardino-Balkaria State University H.M. Berbekova,*
them 360004, KBR, Nalchik, str. Chernyshevskogo, 173, Russia
²*FGBOU VO North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University),*
RSO-Alaniya, Vladikavkaz, Nikolaev str. 44,
e-mail: sozaeff@mail.ru

In the work the correlations, allowing to estimate the influence of external affects on the temperature of contact melting of loosened nanoparticles and nanofilms are obtained. It is shown that the temperature of contact melting increases due to the influence of external impacts.

Существующие к настоящему времени подходы объясняющие природу и механизм начальной стадии контактного плавления (КП), - диффузионная [1] и адгезионная на основе представлений об адсорбционном взаимодействии контактируемых кристаллов [2] или силовых полей в области контакта [3], не дают полного понимания быстротечности (скорости) образования жидкой фазы в межфазной зоне [4].

В работах [5,6,7] приводится, на качественном уровне, объяснение возможности механизма аномально быстрой скорости фазового перехода на начальной стадии КП. Не отрицая возможность проявления 1-го и 2-го подходов, описанных выше, авторы работ [5,6,7] предлагают учитывать возможность влияние рельефа поверхности контактируемых кристаллов: происходит соприкосновение наноразмерных объектов (выступов), что обуславливает размерную зависимость растворимости и диффузии [8], увеличивая их на порядки. Последнее сказывается также на температуры их плавления [9,10].

Так в работе [11] используя флуктуационно-диссипативную теорему Каллена-Вельтона [12] и концепции теории протекания (перколяции) [13,14] получили уравнение кинетической и диффузионной стадии процесса КП.

В работе [15] экспериментально показано, что на начальной стадии КП зависимость протяженности контактной прослойки близка к линейной.

Таким образом, исходя из приведенных выше результатов можно допустить, что начальная стадия КП – это результат плавления низкоразмерных структур.

В определенной степени данное утверждение можно экспериментально проверить провидя КП между низкоразмерными объектами, например между наночастицами и нанопленками [16]. Так же представляет научный и практический интерес исследования влияния внешних факторов, например давления на указанные выше процессы.

В работе [16] было показано, что температура КП наночастиц и нанопленок зависит как от размера, так и от степени разрыхленности поверхности.

Вывод размерной зависимости температуры контактного плавления был проведен сначала на примере контакта микрочастиц. Было предположено, что на разрыхленную наночастицу A нанесли оболочку металла B , между которыми в тонком пограничном слое происходит взаимодиффузия (диффузионный механизм КП) [17]. Воспользовались условием равновесия химических потенциалов между кристаллической крупинкой радиуса r , представляющей собой твердый раствор A в B , окруженный собственным расплавом с учетом поверхностного давления [18] и равенство химических потенциалов имеет вид:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} - P^* \right) \Omega = \mu^{(L)}, \quad (1)$$

Используя (1) для температуры КП наночастиц можно получить:

$$T_{КП}(r)/T(\infty) = \exp \left\{ -\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda r} \left(1 - \frac{\delta_T}{r} \right) \right\} \exp \left\{ \frac{\Omega P^*}{\lambda} \right\}, \quad (2)$$

а для на нанополенок:

$$T_{КП}(h)/T(\infty) = \exp \left\{ \frac{\Omega}{\lambda} \left[P^* - \frac{2\sigma_{12}(\infty)}{h} \left(1 - \frac{\delta_T}{h} \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где μ – химпотенциал; σ – межфазная энергия; Ω – атомный объем, λ – теплота КП. Индексы характеризуют фазы (S – твердое, L – жидкое), δ_T – аналог постоянной Толмена для разрыхленных наночастиц [16].

Степень разрыхленности δ , входящая в δ_T , зависит от типа металла и способа приготовления пленки. Например, до процесса КП поверхность двухслойной пленки Sn/Cu имеет размеры неровностей $d = 14 - 15$ нм [19]. Такого же порядка степень разрыхленности и в металлических пленках отдельных металлов.

Известно, что при увеличении толщины пленки фактор разрыхления пленки ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что, как следует из (3), должно приводить к росту $T_{КП}$.

При уменьшении толщины пленок ($h < 50$ нм), фактор разрыхления необходимо учитывать при оценке температуры КП.

Как видно из формул (2, 3) давление приводит к увеличению температуры контактного плавления разрыхленных нанополенок

Контактное плавление (КП) различных металлических систем, находящихся под воздействием высокого всестороннего давления, изучалось Малкандуевым И.К. и соавторами в работах [17, 18]. В этих работах для систем Bi-Pb и In-Cd экспериментально показано, что температура КП увеличивается при повышении давления P от 0 до 1.5 ГПа.

Теоретические расчеты по влиянию давления P на температуру КП $T_{КП}$ в литературе не встречаются. Надо отметить, что эксперименты, проведенные в работах [20, 21], осуществлялись на макрообъектах. Тем более, пока еще недостаточно изучено то, как на температуру КП микро- и нанообъектов влияет внешнее давление P .

Приведенные соотношения (2, 3) имеют границу применения [22]. Предельные толщины пленок при термодинамическом подходе ограничиваются приближением тонких пленок (толщиной 5-10 нм), которое необходимо учитывать при взаимодействии поверхностей друг с другом (так называемое расклинивающее давление).

Следует отметить, что в ряде работ [23-27] изучалось влияние давления на фазовые переходы в нанообъектах погруженных в матрицу второй фазы. Процесс близкий к контактному плавлению, поэтому интересными являются установленные закономерности. При наличии когерентной границы между фазами возможно как понижение, так и повышение температуры плавления. Если амплитуда колебаний атомов матрицы больше, чем амплитуда колебаний атомов нанообъекта, то наблюдается увеличение его температуры плавления. В противоположном случае температура плавления уменьшается.

Если нанообъект имеет некогерентную границу с матрицей, также возможно как повышение, так и понижение температуры плавления нанообъекта. Одна из причин – наличие

или отсутствие давления, которое возникает из-за различия в коэффициентах термического расширения матрицы и нанобъектов [27]. В работе [23] показано, что с увеличением давления температура плавления висмута уменьшается, а температура плавления свинца увеличивается.

Также показано, что с уменьшением размеров наночастиц уменьшается зависимость температуры плавления от давления. Сплав, близкий по составу к эвтектике, при плавлении не изменяет объем, и поэтому его температура плавления не зависит от давления.

Список цитируемой литературы

1. *Савицкая Л.К., Савинцев П.А.* // Известия вузов. Физика. 1961. вып.6. С. 126-134.
2. *Залкин В.М.* Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.
3. *Выродов И.П.* // ЖФХ. 1978. 10 с. Деп. ВИНТИ. - №1102-78.
4. *Ахкубеков А.А., Гуфан А.Ю., Зубхаджиев М.-А.В., Кумыков З.М.* // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69, №4. С. 553-558.
5. *Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Ахкубекова С.Н.* // Изв. вузов. Северо-кавказский регион. серия естественные науки. 2005. №9. С.56-64.
6. *Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А.* Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. 2008. 152 с.
7. *Ахкубеков А.А.* // Металлы. 2000. №5. С. 51-53.
8. *Ширинян А.С.* Зародышеобразование и распад в наносплавах / А.С. Ширинян // Сб. докладов 15 Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике». Харьков. 2003. С. 97.
9. *Чернышев А.П.* Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле. Дисс. док. физ.-мат.наук. Новосибирск, 2014.
10. *Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С., Созаев В.А.* Фазовые переходы в наноматериалах. – Нальчик. Каб-Бал. ун-т, 2006. 208 с.
11. *Ахкубеков А.А.* // Известия вузов. Северо кавказский регион. 2000. №4. С.31-35.
12. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Статистическая физика. Ч.1 М.:Наука, 1976. 584 с.
13. *Шкловский, В.И., Эфрос А.Л.* // УФН. 1975. Т. 117, Вып.3. С.401-435.
14. *Соколов И.Н.* // УФН. 1986. Т.150, вып. 2. С. 221-255.
15. *Добровольский И.П., Карташкин Б.А., Поляков А.И., Шоршоров М.Х.* // Физика и химия обработки материалов. 1972. №2. С. 36-39.
16. *Гудиева, О.В.* Поверхностная энергия и температура плавления разрыхленных металлических пленок / Гудиева О.В., Коротков П.К., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. // Поверхность, рентгеновские, синхротронных и нейтронные исследования, 2016, №9, С. 100-103. [Gudieva, O.V. Surface energy and the melting temperature of loosened metal films / Gudieva O.V., Korotkov P.K., Sozaev V.A., Khokonov Kh.B. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2016, Vol. 10, No. 5, pp. 977–980.].
17. *Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Зубхаджиев М.-А.В., Камболов Д.А., Созаев В.А.* Процессы взаимной диффузии компонентов, образующих эвтектики. Владикавказ, СКГМИ (ГТУ), 2016.- 208с.
18. *Щербаков, Л.М.* Общая теория капиллярных эффектов второго рода / Л.М. Щербаков.- М.: Изд-во АН СССР, 1961.- С. 28-37.
19. *Коротков. П.К.* // ЖТФ. 2008. Т. 78, Вып. 3. С. 99–100.
20. *Савинцев, П. А.* и др. // ФММ. 1974. Т. 37. В.2. С. 438–440.
21. *Малкандуев, И. К.* / И. К. Малкандуев, С. П. Савинцев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. №4. С. 72–75.
22. *Гладких, Н. Т.* и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 585–592.
23. *Rosner, H.* / H.Rosner, G.Wilde // Scripta mater 2006. V. 55. P. 119-122.
24. *Mei, Q.S.* et al // Alta-Mater, 2005. V.53. P. 1059-1066.
25. *Hou, M.* / M. Hou, M. El. Azzaoi, H. Pattyn, J. Verheyden, G. Koops, G. Zhang// Phys. Rev. B. 2000. V.62. P. 5117-5127.
26. *Yang, C.C., / C.C. Yang, S.Li* // J. Phys. Chem.13.2007. V.111. P.7318-7320.
27. *Chernyshev, A.P.* / A.P. Chernyshev // Phys. Lett. 2009 V.373. P. 1070-1073

ДИФФУЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ

Н.В. Далакова¹, В.К. Кумыков², М.З. Лайпанов³, А.Р. Манукянц⁴ В.А. Созаев⁴,
Б.М. Хуболов²

¹ *Физико-технический институт низких температур им. Б.И.Веркина, НАН Украины,
г. Харьков, Проспект Науки, 47, 61103, Украина*

² *ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, 360004, Россия*

³ *ФГБОУ ВО «Карачаево-Черкесский государственный университет» им. У.Д. Алиева,
КЧР, г. Карачаевск, ул. Ленина, 29, 369202, Россия*

⁴ *Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный
технологический университет), РСО-Алания,
г. Владикавказ, ул. Николаева, 44, 362021, Россия,
e-mail: sozaeff@mail.ru*

В настоящей работе методом спекания никелевой подложки с пленкой алюминия при 600 °С в вакууме получены биметаллические композиции никель-алюминий. Методом растровой электронной микроскопии обнаружены эвтектические образования, возникающие на поверхности пленки алюминия вследствие диффузионного взаимодействия с никелевой подложкой.

DIFFUSION INTERACTION IN SYSTEM OF NICKEL –ALUMINUM

N.V. Dalakova¹, V.K. Kumykov², M.Z. Laipanov³, A.R. Manukyants⁴, V.A. Sozaev⁴,
B.M. Khubolov²

¹ *Physico-Technical Institute of Low Temperatures named after B.I. Verkin, NAS of Ukraine,
Kharkov, Ukraine*

² *Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

³ *Karachaev-Cherkessian State University named after U.D. Aliev*

⁴ *North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University),
RSO-Alaniya, Vladikavkaz, Nikolaev str. 44,
e-mail: sozaeff@mail.ru*

In present paper bimetal nickel - aluminum compositions are obtained at the temperature 600 °C in vacuum by the method of baking. By the method of raster-type electron microscopy the eutectic formations, which appear on the surfaces of the films due to diffusion, are detected.

Введение

Диффузионное взаимодействие может использоваться во многих практических важных технологических процессах [1]: жидкофазном спекании микро и нанопорошков, получении биметаллических систем [2], контактно-реактивной пайки, металлизации керамик и полупроводников и т.д. [3]

В настоящей работе предпринята попытка создания методом спекания при 600 °С двухслойных металлических композиций *Ni/Al*. Некоторые соединения *Ni/Al* могут использоваться в технологиях соединения материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4].

Система *Ni/Al* изучалась в работе [5], где на пленки никеля напылялись пленки алюминия. В настоящей работе пленка алюминия напыляется на подложку из никелевой фольги. Кроме

этого, спекание проводилось на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже чем в работе [5] (при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), чтобы исключить эффекты предплавления.

Методика исследований

Пленки алюминия напыляли на никелевые фольги методом термического испарения на установке УВН-3М. Подложки предварительно нагревали до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем двухслойные пленки отжигались в вакууме 10^{-2} Па при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа (температура контактного плавления композиции в системе $\text{Ni/Al} - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$). В процессе отжига между никелем и алюминием происходило диффузионное взаимодействие с образованием эвтектических структур. Далее морфология поверхности пленок изучалась на микроскопе Phenom

Результаты исследований

Результаты исследований морфологий пленок Ni/Al с помощью микроскопа Phenom показано на рисунках 1-3.

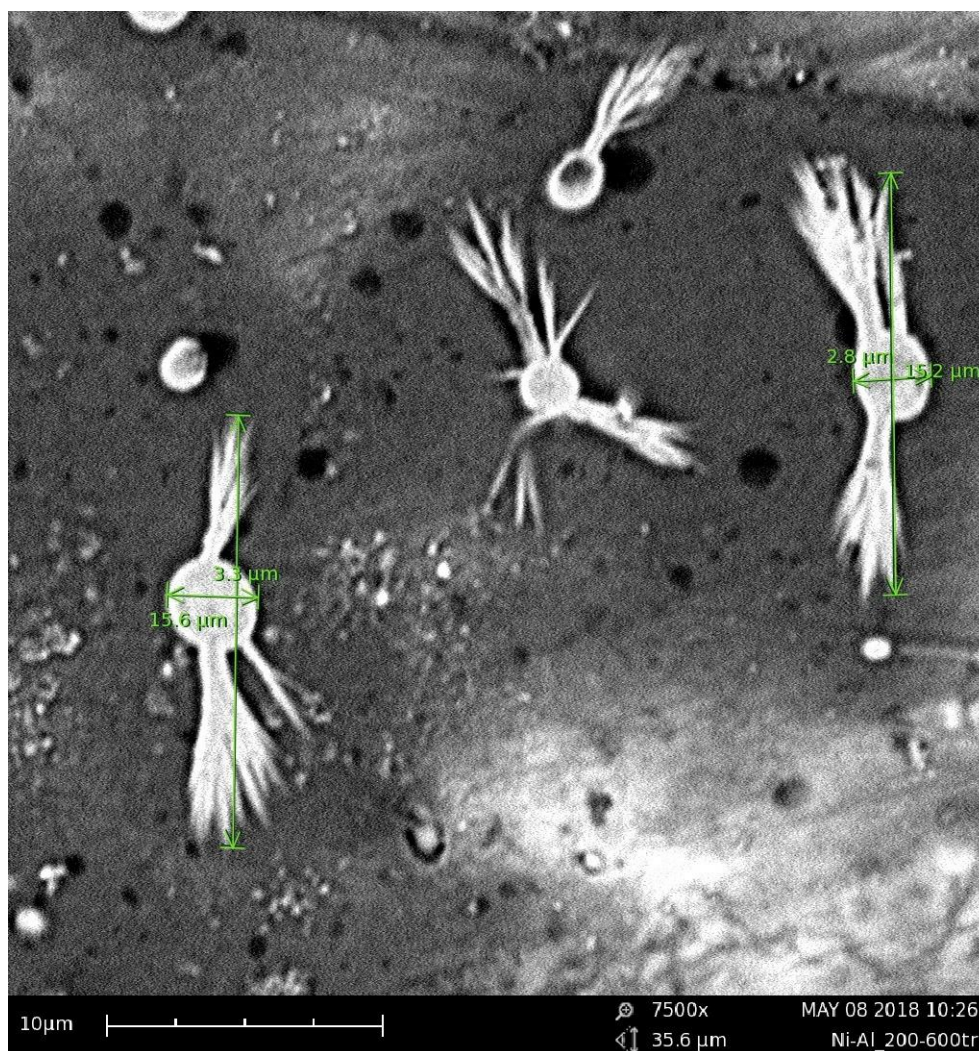


Рис. 1. Эвтектическая структура на поверхности композиции Ni/Al , увеличение $\times 7500$ раз.

На рисунке 1 показана фотография двухслойной композиции Ni/Al . Видно, что после отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности алюминиевой пленки появляются эвтектические структуры.

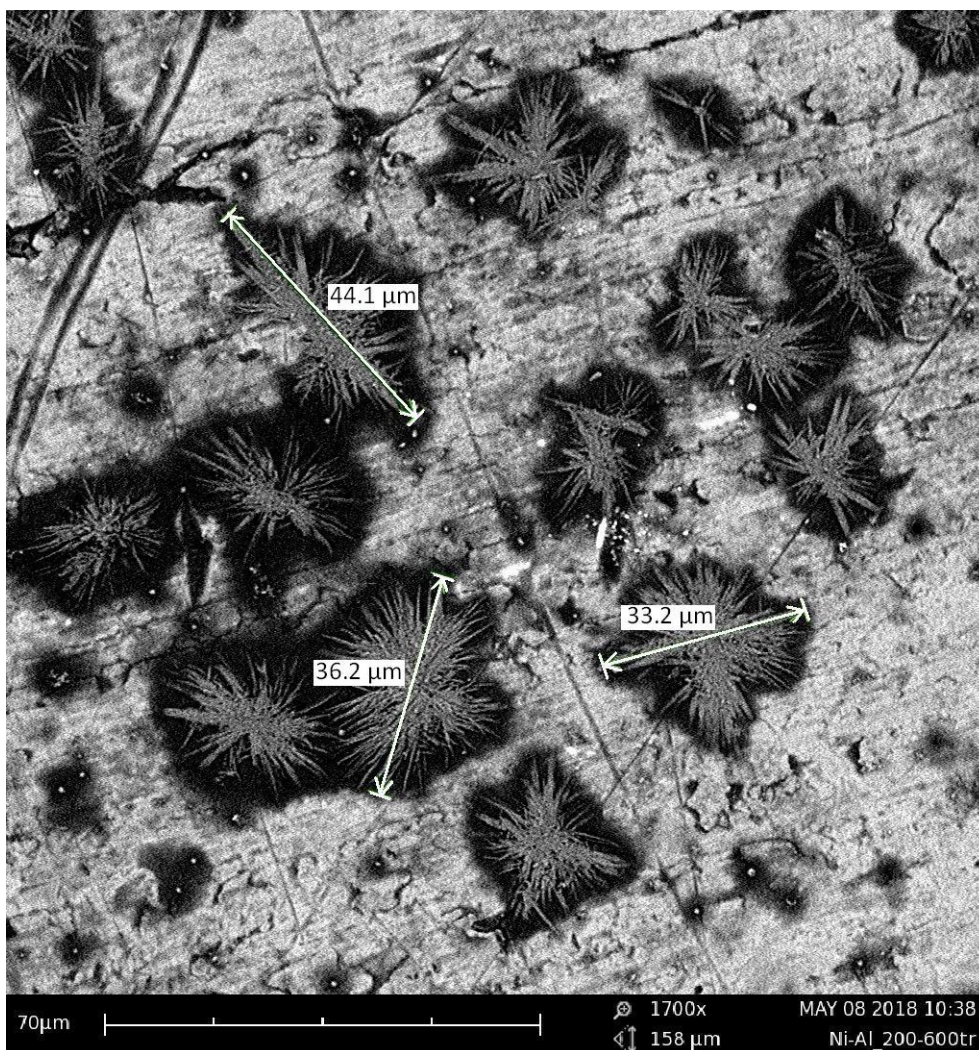


Рис. 2. Разветвленные эвтектические структуры игольчатого типа на алюминиевых пленках. Увеличение $\times 1700$ раз.

На других участках алюминиевых пленок (см. рисунок 2) образуются более разветвленные эвтектические структуры, которые затем могут образовывать кустообразные структуры (см. рисунок 3). Все структуры, показанные на рисунках 1 -3, проявляются одновременно на разных участках одного и того же образца, вследствие поверхностной диффузии при взаимодействии пленки алюминия и никелевой подложки.

В отличие от работы [5] исключаются эффекты предплавления, т.к. спекание проводилось при 600 С (на 50 С ниже температуры контактного плавления в системе Ni/Al). Как видно из рисунков размеры эвтектических фаз (рисунок 1) в длину 15-16 мкм, диаметр сферической части порядка 3 мкм. Диаметр разветвленных эвтектических структур (рисунок 2) порядка 30-45 мкм.

Рентгенофазовый анализ образца указывает на то, что образуются эвтектические фазы $Ni_m Al_n$. Игольчатость структур видимо обеспечивает никелевая составляющая.

Управляя временем и температурой спекания можно создавать композиции с заранее заданными свойствами.

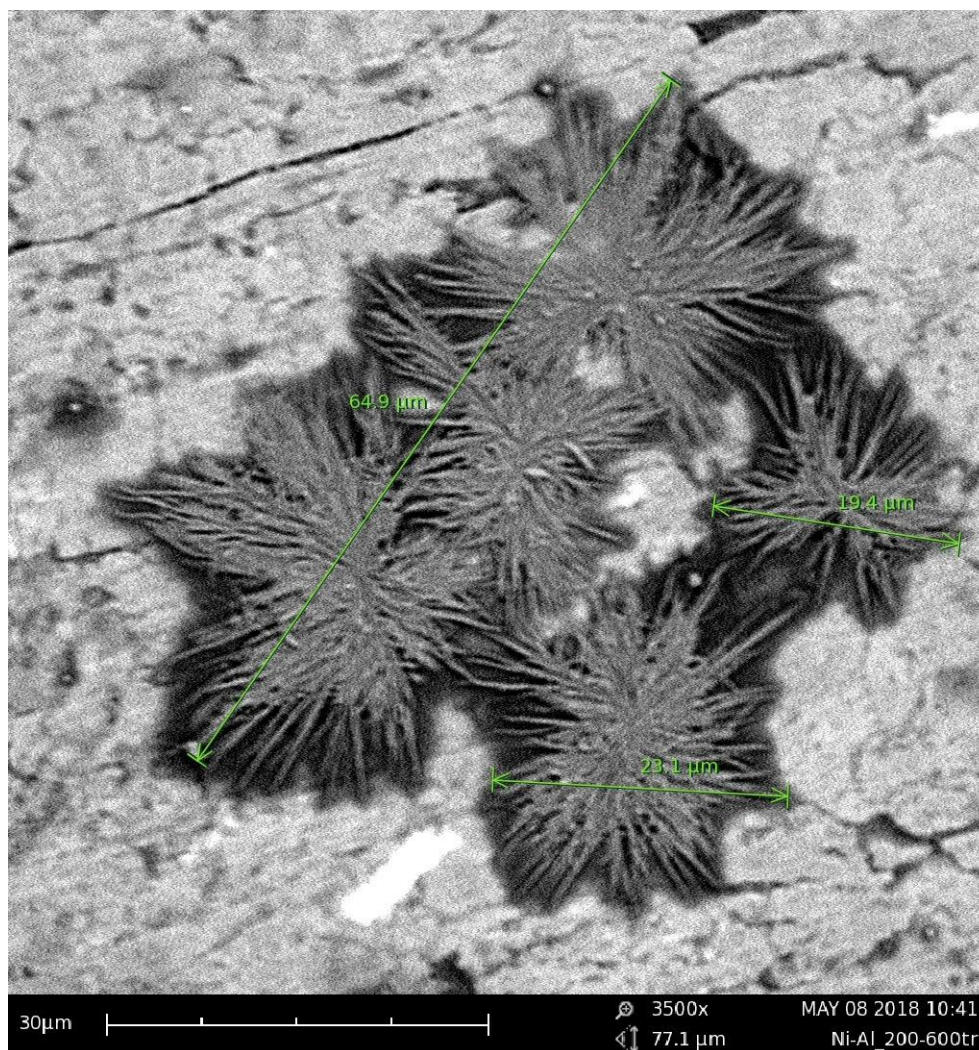


Рис. 3. Кустообразные эвтектические структуры на поверхности пленок. Увеличение $\times 3500$.

Список цитируемой литературы

1. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Зубхаджиев М.-А.В., Камболов Д.А., Созаев В.А. Процессы взаимной диффузии компонентов, образующих эвтектики Владикавказ: СКГМИ, Изд-во Терек. - 2016. – 208 с.
2. Eivani A.R., Mirzakouchakshirazi H.R., Kheirandish Sh. // XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials. – Moscow, Russia. NUST “MIS&S”, May 23-27. 2016. P. 23.
3. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: Физматлит, 2008. 152 с.
4. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов.- Черноголовка, изд. ИСМАН, - 1998.- 511с.
5. Кумыков В.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. // Труды Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-20)». – 2017. Вып. 20. Т. 1. С. 213-216.

НЕЗЕРКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ КВАЗИПЛОСКОЙ ВОЛНОЙ ОГРАНИЧЕННОГО ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА С АСИММЕТРИЧНЫМ ПОЛЯРИТОННЫМ СПЕКТРОМ

А.С. Тарасенко¹, С.В.Тарасенко¹, О.С.Сухорукова¹, В.Г.Шавров²

1) *Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72, Украина*
2) *Институт радиотехники и электроники РАН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11, корпус 7, Россия*
e-mail: s.v.tarasenko@mail.ru

Для пучка волн ТМ- (или ТЕ-) типа нормально падающего извне на ограниченный одномерного магнитного фотонного кристалла элементарная ячейка которого состоит из касательно намагниченного гиротропного слоя в асимметричном окружении возникают незеркальные эффекты как для отраженной так и для прошедшей квазиплоских волн (в частности, пространственный и угловой эффекты Гуса–Хенхен).

NON-SPECULAR EFFECTS DURING THE PASSAGE OF A QUASI-PLANE WAVE THROUGH FINITE PHOTONIC CRYSTAL WITH AN ASYMMETRIC POLARITON SPECTRUM

A.S. Tarasenko¹, S.V. Tarasenko¹, O.S. Suhorukova¹, V.G.Shavrov²

¹ *Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin,
83114, Donetsk, st. R. Luxemburg, 72, Ukraine*
² *Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences,
ul. Mokhovaya 11/7, 125009, Moscow, Russia*
e-mail: s.v.tarasenko@mail.ru

For a beam of TM-type (or TE-) waves of a normally incident on the surface of the bounded one-dimensional magnetic photonic crystal whose unit cell consists of a magnetized gyrotropic layer in an asymmetric environment, nonspecular effects arise both for the reflected and for the transmitted quasi plane waves (in particular, the spatial and angular effects of Goos-Hanchen)..

Постоянно растущие требования к миниатюризации оптоэлектронных устройств лежат в основе не снижающегося интереса к изучению эффектов незеркального отражения и прохождения: отклонений в структуре волнового поля (по отношению к предсказываемым геометрической оптикой для монохроматической плоской волны) возникающих при отражении или прохождении (туннелировании) квазиплоской волны ТМ или ТЕ типа падающей на слоистую оптически прозрачную структуру. Подобные отклонения возникают уже в условиях полного внутреннего отражения (ПВО) для остронаправленного волнового пучка падающего из оптически более плотной среды на уединенную границу раздела оптически прозрачных диэлектриков [1]. В этом случае он представляет собой продольное смещение отраженного пучка вдоль линии пересечения плоскости падения и плоскости границы раздела сред (пространственный эффект Гуса - Хенхен [2,3]) . Если же падение квазиплоской волны в условиях ПВО происходит на поверхность не полупространства, а оптически прозрачного слоя, то, вследствие неполного отражения (нарушенное ПВО), пространственный эффект Гуса–Хенхен имеет место не только для отраженной, но также и для прошедшей через слой квазиплоской волны. Одновременно с этим, в плоскости падения пучка направление оси как отраженной, так и прошедшей через слой квазиплоской волны, по сравнению с геометрической оптикой также изменяет свое направление (на величину, обратно пропорциональную квадрату ширины падающего на слой гауссова волнового пучка), что отвечает угловому эффекту Гуса–

Хенхен [1]. При этом, несмотря на интенсивные исследования, в подавляющем числе работ традиционно рассматривается исключительно случай наклонного падения пучка. Однако, в работе [4] теоретически была продемонстрирована принципиальная возможность формирования в условиях ПВО пространственного эффекта Гуса –Хенхен для случая нормального падения пучка объемных волн ТЕ типа на уединенную поверхность оптически прозрачной среды при условии, что она обладает гиротропией (собственной или вынужденной). В качестве примера была рассмотрена двухподрешеточная модель легкоосного одноосного антиферромагнетика в случае, когда равновесное направление вектора магнитной индукции \mathbf{B}_0 одновременно ортогонально как сагиттальной плоскости, так и легкой магнитной оси лежащей в плоскости падения (геометрия Фогта).

В этом случае удобно, представить френелевские коэффициенты прохождения W_α и отражения R_α соответственно как $W_\alpha = \exp[\ln W_\alpha]$ и $R_\alpha = \exp[\ln R_\alpha]$ и следуя стандартной процедуре расчета разложить показатель экспоненты в ряд по h ограничиваясь степенями не выше первой (h - поперечного волновое число, ω - частоты). В результате в условиях нормального падения квазиплоской волны ТМ- или ТЕ- типа на поверхность слоя в рамках метода стационарной фазы получается следующая связь для $\Delta_{r\alpha}, s_{r\alpha}$ (эффекты незеркальности первого порядка при отражении) и $R_\alpha = |R_\alpha| \exp[i\varphi_\alpha]$ на входной поверхности слоя

$$\Delta_{r\alpha} = -\left(\frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial h}\right)_{h=0}, \quad s_{r\alpha} = \left(\frac{\partial \ln |R_\alpha|}{\partial h}\right)_{h=0} \quad \alpha = p, s \quad (1)$$

В этих же условиях аналогичный расчет приводит к следующим соотношениям между $\Delta_{t\alpha}, s_{t\alpha}$ (эффекты незеркальности первого порядка при прохождении (туннелировании) и $W_\alpha = |W_\alpha| \exp[i\psi_\alpha]$ на выходной поверхности слоя

$$\Delta_{t\alpha} = -\left(\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial h}\right)_{h=0}, \quad s_{t\alpha} = \left(\frac{\partial \ln |W_\alpha|}{\partial h}\right)_{h=0}, \quad \alpha = p, s \quad (2)$$

Из (1)-(2), в частности, следует, что в случае нормального падения из вакуума на слой оптически прозрачного изотропного диэлектрика ($h = 0$) и пространственный и угловой эффекты Гуса – Хенхен отсутствуют как для отраженной ($\Delta_{r\alpha} = s_{r\alpha} = 0$), так и для прошедшей через слой квазиплоской волны ($\Delta_{t\alpha} = s_{t\alpha} = 0$) ТМ- или ТЕ- типа. Однако в присутствии постоянного внешнего магнитного поля ортогонально плоскости падения одновременно $\Delta_{r\alpha} \neq 0, s_{r\alpha} = 0$. Если же такая оптически прозрачная гиротропная среда занимает не полупространство, а слой, то для квазиплоской волны ТМ или ТЕ типа, нормально падающей на его поверхность, формирование незеркальных эффектов первого порядка (пространственного и углового эффектов Гуса –Хенхен) как в случае прохождения ($\Delta_{t\alpha}, s_{t\alpha}$) так и отражения ($s_{r\alpha}$), как и для негиротропного слоя, невозможно, хотя по - прежнему $\Delta_{r\alpha} \neq 0$ [4].

В [5] было показано, что полученные в [4] результаты остаются справедливыми и в случае нормального падения квазиплоской волны ТЕ типа на касательно намагниченный слой ферромагнетика в геометрии Фогта.

Вместе с тем до сих пор было неясно: является ли гиротропия отражающей среды необходимым условием для формирования в условиях ПВО незеркальных эффектов первого порядка при прохождении (туннелировании) или отражении от слоя нормально падающего пучка. При этом расчеты, выполненные в [4,5], содержали существенное с точки зрения целей нашей работы ограничение: среда, рассмотренная в качестве отражающей, по своим электродинамическим свойствам являлась центросимметричной.

В данной работе с помощью метода стационарной фазы показано, что нормальное к поверхности диэлектрического слоя постоянное внешнее электрическое поле может приводить к незеркальным эффектам первого порядка (пространственному и угловому эффектам Гуса –

Хенхен) как при отражении, так и прохождении (туннелировании) квазиплоской волны ТМ (ТЕ) типа нормально падающей на поверхность оптически прозрачного гиротропного ферро- или антиферромагнитного слоя находящегося в вакууме (геометрия Фогта).

В дальнейшем ограничимся случаем, когда для выбранной плоскости с нормалью вдоль вектора (характеризуется вектором нормали \mathbf{a} ($\mathbf{a} \perp \mathbf{q}$)) уравнения связи нижней оптически менее плотной среды без учета граничных условий допускают при заданных значениях частоты ω и поперечного волнового числа h независимое распространение волн ТМ- и ТЕ- типа. для характеристики волновых свойств контактирующих сред будем характеризовать с помощью соотношений

$$(\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{b}) \equiv \tilde{Z}_p(\tilde{\mathbf{H}}\mathbf{a}), (\tilde{\mathbf{H}}\mathbf{b}) \equiv -\tilde{Z}_s(\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{a}), (\mathbf{E}\mathbf{b}) \equiv Z_p(\mathbf{H}\mathbf{a}), (\mathbf{H}\mathbf{b}) \equiv -Z_s(\mathbf{E}\mathbf{a}) \quad (3)$$

Здесь согласно [6] введены поверхностный волновой импеданс Z_p (в случае волны ТМ- типа) и поверхностная волновая проводимость Z_s (для волны ТЕ- типа). Вектор \mathbf{b} лежит вдоль линии пересечения плоскости границы раздела сред и сагиттальной плоскости ($\mathbf{a} = [\mathbf{b}\mathbf{q}]$). В частности для вакуума $\tilde{Z}_p = \sqrt{\tilde{\epsilon}k_0^2 - h^2} / (\tilde{\epsilon}k_0)$, $\tilde{Z}_s = \sqrt{\tilde{\epsilon}k_0^2 - h^2} / k_0$ ($k_0 \equiv \omega/c$, c - скорость света). Для рассматриваемого в данной работе случая независимого распространения в выбранной сагиттальной плоскости 1D МФК волн ТМ- и ТЕ-типа трансфер-матрица, связывающая значения касательных к границе раздела слоев компонент векторов магнитного и электрического поля, в зависимости от поляризации волны $\alpha = p, s$ для одного элементарного периода 1D МФК может быть представлена в виде:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{H}}\mathbf{a} \\ \tilde{\mathbf{E}}\mathbf{b} \end{pmatrix}_+ = \begin{pmatrix} T_{11}^p & T_{12}^p \\ T_{21}^p & T_{22}^p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{H}}\mathbf{a} \\ \tilde{\mathbf{E}}\mathbf{b} \end{pmatrix}_-, \quad \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{E}}\mathbf{a} \\ \tilde{\mathbf{H}}\mathbf{b} \end{pmatrix}_+ = \begin{pmatrix} T_{11}^s & T_{12}^s \\ T_{21}^s & T_{22}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{E}}\mathbf{a} \\ \tilde{\mathbf{H}}\mathbf{b} \end{pmatrix}_-, \quad (4)$$

Ограничимся анализом случая 1D МФК с элементарным периодом образованным из трех слоев ферромагнитного (геометрия Фогта) с трансфер-матрицей $\overline{\overline{F}}_\alpha(\omega, h)$ и двух негиротропных слоев с матрицами перехода $\overline{\overline{A}}_\alpha$ и $\overline{\overline{B}}_\alpha$ в (4) $\overline{\overline{T}}_\alpha = \overline{\overline{A}}_\alpha \overline{\overline{F}}_\alpha \overline{\overline{B}}_\alpha$. В результате с учетом максвелловских граничных условий структура френелевских коэффициентов отражения R_α и прохождения W_α в случае конечного 1D МФК из N элементарных периодов и при выполнении (4) имеет следующую структуру

$$R_\alpha = U_{N-1}^\alpha \frac{(T_{11}^\alpha - T_{22}^\alpha)\tilde{Z}_\alpha - i(T_{21}^\alpha + T_{12}^\alpha\tilde{Z}_\alpha^2)}{(T_{11}^\alpha + T_{22}^\alpha)U_{N-1}^\alpha\tilde{Z}_\alpha - 2U_{N-2}^\alpha\tilde{Z}_\alpha + i(T_{21}^\alpha - T_{12}^\alpha\tilde{Z}_\alpha^2)U_{N-1}^\alpha}; \quad \alpha = p, s \quad (5)$$

$$W_\alpha = \frac{2\tilde{Z}_\alpha}{(T_{11}^\alpha + T_{22}^\alpha)U_{N-1}^\alpha\tilde{Z}_\alpha - 2U_{N-2}^\alpha\tilde{Z}_\alpha + i(T_{21}^\alpha - T_{12}^\alpha\tilde{Z}_\alpha^2)U_{N-1}^\alpha};$$

$$U_{N-1}^\alpha \equiv \frac{\sin(N\chi_\alpha)}{\sin \chi_\alpha}; \quad \chi_\alpha \equiv \arccos \frac{T_{11}^\alpha + T_{22}^\alpha}{2};$$

Без учета конечных размеров такого 1D МФК, спектр его нормальных магнитных поляритонов как ТМ так и ТЕ типа является невязанным относительно инверсии знака волнового вектора в плоскости границы раздела ($h \rightarrow -h$) слоев поскольку при $\overline{\overline{T}}_\alpha = \overline{\overline{A}}_\alpha \overline{\overline{F}}_\alpha \overline{\overline{B}}_\alpha$ для рассматриваемого 1D МФК в (5) $\chi_\alpha(\omega, h) \neq \chi_\alpha(\omega, -h)$. С учетом (1) и (2) это приводит к тому, что при прохождении через слой такого 1D МФК остронаправленного пучка волн ТМ- или ТЕ-типа формируются незеркальные эффекты первого порядка не только в случае наклонного, но и в случае нормально падающего

волнового пучка. В частности это выражается в появлении пространственного эффекта Гуса–Хенхен как для отраженной, так и для прошедшей через ограниченный МФК квазиплоской электромагнитной волны ТМ- или ТЕ- типа . В этих же условиях для нормально падающей на слой квазиплоской волны становится также возможным и угловой эффект Гуса –Хенхен для остронаправленного волнового пучка отраженного от слоя. Их формирование связано с возбуждением в слое вытекающей объемной или эванесцентной волны соответствующей поляризации с равным нулю продольным волновым числом и отличным от нуля интегральным потоком энергии в плоскости слоя. При этом величина и знак указанных эффектов тесно связан с асимметрией поляриционного спектра. В бездиссипативном пределе показана возможность управления не только величиной, но и знаком указанных незеркальных эффектов прохождения с помощью изменения не только величины, так и направления приложенного внешнего магнитного поля, но также относительной толщины и расположения магнитных и немагнитных слоев образующих элементарный период рассматриваемого 1D МФК. Показана возможность плазмонного усиления предсказываемых эффектов в структуре “конечный 1D МФК рассматриваемого типа - слой немагнитного металла”. Сделанные выводы, остаются в силе и для других типов физических сред, формирующих слой. В частности, это могут быть магнитоэлектрик, электромагнитный мультиферроик РМЛ типа, сегнетоэлектрический слой в постоянном внешнем магнитном поле, нормальном к плоскости падения, немагнитный диэлектрик, допускающий обратный эффект Фарадея вдоль нормали к плоскости падения волнового пучка, и т.д.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-22-00279.

Список цитируемой литературы

1. *Bliokh Y., Aiello A. //J. Opt. 2013. V.15. P. 014001 .*
2. *Goos F., Hanchen H. //Ann. Phys. 1947. V.1. P.333.*
3. *Artmann K. //Ann Phys. 1948. V.2. P.87.*
4. *Lima F., Dumelow T., da Costa J. A. P., Albuquerque E. L. //Europhys. Lett. 2008. V.83. P.17003.*
5. *Yu W., Sun H., Gao L. //Scientific Reports, 2017. V. 7. P. 45866.*
6. *Хаус Х., Волны и поля в оптоэлектронике Наука, Москва 1988*

**МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $GdBaCo_2O_{5.53}$ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ И ВЛИЯНИЕ
ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ**

Т.Н. Тарасенко¹, А.С. Мазур²

¹*Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 83114;*

²*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru*

Выполнены исследования критических явлений при фазовом переходе ферромагнетик (FM) – парамагнетик (PM) в поликристаллическом кобальтите $GdBaCo_2O_{5.53}$. Изучена медленная термическая релаксация действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ с характеристическим временем порядка 10^3 с. Выше температуры магнитного упорядочения ионов Co^{3+} ($T_C = 275$ K) обнаружены признаки фазового перехода I рода: появление аномалии восприимчивости при движении из магнитоупорядоченной области в парамагнитную, которая отсутствует при обратном движении. Медленные релаксационные процессы в $GdBaCo_2O_{5.53}$, проявляющиеся при фазовом переходе FM–PM, вызваны сохранением ближнего магнитного порядка при $T > T_C$. Исследования $\chi'(T)$ при высоких гидростатических давлениях свидетельствуют о том, что всестороннее сжатие слабо влияет на температуру Кюри T_C $GdBaCo_2O_{5.53}$ с барическим коэффициентом $dT_C/dP = 0.21$ K/кбар.

**SLOW RELAXATION OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITY IN POLYCRYSTALLINE
 $GdBaCo_2O_{5.53}$ ABOVE CURIE TEMPERATURE AND THE INFLUENCE OF HIGH
HYDROSTATIC PRESSURES**

T.N. Tarasenko¹, A.S. Mazur²

¹*Public Institution “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”
R. Luxemburg Str., 72, Donetsk, 83114;*

²*St. Petersburg State University, University Embankment, St. Petersburg, 199034
e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru*

The critical phenomena in the phase transition of a ferromagnetic (FM) – paramagnetic (PM) in polycrystalline cobaltite $GdBaCo_2O_{5.53}$ are investigated. The slow thermal relaxation of the real part of the magnetic susceptibility $\chi'(T)$ with a characteristic time on the order of 10^3 s was studied. Above the temperature of magnetic ordering of Co^{3+} ions ($T_C = 275$ K), features of a first-order phase transition are revealed: the appearance of an anomaly of susceptibility during motion from a magnetically ordered region to a paramagnetic region, which is absent in the reverse motion. The slow relaxation processes in $GdBaCo_2O_{5.53}$, manifested in the FM-PM phase transition, are caused by the conservation of short-range magnetic order at $T > T_C$. Studies of $\chi'(T)$ at high hydrostatic pressures indicate that hydrostatic compression has little effect on the Curie temperature of the $GdBaCo_2O_{5.53}$ T_C with a baric coefficient of $dT_C/dP = 0.21$ K/kbar.

Соединение $GdBaCo_2O_{5.5}$ можно рассматривать в качестве типичного представителя упорядоченных кислороднодефицитных кобальтитов $RBaCo_2O_{5.5}$, в которых в зависимости от вида редкоземельного (РЗ) элемента, содержания кислорода и условий синтеза образцов с повышением температуры наблюдается последовательность фазовых переходов: антиферромагнетик–ферромагнетик (AFM-FM), ферромагнетик–парамагнетик (FM-PM), изолятор–металл (I-M), а также изменения спинового состояния ионов кобальта. Положения ионов Co^{3+} в структуре $GdBaCo_2O_{5.5}$ в магнитном отношении неэквивалентны: магнитным моментом обладают только ионы кобальта в пирамидальном окружении. Ионы Co^{3+} в октаэдрическом окружении при повышении температуры испытывают переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние, который является причиной фазового перехода I-M

[1,2]. При исследовании этого фазового перехода в поликристаллическом кобальтите $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ была обнаружена сверхмедленная термическая релаксация проводимости с характеристическими временами 10^4 с [3]. При этом наблюдалась сильная зависимость формы петли гистерезиса от скорости изменения температуры. Для объяснения сложной кинетики М-И перехода I-го рода был привлечен механизм спиновой блокады [4].

Большой интерес двойные слоистые РЗ кобальтиты и, в частности $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, представляют для практических применений в качестве катодов твердотельных оксидных источников питания (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) [5].

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению спиновых состояний и фазовых переходов в кобальтитах $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, барические исследования являются единичными и практически отсутствуют исследования релаксационных процессов.

Работа посвящена изучению медленной релаксации магнитной восприимчивости при фазовом переходе FM-PM, а также изучению влияния высоких давлений на температуру Кюри T_C в поликристаллических образцах двойного слоистого Gd-Ba кобальтита.

Образцы были изготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе из высокочистых Gd_2O_3 , Co_3O_4 и BaCO_3 . Подробности синтеза описаны в [3,6]. Температурный фазовый переход PM-FM изучался без наложения постоянного магнитного поля путем регистрации в функции температуры начальной магнитной восприимчивости в слабом переменном поле с амплитудой $h_{ac} \approx 0.1$ Э и частотой $f = 1$ МГц. Действительная часть магнитной восприимчивости χ' регистрировалась по влиянию образца на частоту измерительного генератора. При надлежащем выборе рабочей частоты (10^5 - 10^6) Гц удается подавить вклады в восприимчивость при $T < T_C$ от смещения доменных границ [7], в результате регистрируется пик χ' при T_C в чистом виде, т.е. восприимчивость истинного парапроцесса в окрестности T_C . Это позволяет определять значение T_C с точностью, необходимой для изучения, например, влияния давления на этот переход.

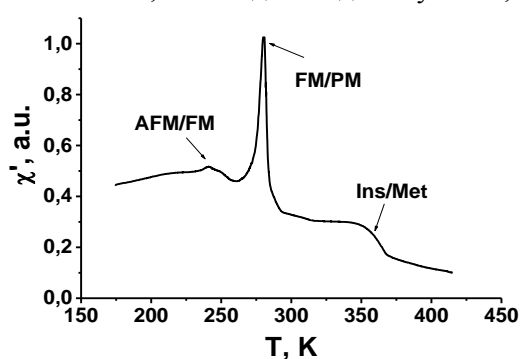


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости χ' $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ в слабом переменном поле с амплитудой $h_{ac} \approx 0.1$ Э и частотой $f = 1$ МГц.

охлаждался от комнатной температуры до $T \approx 180$ К и выдерживался при этой температуре 30 минут, затем линейно во времени нагревался до 320 К с заданной скоростью. После выдержки при 320 К в течение 30 минут осуществлялось линейное понижение температуры (рис. 2).

Оказалось то, что форма пика χ' при $T_C = 275$ К зависит от направления изменения температуры. При охлаждении, т.е. при движении из парамагнитной области в магнитоупорядоченную, пик имеет обычную форму, но при нагревании, т.е. при движении из магнитоупорядоченной области в парамагнитную, на высокотемпературном крыле появляется хорошо выраженный пьедестал (рис. 2), протяженность которого ($T_{END} - T_C$) уменьшается с уменьшением скорости изменения температуры. Это свидетельствует о том, что выше температуры магнитного упорядочения ионов Co^{3+} обнаружены признаки фазового перехода I рода [6]: появление гистерезиса восприимчивости, что свидетельствует о сосуществовании FM и PM фаз в виде FM кластеров в PM матрице.

Причиной формирования FM кластеров является наличие пар ионов $\text{Co}^{4+}\text{-Co}^{3+}$, взаимодействующих посредством двойного обмена. Существование FM кластеров в AFM матрице при $T < T_N$ является

На рис. 1 представлены результаты измерения χ' в диапазоне температур (180-420) К, охватывающем переходы AFM-FM при $T_N \approx 240$ К, FM-PM при $T_C = 275$ К и I-M при $T_{MI} \approx 355$ К. Видно, что переход при T_{AF} регистрируется в виде небольшого излома, в то время как в точке T_C наблюдается острый пик шириной $\Delta T_C \approx (6 \div 7)$ К, а при T_{MI} наблюдается несколько уширенный максимум. Т.о., вид зависимости $\chi'(T)$ подтверждает последовательность фазовых переходов, происходящих в двойных слоистых РЗ кобальтитах [1,2].

При исследовании фазового перехода AFM-FM измерения $\chi'(T)$ проводились при двух значениях скорости изменения температуры: 3.4 и 0.48 К/мин [6]. Температурный цикл был организован следующим образом. Сначала образец

причиной обменного смещения в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [8]. Избыток кислорода ($\delta > 0.5$) в образце $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52(2)}$ предполагает присутствие 3-4% ионов Co^{4+} в AFM матрице из трехвалентных ионов кобальта. В исследованном образце $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ кислородный индекс $\delta = 0.53$ [6], это дает основание полагать наличие до 5% ионов Co^{4+} в FM матрице.

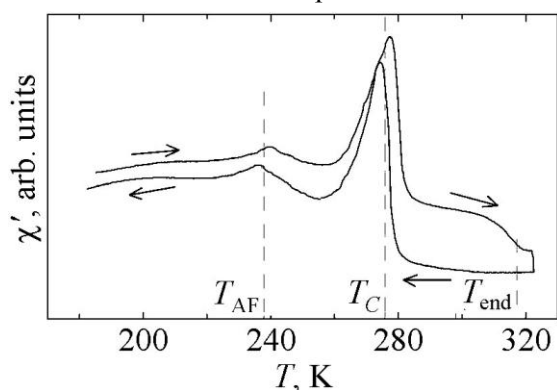


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ' $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ при скорости изменения температуры 3.4 K/min. T_{END} - температура верхней границы аномалии на ветви нагрева.

Обнаруженный эффект сохранения магнитного порядка выше T_C согласуется с выводами авторов работ [9,10], что малый магниторезистивный эффект и слабая аномалия теплоемкости вблизи T_C обусловлены сохранением ближнего магнитного порядка.

По-видимому, FM кластеры являются весьма устойчивыми образованиями, поскольку они существуют в широком температурном интервале: сначала в AFM матрице из трехвалентных ионов кобальта при $T < T_N$ [8], затем в FM матрице при $T_N < T < T_C$, а затем и в FM матрице при $T > T_C$. AFM упорядочение (а затем и FM упорядочение) в матрице из пирамидальных ионов кобальта формируется благодаря обмену Co^{3+} - Co^{3+} , более слабому, по сравнению с FM Co^{4+} - Co^{3+} обменом в кластерах. С повышением температуры дальний магнитный порядок в AFM матрице (а затем и в FM матрице)

будет разрушаться быстрее, чем ближний магнитный порядок в FM кластерах..

Сужение аномалии при уменьшении скорости изменения температуры может иметь место только в том случае, если в процессе повышения температуры выше T_C разрушение ближнего магнитного порядка происходит очень медленно. Чтобы проверить это предположение, мы изучили кинетику изменения χ' при $T > T_C = 275$ К следующим образом. Образец быстро за 15 минут нагревался от температуры 190 К до 297 К на высокотемпературном крыле, затем температура стабилизировалась и регистрировалось изменение χ' во времени. Получена временная зависимость, которая хорошо аппроксимируется экспонентой с постоянной времени $\tau \approx 1.5 \cdot 10^3$ с [6].

Предполагается, что при исследовании различных критических свойств $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в окрестности T_C необходимо учитывать обнаруженную медленную релаксацию. О подобном факте зависимости магнитных свойств от времени выдержки образцов при определенной температуре говорится и в работе [8]. Низкотемпературное состояние $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52(2)}$ не является состоянием теплового равновесия: магнитные свойства зависят от времени.

Внешнее давление может быть эффективным инструментом для изучения магнитных свойств материала. В некоторых оксидах кобальта $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ индуцированный давлением температурный сдвиг T_C очень выражен [11]. Малая ширина пика $\chi'(T)$ позволила провести точные измерения влияния всестороннего сжатия на температуру магнитного упорядочения T_C . Чтобы избежать релаксационных явлений, измерения проводились в процессе охлаждения контейнера высокого давления с образцом. На рис. 3а представлено семейство зависимостей $\chi'(T)$ при нескольких давлениях до 14.8 кбар, а на рис. 3б – зависимость $T_C(P)$, которая в таком диапазоне давлений является линейной. Полученное значение барического коэффициента $dT_C/dP = 0.21$ К/кбар близко к известному результату измерения T_C под давлением 8 кбар для $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [9]: $dT_C/dP = 0.37$ К/кбар. Таким образом, эти данные свидетельствуют о слабом влиянии всестороннего сжатия $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ на температуру магнитного упорядочения. Обычно в оксидах переходных металлов с косвенным обменом барический коэффициент в несколько раз больше, чем этот класс кобальтитов отличается от допированных соединений на основе RCoO_3 .

Измерения температурных зависимостей намагниченности на монокристалле $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.56}$ (Hllab) также не выявили значительного влияния внешнего давления (до 8 кбар) на магнитный переход [12].

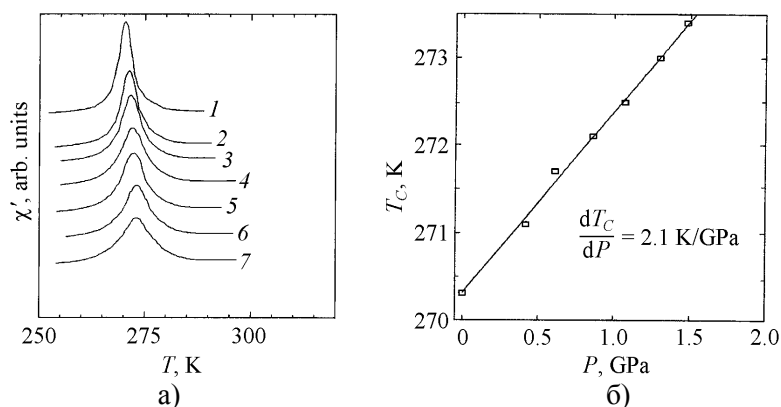


Рис. 3. Влияние высокого гидростатического давления на критическое поведение магнитной восприимчивости χ' в окрестности T_C : а – семейство зависимостей $\chi'(T)$ при разных давлениях P , GPa: 1 – 0, 2 – 0.42, 3 – 0.61, 4 – 0.84, 5 – 1.07, 6 – 1.30, 7 – 1.48; б – барическая зависимость критической температуры T_C перехода парамагнетик-ферромагнетик [6].

Можно предположить, что при сжатии ионы Co^{3+} в пирамидальной координации изменяют свое положение относительно плоскости основания, в результате чего будет происходить изменение углов связи θ . Если при этом вклады в обменный интеграл от изменения степени перекрытия оболочек и изменения углов связей имеют разные знаки, то в результате на эксперименте наблюдается разностный эффект: происходит частичное погашение вкладов, которое приводит к низкому значению dT_C/dP .

В заключение отметим, что при изучении медленной релаксации действительной части магнитной восприимчивости в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ выше температуры магнитного упорядочения ионов Co^{3+} ($T_C = 275$ К) обнаружены признаки фазового перехода I рода: сосуществование FM и PM фаз. Медленные релаксационные процессы в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ вызваны сохранением ближнего магнитного порядка при $T > T_C$ в виде FM кластеров в PM матрице.

При исследовании различных критических свойств $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в окрестности T_C необходимо учитывать обнаруженную медленную релаксацию. Различие в экспериментальных данных, полученных в работах разных авторов при изучении спиновых состояний, структурных и транспортных свойств двойных слоистых РЗ кобальтитов, могут происходить от недостаточной выдержки образцов при определенных температурах, поскольку образцы не успевают достичь термодинамически устойчивого состояния.

Исследования $\chi'(T)$ при высоких гидростатических давлениях свидетельствуют о том, что всестороннее сжатие слабо влияет на температуру магнитного упорядочения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ с барическим коэффициентом $dT_C/dP = 0.21$ К/кбар. Возможная причина низкого значения dT_C/dP в двойных слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ - наблюдаемый разностный эффект: взаимное частичное погашение вкладов в обменный интеграл в цепочках косвенного обмена Co^{3+} -O- Co^{3+} .

Список цитируемой литературы

1. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. //Phys.Rev.B. 2005. V.71. 134414.
2. Frontera C., Garcia-Munoz J.L., Llobet A., Aranela M.A.G. //Phys.Rev.B. 2002. V.65. 180405.
3. Т.Н. Тарасенко //Изв РАН, сер. физ., 2016. Вып.80. 1513.
4. Maignan A., Caignaert V., Raveau B., Khomskii D. and Sawatzky G. // Phys. Rev. Lett. 2004. V.93. 026401.
5. Chroneos A., Yildiz B., Tarancon A., Parfitt D. and Kilner J.A. //Energy Environ. Sci., 2011. V.4. 2774.
6. Дорошев В.Д., Бородин В.А., Паишкевич Ю.Г., Каменев В.И., Мазур А.С., Тарасенко Т.Н. //Физика и техника высоких давлений. 2005. V.15. 21.
7. Morishita T., Tsushima K. //Phys.Rev.B., 1981. V.24. - 341.
8. Солин Н.И., Наумов С.В., Телегин С.В., Королев А.В. //ЖЭТФ. 2017. V.152. 1286.
9. Троянчук И.О., Чобот А.Н., Халывин Д.Д. и др. //ЖЭТФ. 2002. V.122. С. 863.
10. Kasper N.V., Troyanchuk I.O., Khalyavin D.D. et al. //Phys.Stat.Sol.(b). 1999. V.215. P. 697.
11. Fita I., Szymczak R., Puzniak R., Troyanchuk I.O., Fink-Finowicki J., Mukovskii Ya.M., Varyukhin V.N., Szymczak H. //Phys.Rev.B., 2005. V.71. 214404.
12. Liao Da-qian, Lees M R, Balakrishnan G, McK Paul D //Journal of Physics: Conference Series. – 2010. V.200. 012104.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРЯДКОМПЕНСАЦИИ ПРИМЕСНЫХ КАТИОНОВ Cr^{3+} НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АНАТАЗА В РЕАКЦИИ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ РАСТВОРОВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

М.В. Короленко, П.Б. Фабричный, М.И. Афанасов, Е.М. Межуев, Н.И. Морозова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет e-mail: pf@radio.chem.msu.ru

Спектрофотометрическое исследование кинетики фотокаталитического обесцвечивания водных растворов метиленового синего (МВ) в присутствии поликристаллического анатаза, модифицированного добавками гетеровалентных катионов Cr^{3+} , подтвердило выводы, сделанные на основании результатов аналогичных экспериментов с растворами метилоранжа (МО). Установлено, что в обоих случаях ионы Cr^{6+} и вакансии кислорода V_{O} , образующиеся для компенсации дефицита положительного заряда, возникающего при введении Cr^{3+} , оказывают противоположное влияние на фотокаталитическую активность анатаза: в то время как ионы Cr^{6+} ускоряют обесцвечивание как МВ, так и МО, проявляя себя в качестве реакционных центров катализа, вакансии V_{O} , напротив, ингибируют этот процесс, выступая в роли центров рекомбинации электронов e^- и дырок h^+ , образовавшихся в TiO_2 под воздействием света.

EFFECT OF THE CHARGE BALANCE PROCESSES, INVOLVING Cr^{3+} IONS DOPED INTO ANATASE TiO_2 , ON ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY TOWARDS DECOLORIZATION OF METHYLENE BLEU SOLUTIONS

M.V. Korolenko, P.B. Fabritchnyi, M.I. Afanasov, E.M. Mezhuev, N.I. Morozova

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University

Spectrophotometric study of the kinetics of photocatalytic decolorization of methylene blue (MB) aqueous solutions, in the presence of polycrystalline Cr^{3+} -doped anatase, has confirmed our recent conclusions based on the results of similar photocatalytic experiments performed with methyl orange (MO) solutions. In both cases, Cr^{6+} ions and oxygen vacancies V_{O} , formed in TiO_2 to compensate the positive charge deficit resulted from the presence of Cr^{3+} dopant, are shown to produce the opposite effect on the observed photocatalytic activity. While Cr^{6+} ion acts as a reactive center accelerating the oxidation of both MB and MO, by contrast, oxygen vacancy V_{O} inhibits this reaction acting as a center of recombination of electrons e^- and holes h^+ created in anatase under light exposure.

Введение

Выяснению модифицирующего действия примесных добавок Cr^{3+} на фотокаталитические свойства полупроводниковых материалов на основе диоксида титана, посвящено большое число работ [1]. Цель введения ионов Cr^{3+} в структуру указанного широкозонного полупроводникового соединения состоит в создании в его запрещенной зоне примесных уровней, делающих возможным образование пар дырка-электрон при поглощении фотонов с энергией существенно меньшей ширины запрещенной зоны (3,2 эВ). Однако введение Cr^{3+} стало причиной ряда нежелательных эффектов, обусловленных ускорением процессов (e^-, h^+) -рекомбинации, приводящим к потере такими образцами их фотокаталитической активности, причем даже при УФ-облучении. Результаты первых работ, посвященных изучению фотокаталитической активности TiO_2 на примере реакции выделения кислорода из растворов нитрата серебра, позволили предположить [2], что процесс (e^-, h^+) -рекомбинации ускоряют как вакансии кислорода V_{O} , так и высокозарядные ионы Cr^{6+} . Это предположение согласовалось с восстановлением фотокаталитической активности TiO_2 ,

одновременно содержащего добавки Cr^{3+} и Sb^{5+} , поскольку присутствие последних априори устраняло необходимость образования в структуре TiO_2 собственных зарядкомпенсирующих дефектов. Тем не менее, в указанной работе некоторые вопросы остались без ответа из-за неопределенности, связанной с возможностью частичного перехода Sb^{5+} в трехвалентное состояние, приводящего к «самокомпенсации» избыточного заряда пятивалентной сурьмы. В нашем исследовании [3], посвященном изучению активности порошков $\text{TiO}_2:(\text{Cr}^{3+}+\text{Sb}^{5+})$ в реакции фотокаталитического обесцвечивания раствора метилоранжа (МО), применение мессбауэровской спектроскопии ^{121}Sb позволило удостовериться, что использовавшиеся образцы катализатора не содержали значимых количеств Sb^{3+} [3]. Однако анализ кинетики фотокаталитической деградации указанного азокрасителя неожиданно показал, что, в отличие от вакансий V_{O} , проявивших, как и в более ранних работах, ингибирующее влияние, присутствие зарядкомпенсирующих ионов Cr^{6+} , напротив, способствовало протеканию этой реакции. Для получения новой информации о роли Cr^{6+} в реакциях фотокаталитического обесцвечивания мы провели аналогичные эксперименты с метиленовым синим (МВ) - красителем, содержащим, в отличие от МО, тиазиную хромофорную систему.

Экспериментальная часть

В настоящей работе, как и при исследовании реакции обесцвечивания МО, фотокатализатором служили поликристаллические порошки анатаза с добавкой 2 ат. % Cr^{3+} или одновременно 2 ат. % Cr^{3+} и 0,6 ат. % Sb^{5+} , полученные соосаждением гидроксидов $\text{Ti}(\text{OH})_4$, и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ или, соответственно, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Sb}(\text{OH})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, происходящем при добавлении раствора аммиака к смеси водных растворов, содержащих расчетные количества хлоридов соответствующих металлов. Образовавшиеся осадки были отфильтрованы и промыты водой на фильтре до нейтральной реакции, высушены и прокалены на воздухе в течение 2 ч при 500 °С. Рентгенограммы всех приготовленных этим способом веществ показали, что они были однофазными и обладали структурой анатаза (пр. гр. $I4_1/amd$). Выбор указанной модификации диоксида титана обусловлен тем, что для ее получения необходима более низкая температура, чем для синтеза рутильной модификации, что позволяет повысить удельную поверхность частиц катализатора и, соответственно, их активность.

Фотокаталитические эксперименты проводили в стандартных кюветах размером 10 x 10 x 40 мм, изготовленных из оптического полипропилена. Анализируемый раствор МВ (с концентрацией 12,8 мг/л) имел $\text{pH} = 7$, стабилизированное добавлением гидрофосфатного буфера. Для определения фотокаталитической активности в кювету вводили 1,5 мл раствора, к которому добавляли 10 мг тестируемого порошка TiO_2 . Перед началом облучения содержимое кюветы подвергалось центрофугированию для формирования на дне кюветы плотного слоя катализатора. После определения начальной оптической плотности раствора кюветы облучали УФ-светом с длиной волны $\lambda = 370$ нм и белым светом (VL) с цветовой температурой 6500К, генерируемым соответствующим светодиодом. Световой поток диода, был направлен перпендикулярно поверхности дна ячейки. Определение оптической плотности раствора МВ осуществляли в микроспектрофотометре, в который устанавливали ячейку, применявшуюся при облучении катализатора. Измерения выполняли на длине волны $\lambda = 620$ нм. По значениям оптической плотности рассчитывали константу скорости реакции обесцвечивания.

Мессбауэровские спектры ^{121}Sb получены на установке электродинамического типа, функционировавшей в режиме «постоянного ускорения». Для регистрации спектров ^{121}Sb применялся пик вылета с энергией 8,5 кэВ от резонансных γ -квантов с энергией 37,2 кэВ в тонком сцинтилляторе $\text{NaI}(\text{Tl})$. Во время измерений источник ($\text{Ca}^{121*}\text{SnO}_3$) и исследуемый образец катализатора находились при температуре 100 К. Калибровку диапазона скоростной развертки осуществляли по спектру сверхтонкого расщепления ^{57}Fe в α -Fe при 295 К.

Результаты и обсуждение

Результаты фотокаталитических экспериментов с МВ представлены на рис. 1. Их рассмотрение позволяет выделить следующие ключевые моменты:

- изменение фотокаталитической активности, вызванное введением в анатаз 2 ат. % Cr^{3+} , оказалось аналогичным наблюдавшемуся при исследовании обесцвечивания МО. В обоих случаях присутствие хрома увеличило скорость реакции при облучении белым светом, и, напротив, уменьшило ее при УФ-облучении;

- после того как образец, содержащий 2 ат. % Cr^{3+} , был отожжен в H_2 , его активность в реакции обесцвечивания МВ резко снизилась при воздействии как белого, так и УФ-света. Степень дезактивации катализатора в случае МВ оказалась сравнима с наблюдавшейся в экспериментах с МО [3];

- наконец, одновременное введение 2 ат. % Cr^{3+} и 0,6 ат. % Sb^{5+} лишь слабо сказалось на отношении констант скорости реакции обесцвечивания МВ в белом и УФ-свете, так же, как это наблюдалось ранее в случае МО.

Таким образом, новые результаты, относящиеся к МВ, как и предыдущие результаты для МО, могут быть объяснены с учетом относительного содержания двух различных зарядкомпенсирующих дефектов, присутствовавших в исходном образце TiO_2 : 2 ат. % Cr^{3+} , т.е. ионов Cr^{6+} и вакансий V_O , после того как указанный образец в одном случае был подвергнут отжигу в H_2 , а во другом - в него было введено 0,6 ат. % Sb^{5+} .

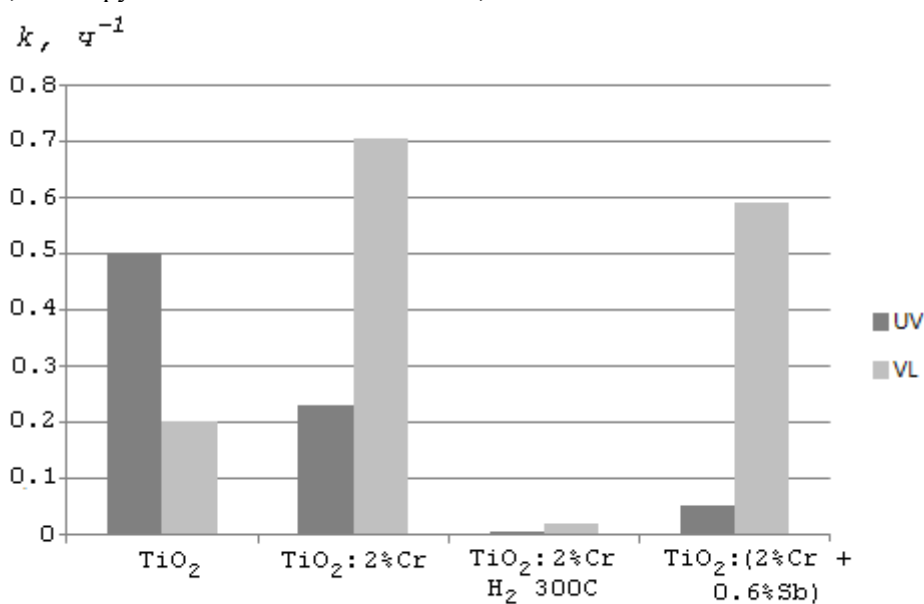


Рис. 1. Константы скорости реакции фотокаталитического обесцвечивания МВ в присутствии порошков анатаза, содержащих модифицирующие добавки. Столбцы темно-серого и светло-серого цвета соответственно относятся к облучению ультрафиолетовым (370 нм) и белым светом (цветовая температура 6500К).

Предварительно проведенное спектрофотометрическое определение кинетики обесцвечивания МВ в присутствии образца TiO_2 , не содержавшего модифицирующих добавок, показало, что в этом случае отжиг в H_2 не сказался на каталитических свойствах. Это означает, что резкое уменьшение активности образца $\text{TiO}_2:2$ ат. % Cr после отжига в H_2 могло быть связано только с добавками хрома. При указанной термической обработке химически наиболее правдоподобным изменением состояния атомов этого элемента является восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} , уменьшающее число зарядкомпенсирующих дефектов Cr^{6+} и, напротив, увеличивающее число вакансий V_O . Таким образом, дезактивация катализатора, произошедшая при отжиге в водороде, свидетельствует об ингибирующем влиянии вакансий кислорода и, напротив, - о каталитически активной роли первоначально имевшихся ионов Cr^{6+} .

Переходя к обсуждению причины отсутствия значимых изменений активности образца TiO_2 : (2 ат. % Cr^{3+} + 0,6 ат. % Sb^{5+}) следует напомнить, что его мессбауэровский спектр ^{121}Sb (рис. 2) показал, что атомы сурьмы находились в нем в единственной степени окисления +5, о

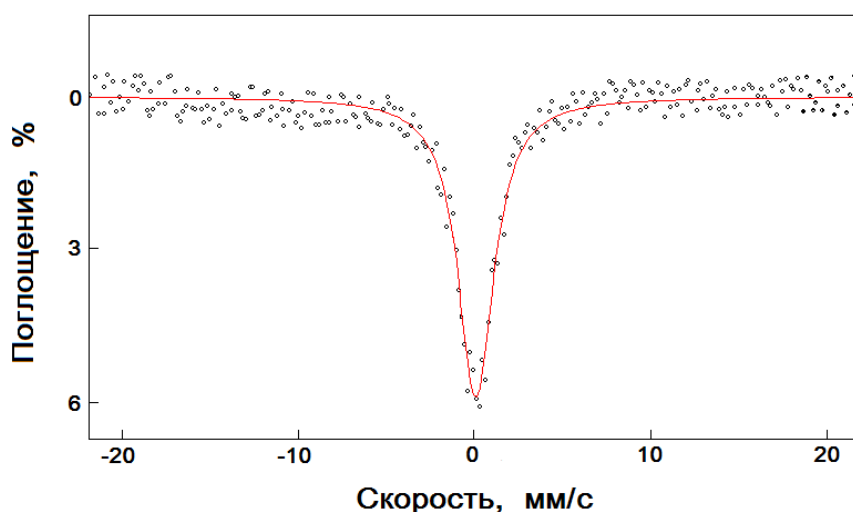


Рис. 2. Мессбауэровский спектр ^{121}Sb образца анатаза, содержащего 0,6 ат.% Sb , полученный при 100 К с источником $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$.

чем однозначно свидетельствовало присутствие единственной спектральной компоненты с близким к нулю изомерным сдвигом δ относительно источника $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$. Это означает, что каталитическая пассивность добавок Sb^{5+} в данном случае не была обусловлена самокомпенсацией избыточного заряда этих ионов по схеме $\text{Sb}^{5+} + \text{Sb}^{3+} \rightarrow 2 \text{Ti}^{4+}$, а являлась индивидуальным свойством самой пятивалентной сурьмы. Сказанное дает основание предположить, что отсутствие значимого влияния добавок Sb^{5+} на активность TiO_2 : 2 ат. % Cr^{3+} могло быть связано с тем, что замещение части ионов Ti^{4+} ионами Sb^{5+} не изменяет величину отношения $[\text{Cr}^{6+}]:[\text{V}_\text{O}]$. Для проверки такого объяснения необходимо исследовать фотокаталитическую активность образцов, содержащих сравнимые количества добавок Cr^{3+} и Sb^{5+} . Так или иначе, проведенное нами сравнение фотокаталитической активности модифицированных хромом порошков анатаза в реакции обесцвечивания МВ и МО [3], содержавших различные хромофорные группы, не позволило обнаружить различий, обусловленных специфическим механизмом фотовозбуждения молекул указанных красителей [4].

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 16-03-00003)

Список цитируемой литературы

1. Kudo A. // Catalysis Surveys from Asia. 2003. V. 7. P. 31.
2. Ikeda T., Nomoto T., Eda K., et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 1167.
3. Короленко М.В., Фабричный П.Б., Афанасов М.И., Асташкин Р.А. // Известия РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. С. 924.
4. Herrmann J.M. // New J. Chem. 2012. V. 36. P. 883.

**СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И
ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ^{57}Fe И ^{119}Sn В ЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФЕРРИТАХ ИТТРИЯ
 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ ($x=0; 0.003; 0.1$)**

Е.М. Межуев¹, М.И. Афанасов², М.В. Короленко², Д.С. Ларионов¹, П.Б. Фабричный²

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Факультет наук о материалах, г. Москва.*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва.
pf@radio.chem.msu.ru*

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn охарактеризованы электронное состояние и локальное окружение ионов железа и примесных ионов олова в ортоферритах состава $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ ($x=0; 0.003; 0.1$). Анализ спектров ^{57}Fe при 78 К показал, что в образце $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ дефицит положительного заряда, возникающий при замещении Y^{3+} на Ca^{2+} , компенсируется за счет частичного перехода ионов Fe^{3+} в степень окисления +5. Спектры ^{119}Sn показали, что замещение Y^{3+} на Ca^{2+} в структуре $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ привело к возрастанию величины магнитного поля H на ядрах некоторых ионов Sn^{4+} по сравнению со значением, наблюдавшимся в случае $\text{Y}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$. Это изменение может быть объяснено локальным увеличением угла косвенного обменного взаимодействия в цепочке $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Sn}^{4+}$, отражающим присутствие по соседству с Sn^{4+} более крупного чем Y^{3+} катиона Ca^{2+} .

**HYPERFINE INTERACTIONS, ELECTRONIC STATE AND LOCAL ENVIRONMENT OF
 ^{57}Fe AND ^{119}Sn IN SUBSTITUTED YTTRIUM ORTHOFERRITES $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ ($x=0;$
 $0.003; 0.1$)**

E.M. Mezhuev¹, M.I. Afanasov², M.V. Korolenko², D.S. Larionov¹, P.B. Fabritchnyi²

¹*Department of Materials Science, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow.*

²*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow.
pf@radio.chem.msu.ru*

The electronic state and local environment of iron ions and dopant tin ions in the orthoferrites $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ ($x=0; 0.003; 0.1$) were characterized by ^{57}Fe and ^{119}Sn Mossbauer spectroscopy. Analysis of ^{57}Fe Mössbauer spectra at 78 K showed that the deficit of the positive charge in $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$, created upon substitution of Y^{3+} by Ca^{2+} , is compensated by oxidation of a part of the Fe^{3+} ions to Fe^{5+} . ^{119}Sn spectra have shown the substitution of Y^{3+} for Ca^{2+} to increase the magnetic field H on the nuclei of some Sn^{4+} ions, as compared to the value observed for $\text{Y}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$. This change can be explained by the local increase of the superexchange interaction's angle in the $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Sn}^{4+}$ chain due to the presence, near the relevant Sn^{4+} ion, of a Ca^{2+} cation exhibiting a larger ionic radius than that of Y^{3+} .

Введение

Твердые растворы на основе ферритов со структурой перовскита, обладающие большим разнообразием важных в практическом отношении физико-химических свойств, продолжают оставаться перспективными материалами для разработки более эффективных топливных элементов, газовых сенсоров, катализаторов, мембран, элементов магнитно-оптических приборов и др. Вместе с тем, указанные соединения являются удобными модельными системами для анализа взаимосвязи между макроскопическими свойствами и локальной структурой вещества [1-3], в частности, при рассмотрении вклада различных механизмов компенсации дефицита заряда Ca^{2+} в додекаэдрической подрешетке. Для изучения замещенных ортоферритов применялись многие физико-химические методы. Одним из них была мессбауэровская спектроскопия ^{57}Fe , дающая информацию об электронном состоянии и

локальном окружении структурообразующих атомов железа. Дополнительным источником информации могут оказаться спектры зондовых атомов ^{119}Sn , введенных в подрешетку железа для диагностики локального окружения занимаемых ими позиций. Значение сверхтонкого поля H на ядрах ^{119}Sn , обусловленного спиновой поляризацией их электронной оболочки соседними магнитно-активными катионами, становится в этом случае параметром чувствительным к катионному окружению олова, позволяющим идентифицировать образовавшиеся по соседству с ним точечные дефекты. Настоящая работа посвящена применению мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn для изучения нескольких, ранее не исследованных этим методом замещенных ортоферритов иттрия.

Экспериментальная часть

Образцы $\text{YFe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (образец **I**), $\text{Y}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (**II**) и $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (**III**) были синтезированы по модифицированной «цитратной золь-гель методике». В азотнокислый раствор нитратов иттрия, кальция и железа, содержащий ионы металлов в требуемом мольном соотношении, был добавлен необходимый объем 0.01 М раствора хлорида $^{119}\text{Sn}^{4+}$ и порошок лимонной кислоты ($[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] : [\text{Fe}] = 3:1$). Нитрат железа имел 10%-ное обогащение по изотопу ^{57}Fe . Гель, образовавшийся в результате упаривания реакционной смеси, был обезвожен при 120°C. Полученное твердое пенообразное вещество было нагрето на воздухе со скоростью 5°C/мин до 1100°C и выдержано при этой температуре в течение 10 ч. Образец **III**, подвергнутый отжигу в водороде при 400°C, обозначен как **IV**.

Рентгенограммы поликристаллических образцов получены при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре с вращающимся анодом RigakuD/MAX 2500 с использованием излучения CuK_α (длина волны 1.5418 Å) в режиме отражения в диапазоне $2\theta = 5 - 80^\circ$. Обработку дифрактограмм выполняли с использованием программы STOE WinXpow. Для анализа фазового состава использовали базу данных порошковой дифракции ICDD PDF-2.

Мессбауэровские спектры получены на спектрометре электродинамического типа MS-1104 с источниками $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ и $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, находящимися при комнатной температуре. Исследуемые образцы находились в криостате при 78 К. Значения изомерных сдвигов δ приведены относительно эталонных образцов $\alpha\text{-Fe}$ и BaSnO_3 при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что все указанные выше образцы являлись однофазными и имели орторомбически искаженную структуру перовскита, пр.гр. *Pnma*. Дифрактограмма $\text{Y}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ не отличалась от дифрактограммы YFeO_3 [4]. Параметры элементарной ячейки $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ были уточнены профильным анализом основных параметров рефлексов применительно к пространственной группе фазы YFeO_3 .

Спектры ^{57}Fe

Анализ мессбауэровских спектров $\text{YFe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ и $\text{Y}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (рис. 2а), содержащего 0.3 ат. % Ca^{2+} , введенного для компенсации избытка заряда Sn^{4+} , показал, что в обоих случаях присутствовал единственный секстет магнитного сверхтонкого расщепления S_1 (ширина пиков на полувысоте $\Gamma = 0.29$ мм/с), отвечавший существованию только одной позиции ионов железа. Параметры секстета S_1 (табл. 1) совпадают с данными для $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в YFeO_3 , в котором ионы железа локализованы в кристаллографически эквивалентных позициях в слабо искаженном октаэдрическом кислородном окружении [5,6]. При температурах ниже точки Нееля (для YFeO_3 $T_N = 640$ К [5]) спиновые моменты Fe^{3+} упорядочены в виде скошенной антиферромагнитной структуры G-типа: ионы Fe^{3+} образуют две магнитные подрешетки, в которых каждый ион $\text{Fe}^{3+}(\uparrow)$ окружен шестью ионами $\text{Fe}^{3+}(\downarrow)$ другой подрешетки.

Замещение 10% ионов Y^{3+} ионами Ca^{2+} привело к тому, что спектр ^{57}Fe в $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (рис. 2б) стал представлять собой суперпозицию трех секстетов сверхтонкого расщепления ^{57}Fe (табл. 1). Параметры наиболее интенсивного секстета (спектральный вклад $A_1 = 69\%$), совпадают с параметрами S_1 , что позволяет его отнести к ионам Fe^{3+} , занимающим регулярные октаэдрические позиции структуры YFeO_3 . Параметры

секстета S_2 ($A_2 = 26\%$), свидетельствуют о том, что отвечающие ему ионы Fe^{3+} также занимают октаэдрические позиции, однако значение магнитного поля на ядрах этих ионов ($H_2 = 526$ кЭ) оказалось меньше $H_1 = 548$ кЭ. Третий секстет S_3 ($A_3 = 5\%$) отличается от двух предыдущих существенно меньшим значением $H_3 = 269$ кЭ и отрицательным знаком изомерного сдвига ($\delta_3 = -0.11$ мм/с), что позволяет отнести S_3 к ионам Fe^{5+} . Присутствие секстетов с близкими значениями H и δ , отвечающими ионам Fe^{5+} , ранее было обнаружено при анализе мессбауэровских спектров $La_{0.8}Ca_{0.2}FeO_{2.98}$ ($\delta \sim -0.1$ мм/с, $H \sim 270$ кЭ [7]), $CaFeO_3$ [8] и некоторых ортоферритов РЗЭ [2, 3]. Наличие компоненты S_3 позволяет рассмотреть происхождение более интенсивного секстета S_2 . Действительно, присутствие 5% Fe^{5+} в

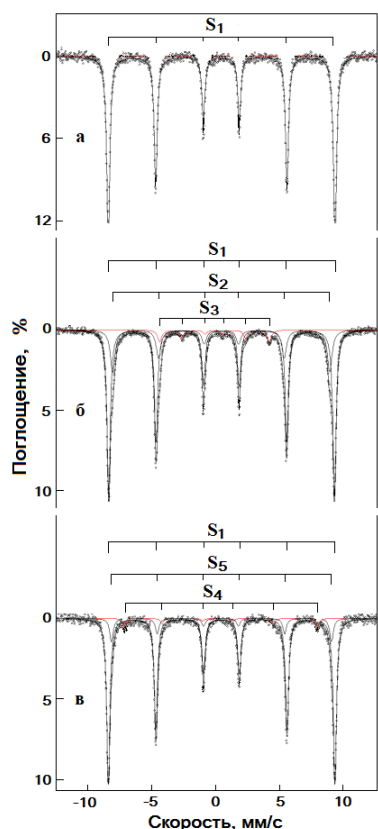


Рис. 1. Спектры ^{57}Fe при 78 К образцов II (а), III (б) и IV (в)

тетраэдрически координированным ионам Fe^{3+} ; параметры секстета S_5 соответствуют ожидаемым для иона Fe^{3+} в анионном окружении типа квадратной пирамиды [9, 10]. Присутствие Fe^{3+} в позициях с к.ч. < 6 указывает на то, что дефицит заряда Ca^{2+} в образце IV ($Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.997}Sn_{0.003}O_{2.952}$) компенсируется за счет образования вакансий кислорода V_O .

октаэдрической подрешетке III априори должно повлиять на обменные взаимодействия значительно большего числа соседних с Fe^{5+} ионов Fe^{3+} . В отличие от Fe^{3+} , у иона Fe^{5+} ($t_{2g}^3e_g^0$) отсутствуют e_g -электроны, что должно уменьшить вклад косвенного обменного взаимодействия h_{SE} в эффективное поле H для ионов Fe^{3+} , связанных с Fe^{5+} в цепочках $\dots Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{5+} - O^{2-} - Fe^{3+} \dots$ [7]. Иными словами, появление секстета S_2 могло быть обусловлено присутствием в образце III ионов Fe^{3+} , имеющих магнитно-активное окружение $\{5Fe^{3+} + 1Fe^{5+}\}$. При статистическом распределении ионов железа в структуре $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}^{3+}Fe_{0.05}^{5+}Sn_{0.003}O_3$ вероятность $P(k)$ того, что в ближайшем окружении реперного катиона октаэдрической подрешетки будет находиться k катионов Fe^{3+} должна составить $P_{k=6} = 0.70$ и $P_{k=5} = 0.22$. Эти значения $P(k)$ в пределах погрешности совпадают со значениями A_1 и A_2 , что подтверждает правомочность отнесения S_3 к ионам Fe^{5+} . Таким образом, дефицит заряда, возникший при замещении 10% ионов Y^{3+} ионами Ca^{2+} , оказался компенсирован переходом 5% ионов Fe^{3+} в степень окисления +5.

Отжиг в атмосфере H_2 образца III позволил ожидать переход ионов Fe^{5+} в исходное трехвалентное состояние и, следовательно, изменение механизма зарядовой компенсации. Это предположение подтвердил спектр ^{57}Fe образца IV (рис. 2в, табл.1), все спектральные компоненты которого могли быть отнесены только к ионам Fe^{3+} . Кроме основной компоненты S_1 в этом спектре присутствуют два секстета со значениями $H < H_1$. Один из них (S_4) может быть отнесен к

Таблица 1
Параметры спектров ^{57}Fe при 78 К

Образец	Секстет	Степень окисления	δ , мм/с ± 0.01	2ϵ , мм/с ± 0.02	H , кЭ ± 2	Γ , мм/с ± 0.02	A , % ± 3
II	S(1)	+3	0.47	0.02	548	0.29	100
III	S(1)	+3	0.47	0.01	547	0.29	69
	S(2)	+3	0.46	-0.03	526	0.37	26
	S(3)	+5	-0.11	0.00	269	0.32	5
IV	S(1)	+3	0.47	0.01	547	0.31	85
	S(5)	+3	0.45	0.04	532	0.36	11
	S(4)	+3	0.32	0.36	472	0.42	4

Спектры ^{119}Sn

Спектр ^{119}Sn образца $\text{Y}_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Fe}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ (рис. 2а) представляет собой единственный секстет S_6 с узкими линиями. Параметры этого секстета ($\delta_6 = 0.13$ мм/с, квадрупольное смещение $\varepsilon \sim 0$ мм/с, $H_6 = 165$ кЭ, $\Gamma = 0.91$ мм/с) свидетельствуют о том, что он относится к ионам Sn^{4+} , локализованным в практически неискаженных октаэдрических позициях, в которых эти ионы имеют в качестве магнитно-активных соседей шесть ионов Fe^{3+} .

Анализ спектра ^{119}Sn образца **III**, содержащего 10 % ионов Ca^{2+} , показал, что он является суперпозицией двух секстетов, имеющих одинаковые значения $\delta_6 = \delta_7 = 0.13$ мм/с, $\varepsilon \sim 0$ мм/с, $\Gamma_6 = \Gamma_7 = 1.00$ мм/с, но различающихся значениями H и A (рис. 2б). Секстет, создающий основной спектральный вклад ($A_6 = 67\%$), характеризуется значением $H = 165$ кЭ, отвечающим

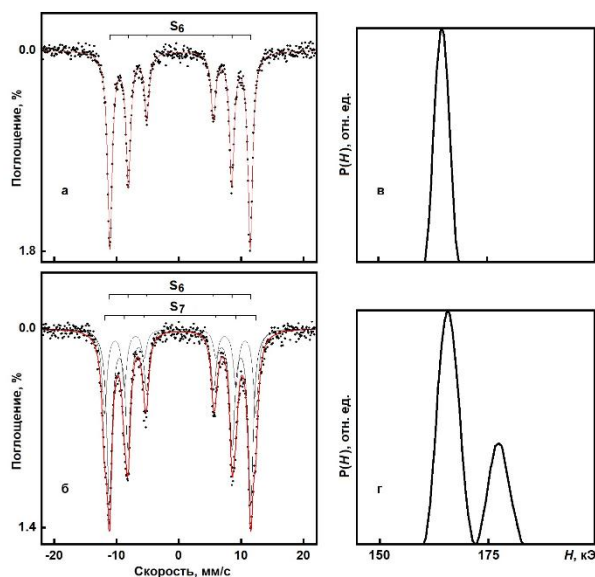


Рис. 2. Спектры ^{119}Sn при 78 К образцов **II** (а), **III** (б) и соответствующие распределения $P(H)$ магнитных полей (в, г)

окружении Sn^{4+} должно увеличить значение H_{Sn} примерно на 10 кЭ ($h = (82/8)$). Это значение согласуется со значением разности $H_7 - H_6 = 12$ кЭ для секстетов S_7 и S_6 в спектре ^{119}Sn **III**, что позволяет отнести секстет S_7 к иону Sn^{4+} , имеющему окружение $\{7\text{Y}^{3+} + 1\text{Ca}^{2+}\}$. Таким образом, полученные нами результаты показали, что при интерпретации значений магнитного поля на ядрах $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в структуре Ca-замещенных ортоферритов РЗЭ необходимо учитывать обусловленное присутствием Ca^{2+} локальное изменение угла связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{4+}$.

Список цитируемой литературы

1. Ahmad I., Akhtar M.J., Hasan M.M. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 60. P. 474.
2. Stange M., Linden J., Kjekshus A. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 173. P. 148.
3. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Patrakeeve M.V. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 6457.
4. Wong-Ng W., McMurdie H., Paretzkin B. et al. // Powder Diffraction. 1988. V. 3. P. 118.
5. Marezio M., Remeika J.P., Dernier P.D. // Acta Cryst. 1970. V. B26. P. 2008.
6. Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D. // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 562.
7. Komornicki S., Fournes L., Grenier J.C. et al. // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. P. 967.
8. Takano M., Nakanishi N., Takada Y. et al. // Mater. Res. Bull. 1977. V.12. P. 923.
9. Grenier J.C., Fournes L., Pouchard M., Hagenmuller P. // Mat. Res. Bull. 1982. V. 7. P. 55.
10. Pokholok K.V., Filimonov D.S., Pichugin N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. P. 267.
11. Любутин И.С., Дмитриева Т.В., Стенин А.С. // ЖЭТФ. 1999. Т.115. С. 1070.

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НОВЫХ Mg/Si- ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ СТРОНЦИЯ

Д.С. Филимонов, К.В. Похолок, М.Г. Розова, О.А. Тябликов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
химический факультет МГУ,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
dfilin@gmail.com

Впервые были получены и исследованы методами РФА и мессбауэровской спектроскопии новые перовскитоподобные твердые растворы $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{3-\gamma}$ ($0 < x \leq 0.15$) на основе феррита стронция, полученные при гетеровалентном замещении Fe^{3+} на Mg^{2+} и Si^{4+} . Было показано, что все полученные в восстановительной атмосфере твердые растворы имеют структуру браунмиллерита ($\gamma=0.5$). При этом катионы Mg^{2+} , имеющие предпочтение к октаэдрической координации, замещают катионы Fe^{3+} в октаэдрических слоях структуры браунмиллерита, а имеющие исключительное предпочтение к тетраэдрической координации катионы Si^{4+} - в тетраэдрических. Полученные браунмиллериты обратимо топотактически окисляются на воздухе при повышенных температурах.

CATION ORDERING IN NEW Mg/Si-SUBSTITUTED STRONTIUM FERRITES

D.S.Filimonov, K.V.Pokholok, M.G.Rozova, O.A.Tyablikov

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of chemistry
dfilin@gmail.com*

The new perovskite-like strontium ferrite based solid solutions $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{3-\gamma}$, ($0 < x \leq 0.15$), were synthesized via heterovalent substitution of Fe^{3+} by Mg^{2+} and Si^{4+} for the first time and analyzed by XRD and Mossbauer spectroscopy. It was shown that at reducing conditions all the compounds obtained have brownmillerite crystal structures ($\gamma=0.5$). In all the samples obtained, cations Mg^{2+} , having strong preference to octahedral coordination, substitute Fe^{3+} cations in the octahedral layers of the brownmillerite structure, while Si^{4+} cations with their exclusive preference to tetrahedral coordination - in the tetrahedral layers. The brownmillerites obtained are reversibly topotactically oxidized in air at elevated temperatures.

Материалы на основе ABO_{3-z} перовскитоподобных соединений имеют широкое применение в качестве катализаторов, электродных материалов, электрокатализаторов и др. [1]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных этим материалам, поиск новых перовскитоподобных соединений, в особенности не содержащих в своем составе редкоземельных элементов, и их исследование, является актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты исследования нового ряда Mg/Si- замещенных твердых растворов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{3-\gamma}$ на основе феррита стронция с различными значениями кислородных индексов. Образцы твердых растворов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{2.5}$ ($x=0.0; 0.05; 0.1; 0.15$) были получены по разработанной нами золь-гель методике из водных растворов

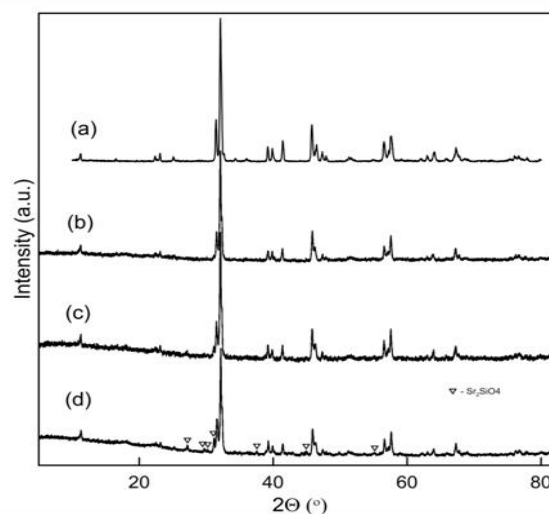


Рис. 1. Дифрактограммы восстановленных образцов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{2.5}$ с $x =$ (a) 0 (b) 0.05 (c) 0.1 (d) 0.15 со структурой браунмиллерита.

нитратов. В качестве источника Si был использован TEOS. Методика включает многостадийные отжиги прекурсоров в окислительной (кислород воздуха) и восстановительной (Ar, 10% H₂/Ar) атмосферах при температурах не превышающих 1000°C. Верхняя температурная граница определяется наличием Si в составе образцов, чей оксид образует относительно низкотемпературные эвтектики с оксидами присутствующих в составах металлов. Для получения браунмиллеритных твердых растворов, образцы отжигались в смеси 10% H₂/Ar при температурах 400-700°C.

Твердые растворы Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} с кислородными индексами ~2.5 исследовались в интервале x ≤ 0.15. Согласно данным РФА, основные фазы всех полученных соединений имели структуру браунмиллерита (Рис. 1). Параметры кристаллических решеток Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} браунмиллеритов приведены в Табл. 1. Как следует из таблицы, начиная с первого образца с x=0.05 наблюдается незначительное увеличение параметра b элементарной ячейки по сравнению с незамещенным SrFeO_{2.5}, при этом параметры a и c остаются почти без изменений. При дальнейшем замещении до x=0.15 все параметры остаются практически без изменений. С учетом соотношений связывающих параметры решеток ромбической структуры браунмиллерита и кубической структуры перовскита (a_{кр}), а именно a_{бр} = a_п√2; b_{бр} = a_п4; c_{бр} = a_п√2 [2], видно что такое замещение незначительно уменьшило ромбические искажения браунмиллеритных структур полученных твердых растворов. Следует отметить, что рентгенограмма образца с x=0.15 содержит дополнительные рефлексы низкой интенсивности, отвечающие примесной фазе Sr₂SiO₄, то есть образец является не однофазным. Отметим, что других примесных фаз в рентгенограммах не наблюдается.

Табл. 1. Параметры элементарных ячеек Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} (Ibm2)

xMg/Si	a, Å	b, Å	c, Å
0	5.658(1)	15.588(1)	5.520(1)
0.05	5.655(1)	15.672(2)	5.527(1)
0.1	5.656(1)	15.653(1)	5.525(1)
0.15	5.653(1)	15.656(1)	5.525(1)

Мессбауэровские спектры полученных твердых растворов, измеренные при температуре 78К, показаны на Рис. 2. Как и в исследованных ранее, в том числе и нами, похожих замещенных ферритах Sr, замещение Fe на диамагнитные Mg и Si приводит к значительному усложнению мессбауэровских спектров за счет появления множества зеемановских компонент с уширенными линиями. Спектры были описаны как суперпозиция нескольких уширенных подспектров, со значениями изомерных сдвигов (ISs) лежащими в интервале ~0.3- 0.51 мм/с, что соответствует исключительно катионам Fe³⁺ в различной координации (Рис. 2b-d). Подспектры Fe³⁺ с IS ~0.3 мм/с, значениями сверхтонких магнитных полей HFs ~<44Т-47.5Т> и отрицательными значениями констант квадрупольных взаимодействий eV_{zz}Q < 0 и с IS ~0.5 мм/с, HFs ~<51Т-55Т> и eV_{zz}Q > 0, относящиеся к тетраэдрическим и октаэдрическим катионным подрешеткам в структуре браунмиллерита соответственно, достаточно хорошо разрешены друг относительно друга как при 78К, так и при 300К. Уширения линий подспектров, относящихся к катионам Fe³⁺ с одинаковой координацией, вызваны неоднородностью их ближайшего катионного окружения из-за присутствия диамагнитных катионов Mg²⁺ и Si⁴⁺, обрывающих цепочки косвенных обменных взаимодействий Fe-O-Fe. С другой стороны, ионные радиусы катионов Mg²⁺

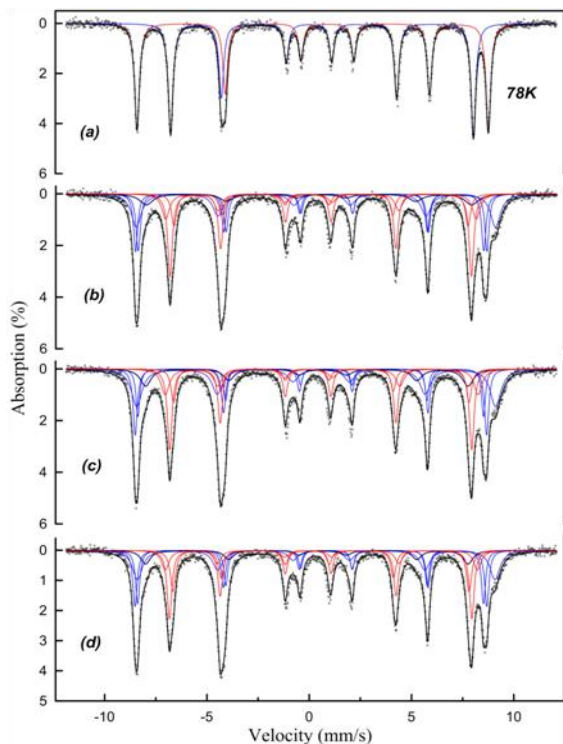


Рис. 2. Мессбауэровские спектры восстановленных тв. растворов Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} при x= (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.15; T= 78К.

значительно больше чем у Fe^{3+} , а Si^{4+} - наоборот меньше, что приводит к изменению угловых параметров обменных взаимодействий за счет локальных искажений кристаллических структур.

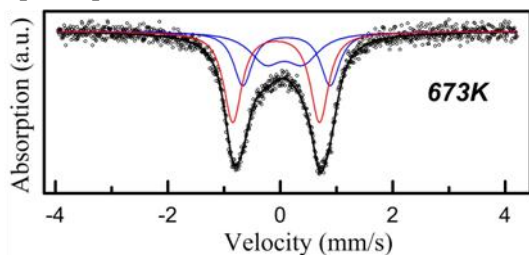


Рис. 3. In-situ мессбауэровский спектр $\text{Sr}[\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Si}_{0.1}]\text{O}_{2.5}$, измеренный при $T = 673\text{K}$.

Отметим, что помимо двух подспектров, соответствующих двум типам координации Fe в структуре браунмиллерита, в мессбауэровских спектрах присутствует малая компонента (ее вклад $\sim 10\%$), по своим сверхтонким параметрам ($IS \sim 0.32$; $HF \sim 48.5\text{T}$; $eV_{zz}Q > 0$), относящаяся к катионам Fe^{3+} в пятикоординационном кислородном окружении (маджента на Рис. 2). Это указывает на небольшое нарушение в послойном упорядочении анионов O^{2-} . По виду и значениям параметров разложений, спектры замещенных ферритов очень близки для всех $x = 0.05 - 0.15$. Спектральные вклады подспектров, соответствующих Fe^{3+} в тетраэдрической и октаэдрической координации, приблизительно одинаковы для всех замещенных ферритов и составляют $\sim 42\%$ и $\sim 47\%$ соответственно, что говорит об почти равномерном распределении катионов Fe^{3+} по подрешеткам.

Учитывая все приведенные выше данные, и принимая во внимание исключительно сильное предпочтение катионов Si^{4+} к тетраэдрической координации, и сильное предпочтение катионов Mg^{2+} к октаэдрической [3], можно заключить о занятии ими соответствующий позиций в слоистой структуре браунмиллерита, т.е. образовании практически полностью упорядоченных твердых растворов. Отметим, что образование полностью упорядоченных твердых растворов не наблюдалось в полученных нами ранее в аналогичных условиях $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x[\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x]\text{O}_{2.5}$ (практически полностью разупорядочены) и $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Si}_x]\text{O}_{2.5}$ (Si^{4+} - послойно упорядочены, Zn^{2+} - разупорядочены).

Замещение парамагнитных Fe^{3+} на диамагнитные Mg^{2+} и Si^{4+} несколько понижает температуры Нееля полученных ферритов, например T_N для $x=0.1 \sim 660\text{K}$ (против 692K для $\text{SrFeO}_{2.5}$). Мессбауэровский спектр образца с $x=0.1$, измеренный в парамагнитной области при 673K в атмосфере $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$ (Рис. 3), был описан тремя дублетами: один для тетраэдрических

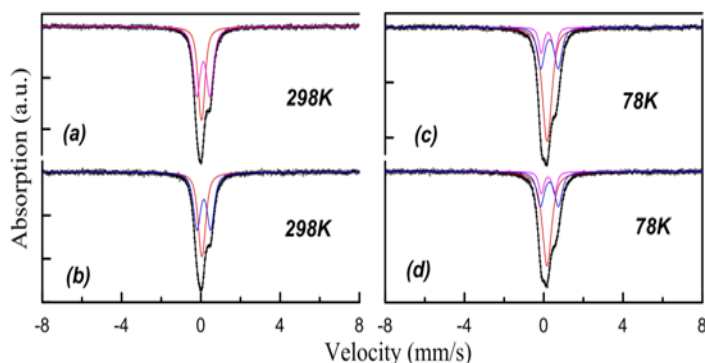


Рис. 5. Мессбауэровские спектры окисленных $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{2.5+\gamma}$, измеренные при $T=298\text{K}$ (a, b) и 78K (c, d) при $x = (a, c) 0.05$ (b, d) 0.1 .

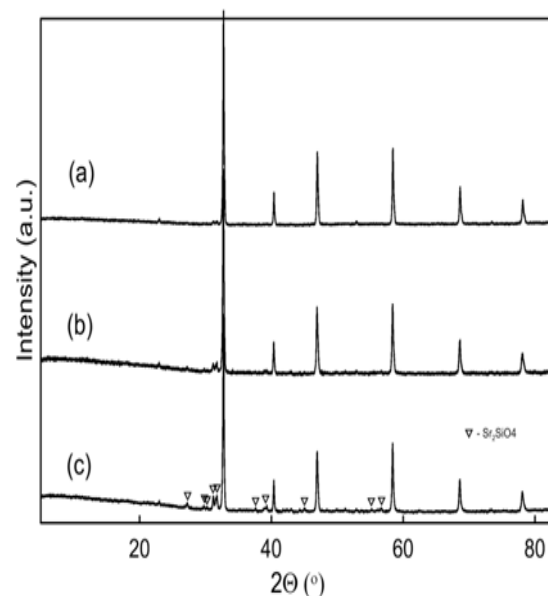


Рис. 4. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{2.5+\gamma}$ с $x = (a) 0.05$ (b) 0.1 (c) 0.15 , окисленных при 700C , $p\text{O}_2 = 0.21$ атм.

катионов Fe^{3+} и два - для октаэдрических.

Появление дополнительной октаэдрической компоненты связано в присутствии в ближайшей катионном окружении Fe^{3+} катионов Mg^{2+} и Si^{4+} , сильно отличающихся по размерам.

Mg/Si - замещенные браунмиллериты легко (и обратимо) топотактически окисляются при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм при повышенных температурах с образованием перовскитоподобных фаз со структурами, близкими к кубическим (Рис. 4). Параметры их

тетрагональных решеток (s.g. $i4/mmm$), как и в случае их восстановленных форм, близки между собой, например $a = 10.942 \text{ \AA}$; $c = 7.716 \text{ \AA}$ при $x = 0.1$, и являются несколько большими чем для незамещенного $\text{SrFeO}_{2.5}$ [2]. Дифрактограмма окисленного образца с $x = 0.15$, также как и восстановленного, содержит слабые линии, соответствующие примесной фазе Sr_2SiO_4 , при этом рефлексов других примесных фаз не наблюдается. Мессбауэровские спектры Mg/Si-замещенных окисленных образцов, измеренные при комнатной температуре, парамагнитны и хорошо описываются суперпозицией двух дублетов, которые, в соответствии с их химическими сдвигами, можно отнести к катионам Fe^{4+} и $\text{Fe}^{(3+\delta)+}$, например при $x = 0.1$ IS ~ 0.05 мм/с; вклад 45% и IS ~ 0.15 мм/с; вклад 55% соответственно. Как по параметрам свехтонких взаимодействий, так и по спектральным вкладам, спектры всех замещенных образцов близки между собой. При 78К спектры окисленных образцов остаются парамагнитными (Рис. 4с, d) даже в случае малого замещения при $x = 0.05$, но при этом несколько уширяются. Этим они сильно отличаются от $\text{SrFeO}_{2.875}$, в спектрах которого при 78К наблюдаются сильно уширенные магниторасщепленные компоненты, соответствующие Fe^{3+} и Fe^{4+} , которые появляются как результат прекращения быстрого электронного обмена $\text{Fe}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Отсутствие магниторасщепленных компонент в 78К спектрах полученных образцов свидетельствует о существенных изменениях их электронных структур. Эти спектры были описаны с введением третьей дублетной компоненты, при этом значения их ISs и спектральных вкладов, например при $x = 0.1$ составляющие 0.17 мм/с, 55%; 0.21 мм/с, 13%; 0.29 мм/с, 31% соответственно, указывают на зарядовое упорядочение по типу $2\text{Fe}^{(3+\delta)+} \rightarrow \text{Fe}^{(3+\delta-y)+} + \text{Fe}^{(3+\delta+y)+}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 16-03-00326.

Список цитируемой литературы

1. Hwang J., Rao R.R., Giordano L., Katayama Y., Yu Y., Shao-Horn Y. // *Science*, 2017. V. 358. P. 751-756
2. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W. // *J. Solid State Chemistry*, 2000. V.151. P. 190-209
3. Кеслер Я.А., Филлимонов Д.С. // *Неорган. Материалы*, 2001. Т. 37. С. 886-893

НОВЫЕ P- СОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕРРИТЫ СТРОНЦИЯ

Д.С. Филимонов, К.В. Похолок, М.Г. Розова, О.А. Тябликов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
химический факультет МГУ,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
dfilin@gmail.com

Были получены и исследованы методами РФА и мессбауэровской спектроскопии новые перовскитоподобные P- содержащие замещенные ферриты стронция $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Me}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{3-\gamma}$, (Me= Zn, Mg). Было показано, что во всех полученные в восстановительной атмосфере твердых растворах ($\gamma=0.5$) катионы P^{5+} статистически распределяются по октаэдрическим и тетраэдрическим слоям структуры браунмиллерита, сохраняя к.ч.=4. Катионы Zn^{2+} и Mg^{2+} также присутствуют в обоих слоях, но первый частично упорядочен и занимает больше позиций в тетраэдрических слоях. Данные катионные распределения приводят к появлению большого числа катионов Fe^{3+} с к.ч.=5, значительному разупорядочению кислородных вакансий и повышению макросимметрии вплоть до псевдокубической. Полученные соединения обратимо окисляются на воздухе при повышенных температурах.

NEW SUBSTITUTED P- CONTAINING STRONTIUM FERRITES

D.S.Filimonov, K.V.Pokholok, M.G.Rozova, O.A.Tyablikov

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of chemistry
dfilin@gmail.com*

The new perovskite- like substituted P-containing strontium ferrites $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Me}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{3-\gamma}$, (Me= Zn, Mg), were synthesized for the first time and analyzed by XRD and Mossbauer spectroscopy. It was shown that in all the prepared under reducing conditions compounds ($\gamma=0.5$) P^{5+} cations are statistically distributed in both the octahedral and tetrahedral layers of the brownmillerite structure, but maintaining c.n.=4. Zn^{2+} and Mg^{2+} cations are located in both the layers as well, but the former could be partially ordered and occupied preferably the tetrahedral layers. These cation distributions lead to the appearance of a large number of fivefold coordinated Fe^{3+} cations, a considerable disordering of oxygen vacancies and an increase in macrosymmetry up to pseudocubic. The compounds obtained are reversibly oxidized in air at elevated temperatures.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных технологически важному классу перовскитоподобных соединений ABO_{3-z} и материалам на их основе, поиск и исследование новых соединений этого класса, в особенности не содержащих в своем составе редкоземельных элементов, является актуальной задачей [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования нового ряда фосфор содержащих твердых растворов на основе феррита стронция $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Me}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$, Me= Zn, Mg с различными значениями кислородных индексов.

Твердые растворы $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Me}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{3-\gamma}$, (Me= Zn, $x= 0.05, 0.1, 0.15$; Me= Mg, $x= 0.05, 0.1$) были получены разработанной нами методике из прекурсоров, получаемых золь-гель методом из водных растворов нитратов. В качестве источника P был использован гидрофосфат аммония. Данная методика

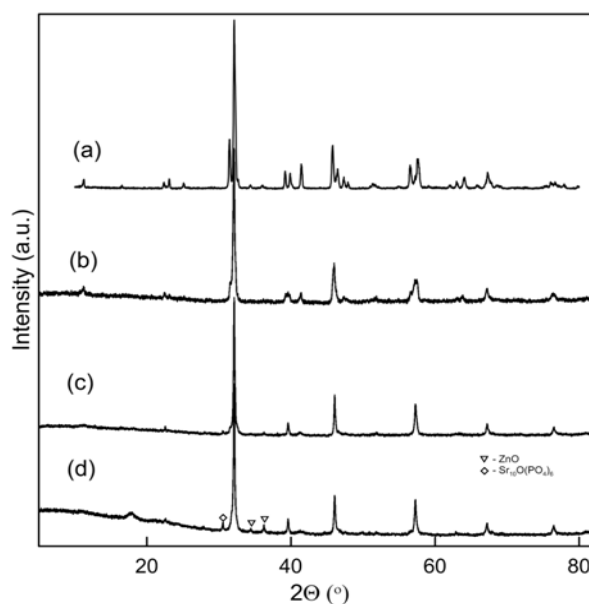


Рис. 1. Дифрактограммы восстановленных образцов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Zn}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$ с $x=$ (a) 0 (b) 0.05 (c) 0.1 (d) 0.15

включает многостадийные отжиги прекурсоров в окислительной (кислород воздуха) и восстановительной (Ar, 10% H₂/Ar) атмосферах при температурах, для предотвращения локального образования легкоплавких эвтектик и стеклования, не превышающих 1000°C. Для получения твердых растворов с минимальными значениями кислородных индексов ~2.5, образцы отжигались в смеси 10% H₂/Ar при температурах 400-700°C. Твердые растворы Sr[Fe_{1-1.5x}Zn_xP_{x/2}]O_{2.5}, полученные в восстановительной атмосфере 10% H₂/Ar и имеющие кислородные индексы ~2.5, были исследованы при x ≤ 0.15. Порошковые дифрактограммы полученных образцов приведены на Рис. 1, а параметры кристаллических решеток Sr[Fe_{1-1.5x}Zn_xP_{x/2}]O_{2.5} - в Табл. 1. Как следует из полученных данных, при замещении по схеме 3Fe³⁺ → 2Zn²⁺ + P⁵⁺ существенным образом изменяются не только параметры элементарных ячеек по сравнению с незамещенным браунмиллеритом (x=0), но и меняется их симметрия. Учитывая соотношения, связывающие параметры решеток ромбической структуры браунмиллерита и кубической структуры перовскита (a_p), а именно a_{br} = a_p√2; b_{br} = a_p4; c_{br} = a_p√2 [2] видно, что уже начиная с образца с x=0.05, такое замещение значительно уменьшает ромбическое искажение их кристаллических решеток, вызываемое послойным упорядочением кислородных вакансий в структуре браунмиллерита. Дальнейшее замещение приводит к повышению симметрии до тетрагональной, при этом степень тетрагональности несколько уменьшается при переходе от x=0.1 к x=0.15. Образец с x=0.15 является не однофазным, а содержит в малых количествах ZnO и, предположительно, Sr₁₀O(PO₄)₆.

Табл. 1. Параметры элементарных ячеек Sr[Fe_{1-1.5x}Zn_xP_{x/2}]O_{2.5} и Sr[Fe_{1-1.5x}Mg_xP_{x/2}]O_{2.5}

xZn/Mg	a, Å	b, Å	c, Å	System
0	5.658(1)	15.588(1)	5.520(1)	Ibm2
Zn 0.05	5.619(1)	15.687(2)	5.547(1)	Ibm2
Zn 0.1	5.567(1)	5.567(1)	7.846(1)	P4---
Zn 0.15	5.569(1)	5.569(1)	7.850(1)	P4---
Mg 0.05	5.600(1)	15.692(1)	5.553(1)	Ibm2
Mg 0.1	3.937(1)	3.937(1)	3.937(1)	Pm-3m

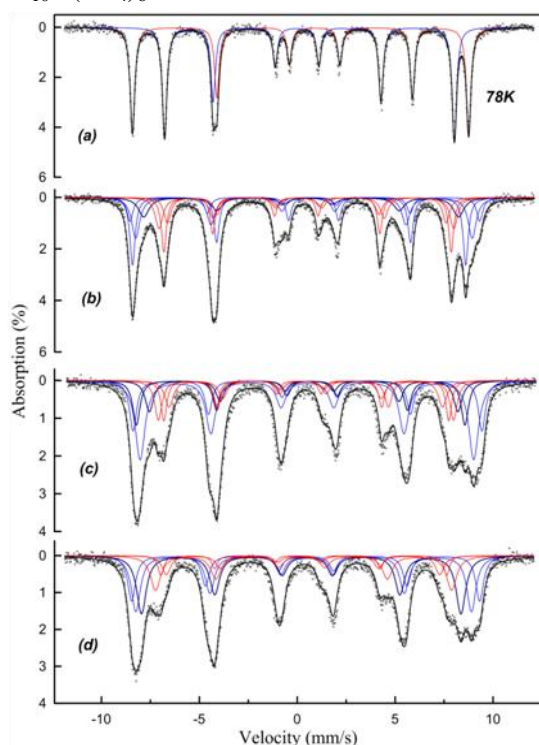


Рис. 2. Мессбауэровские спектры восстановленных твердых растворов Sr[Fe_{1-1.5x}Zn_xP_{x/2}]O_{2.5} при x = (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.15; T = 78K.

Мессбауэровские спектры полученных твердых растворов, измеренные при температуре 78K, показаны на Рис. 2. Как и в исследованных нами ранее родственных замещенных ферритах Sr, замещение Fe на диамагнитные Zn и P приводит к значительному усложнению мессбауэровских спектров за счет появления множества зеемановских компонент с уширенными линиями. Такие изменения в спектрах полученных соединений, содержащих исключительно катионы Fe³⁺, связаны в первую очередь с неоднородностью ближайшего катионного окружения последних и особенностями их магнитных структур, и определяются совокупностью нескольких факторов, в частности, (i) присутствием диамагнитных катионов Zn²⁺ и P⁵⁺, обрывающих цепочки косвенных обменных взаимодействий Fe-O-Fe, (ii) существенным различием в кристаллографических размерах и параметрах ионности связей замещающих катионов и катионов Fe³⁺, (iii) нарушением послойного упорядочения кислородных вакансий, приводящего помимо прочего к изменению макросимметрии их кристаллических структур.

Согласно наблюдаемым изомерным сдвигам (ISs), лежащим в интервале ~0.3- 0.51 мм/с при 78K, все спектральные компоненты соответствуют исключительно катионам Fe³⁺ в различной координации.

Спектры всех соединений, за исключением незамещенного $\text{SrFeO}_{2.5}$, состоят из трех подспектров, каждый из которых может включать несколько секстетов. Подспектры с $IS \sim 0.5$ мм/с, значениями сверхтонких магнитных полей $HF_s \sim \langle 51T-56T \rangle$ и значениями констант квадрупольных взаимодействий $eV_{zz}Q > 0$, относятся к Fe^{3+} в октаэдрической координации. Подспектры с $IS \sim 0.3$ мм/с, $HF_s \sim \langle 43T-47T \rangle$ и $eV_{zz}Q < 0$ - к тетраэдрической. Помимо двух

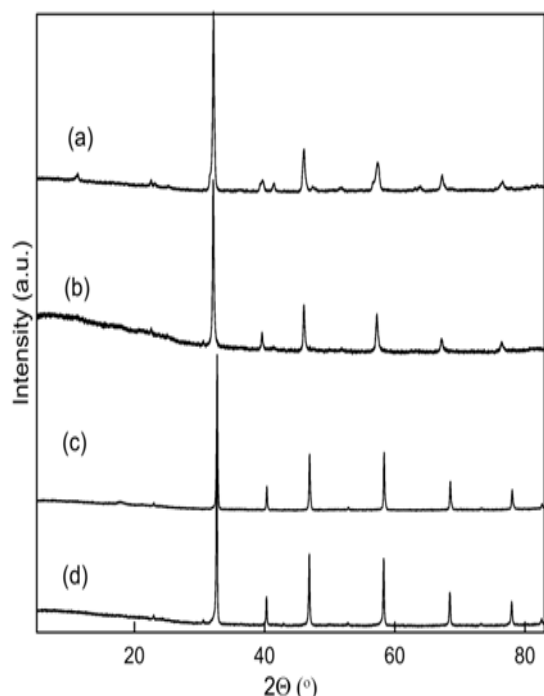


Рис. 3. Дифрактограммы восстановленных (a, b) и окисленных (c, d) образцов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Mg}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5(+\gamma)}$ с $x =$ (a, c) 0.05 (b, d) 0.1

к.ч.= 5). Присутствие катионов с низкими к.ч.= 4, 5 в октаэдрическом браунмиллеритном слое вызывает появление $\text{Fe}^{3+}_{\text{pent}}$ с к.ч.= 5 в обоих октаэдрическом и тетраэдрическом слоях перовскитной структуры. Такое распределение отличается от того, что наблюдалось в полученных нами ранее твердых растворах $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Si}_x]\text{O}_{2.5}$, где катионы Si^{4+} - послойно упорядочены, а Zn^{2+} - разупорядочены. Полученные замещенные ферриты имеют несколько более низкие T_N по сравнению с $\text{SrFeO}_{2.5}$ (например для $x=0.1 \sim 670\text{K}$ против 692K для последнего [4]). Отметим, что мессбауэровский спектр образца с $x=0.1$, измеренный in situ в парамагнитной области в атмосфере $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$, состоит из суперпозиции нескольких дублетов с достаточно большими квадрупольными расщеплениями $\sim 0.7-1.5$ мм/с. Это свидетельствует о значительных искажениях локального кислородного окружения катионов Fe^{3+} , не смотря на повышении макросимметрии.

Изменения, происходящие при замещении в стронциевом феррите по схеме $3\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Mg}^{2+} + \text{P}^{5+}$, в целом, похожи на описанные выше. В этом случае, для образцов с кислородным индексом равным 2.5, также наблюдается значительное уменьшение ромбических искажений кристаллических решеток по сравнению с браунмиллеритной, даже большее, чем в первом случае с Zn^{2+} : так решетка образца при $x = 0.1$ хорошо описывается как кубическая (Рис. 3., Табл. 1). Мессбауэровские спектры полученных в восстановительных условиях твердых растворов,

соответствующих двум типам координации Fe в структуре браунмиллерита, в спектрах при $x > 0$ присутствует подспектры с $IS \sim 0.4$ мм/с, $HF_s \sim \langle 48T-51T \rangle$ и $eV_{zz}Q > 0$, относящиеся к Fe^{3+} в пятикоординационном кислородном окружении (темно- синий на Рис. 2).

Спектральный вклад $\text{Fe}^{3+}_{\text{pent}}$ подспектров значительно возрастает с увеличением x : $\sim 12\%$, $\sim 23\%$, $\sim 34\%$ при $x = 0.05, 0.1$ и 0.15 соответственно. Это, в первую очередь, приводит к уменьшению искажений их кристаллических решеток и повышению симметрии, что хорошо согласуется с рентгенографическими данными. Исходя из спектральных вкладов всех трех подспектров и с учетом того, что катионы P^{5+} могут находиться исключительно в тетраэдрической координации, а также сильное предпочтение катионов Zn^{2+} к тоже тетраэдрической [3], можно заключить, что при замещениях по схеме $3\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + \text{P}^{5+}$ катионы P^{5+} статистически распределяются по октаэдрической и тетраэдрической подрешеткам в структуре браунмиллерита, но сохраняют координационное число 4, а катионы Zn^{2+} - в основном занимают позиции в тетраэдрическом слое, но частично присутствуют и в октаэдрическом, правда в пониженной координации (по- видимому с

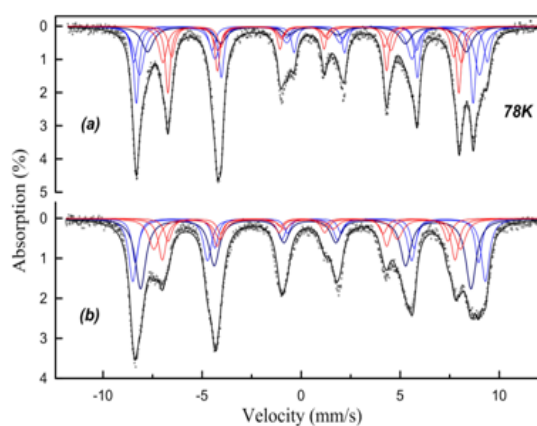


Рис. 4. Мессбауэровские спектры восстановленных $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Mg}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$, $x =$ (a) 0.05; (b) 0.1; $T = 78\text{K}$.

измеренные при температуре 78К, показаны на Рис. 4. Спектры также в целом подобны описанным выше для Zn/P системы: спектры описываются суперпозицией трех сильно уширенных подспектров, соответствующих исключительно катионам Fe^{3+} в координациях с к.ч. 4, 5, и 6. Для этих соединений наблюдается еще большее увеличение доли Fe^{3+}_{pent} с ростом x : ~14% и ~45% для $x=0.05$ и 0.1 соответственно. Последнее столь высокое значение хорошо согласуется с (псевдо) кубической кристаллической решеткой этого соединения. Исходя из спектральных вкладов всех трех подспектров и учитывая сильное предпочтение катионов Mg^{2+} к октаэдрической координации [3], в дополнение к к.ч.=4 для P^{5+} , можно предположить, что оба замещающих катиона, P^{5+} и Mg^{2+} , статистически распределяются по обоим тетраэдрическим и октаэдрическим слоям структуры браунмиллерита. При этом нахождение P^{5+} с к.ч.=4 в тетраэдрическом слое приводит к образованию Fe^{3+}_{pent} в обоих слоях, и, в дополнение, катионы

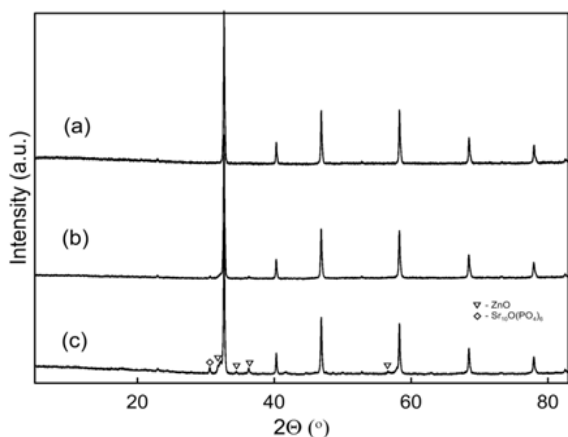


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, окисленных при 800С, $pO_2=0.21$ атм: $Sr[Fe_{1-1.5x}Zn_xP_{x/2}]O_{2.5+y}$ при $x=$ (a) 0.05 (b)

5). Значения параметров кубических решеток для всех окисленных в аналогичных условиях (600С- 800С, воздух) соединений оказались близкими между собой и, при этом, несколько большими, чем для незамещенного $SrFeO_{2.5+y}$ ($a_{av} \sim 3.859\text{\AA}$, $x=0$) [2], например $a_c=3.872\text{\AA}$ при $x=0.1$ для обоих Zn и Mg. Мессбауэровские спектры Zn, Mg/P- замещенных окисленных образцов, измеренные при комнатной температуре, парамагнитны и описываются суперпозицией нескольких дублетов, которые, в соответствии с их ISs~ 0.088 мм/с и ~0.14-0.2 мм/с, можно отнести к катионам Fe^{4+} и $Fe^{(3+\delta)+}$ (Рис. 6). При 78К, спектры окисленных замещенных образцов остаются парамагнитными (Рис. 6b), но при этом несколько уширяются. Этим они сильно отличаются от $SrFeO_{2.875}$, который становится магнитнорасщепленным, что свидетельствует о существенных изменениях их электронных структур при замещении. На основании значений ISs и спектральных вкладов дублетов, например для $Sr[Fe_{0.85}Zn_{0.1}P_{0.05}]O_{2.5+y}$ составляющих 0.18 мм/с, 50%; 0.21 мм/с, 28%; 0.34мм/с, 22%, можно предположить о зарядовом упорядочении по типу $2Fe^{(3+\delta)+} \rightarrow Fe^{(3+\delta-y)+} + Fe^{(3+\delta+y)+}$ при низких температурах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 16-03-00326.

Список цитируемой литературы

1. Hwang J., Rao R.R., Giordano L., Katayama Y., Yu Y., Shao-Horn Y. //Science, 2017. V. 358. P.751-756
2. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W. //J. Solid State Chemistry, 2000. V.151. P. 190-209
3. Кеслер Я.А., Филимонов Д.С. //Неорган. Материалы, 2001. Т. 37. С. 886-893
4. Schmidt M., Campbell S.J. //J. of Solid State Chemistry, 2001. V. 156. P.292-304

АТОМНАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$

**О.М. Холодова, В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова,
Т.П. Жданова, И.П. Грицай**

*Донской государственный технический университет,
Россия, Ростов-на-Дону, 344000, пл. Гагарина, 1,
e-mail: viily@mail.ru*

В рамках теории функционала плотности выполнено моделирование атомной структуры графена (SLG), допированного молекулой MnF_2 . Функционализированный графен типа MnF_2/SLG помещен на полярную поверхность (111) монооксида марганца, ограниченного кислородом (с переменным числом вакансий) или марганцем в интерфейсе $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$. Впервые ab initio изучены локальные атомные реконструкции границы раздела поверхностей функционализированного графена и $\text{MnO}(111)$, установлены длины связи.

ATOMIC STRUCTURE OF SYSTEM $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$

**O.M. Holodova, V.V. Ilyasov, I.V. Ershov, I.G. Popova, N.V. Prutsakova,
T.P. Zhdanova, I.P. Gritsay**

*Don State Technical University, Sq. Gagarina, 1, Rostov on Don, 344000, Russia,
e-mail: viily@mail.ru*

Simulation of atomic structure of the graphene (SLG) doped by the MnF_2 molecule was performed based on the density functional theory. Functionalized graphene of the MnF_2/SLG type is placed on the polar surface (111) of manganese monoxide, terminated by oxygen (with variable number of vacancies) or manganese in the $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}$ (111) interface. For the first time ab initio local atomic reconstruction of the functionalized graphene and MnO (111) interface were analyzed, the bond lengths were determined.

Функционализация графена (SLG) является важнейшим инструментом в моделировании его удивительных свойств и перспективным направлением создания архитектуры для развития прикладной спинтроники и других устройств опто- и наноэлектроники [1-3]. В последние годы промоделированы из первых принципов и синтезированы графеноподобные 2D наноматериалы с ненулевой запрещенной зоной и ферромагнетизмом. Наиболее привлекательными является сочетание этих свойств у графеновых материалов. Однако, вопросы модулирования магнетизма и запрещенной полосы в системах $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ ранее не рассматривались. В данной работе графен, функционализированный молекулой дифторида марганца, помещен на полярной поверхности (111) монооксида марганца, ограниченного кислородом (с переменным числом вакансий) или марганцем в интерфейсе $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$. С использованием теории функционала плотности (DFT) нами изучены структурные свойства систем $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$.

Теоретическая модель изучаемой системы $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ построена по схеме трехпериодической пластины. Мы использовали суперячейку из 61 атома, ограниченную монослоем атомов кислорода (с переменным числом вакансий) или марганцем. Суперячейка содержит элементарные ячейки (2x2) MnO в плоскости (111). Соседние слои MnO имеют противоположное направление спиновых магнитных моментов, что соответствует структуре антиферромагнетика. Подложка $\text{MnO}(111)$ ограничена кислородом. Данный тип атомной укладки соответствует конфигурации А. В конфигурации А, как мы полагаем, действие локальных магнитных моментов на атомах приповерхностного слоя Mn экранируется атомами кислорода интерфейсного слоя. Поэтому в конфигурациях В, С и D мы удаляли по одному атому кислорода с

целью усилить сверхобменное взаимодействие атомов углерода и марганца, а в конфигурации E рассмотрели систему с подложкой, ограниченной марганцем. Присутствие адсорбированной молекулы MnF_2 , на наш взгляд, должно усилить спин-орбитальное взаимодействие. Графен центрирован на атоме кислорода подложки, что соответствует минимальной энергии по сравнению с другими положениями. Нами были рассмотрено пять различных конфигураций системы $MnF_2/SLG/MnO(111)$, представленных на рис. 1. Вакуумная щель выбиралась шириной 12 Å, что позволило исключить какое-либо взаимодействие между трансляциями пластины в направлении [111]. В настоящей работе выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [4]. Для обменно-корреляционной энергии были использованы функционалы в форме PBE в рамках приближения (GGA) [5,6]. Для плоских волн, использованных в разложении псевдволновых функций, энергия обрезания составляла 952 эВ. При расчете всех поверхностей была использована схема генерации k-точек по методу Монкхорста-Пака с плоской сеткой размерностью 9x9x1. Была достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже 10^{-6} Рид/яч.

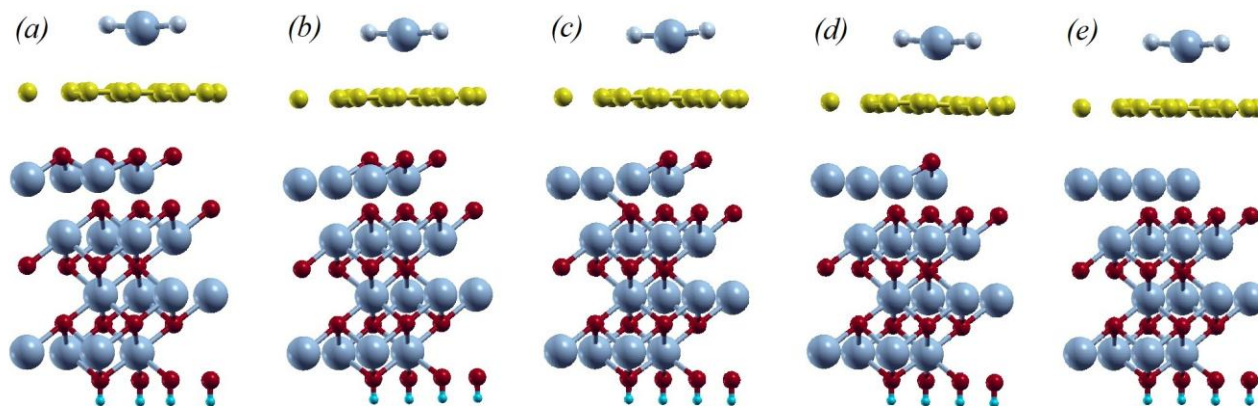


Рис. 1. Модели ориентации атомов углерода относительно атомов подложки, ограниченной кислородом: (a) стехиометрической модели - A, (b) без одного атома кислорода в интерфейсе - B, (c) без 2-х атомов O в интерфейсе - C, (d) без трех атомов O в интерфейсе - D; и (e) ограниченной марганцем - E. Сверху адсорбированная молекула MnF_2 на поверхности графена. Атомы углерода (желтый), кислорода (красный), марганца (голубой), водорода (бирюзовый), фтора (светло голубой)

В данной работе поверхность интерфейса при нарушении стехиометрии меняет степень покрытия кислородом $\Theta = (0; 0,25; 0,5; 0,75; 1)$ МС. Наибольший интерес представляет изменение дистанции между атомами углерода и марганца, как подповерхностного слоя, так и молекулы MnF_2 . Данная дистанция в конфигурации A составляет $d_{C-Mn} = 3,77$ Å. В конфигурациях B, C и D атомы C и Mn удаляются в среднем на 2,3 %, а в конфигурации E сближаются на 3,7%. Для сравнения приведены данные работы [7], которые получены для того же интерфейса, но для нефункционализованного графена. При переходе от конфигурации A к конфигурации E дистанция между атомом Mn молекулы MnF_2 и ближайшим углеродом уменьшается на 1,3 %. Присутствие адсорбированной молекулы MnF_2 , на наш взгляд, оказывает влияние как на величину d_{C-Mn} , так и на длину C-C-связи в графене. Для конфигурации A наблюдается наибольшая дистанция по вертикали между графеном и подложкой, которая составляет $d_{C-O} = 2,87$ Å. При этом степень покрытия кислородом составляет $\Theta = 1,0$ МС. Для степени покрытия кислородом

$\Theta = 0,25$ МС эта дистанция уменьшается до значений $d_{C-O} = 2,72$ Å. Наши DFT расчеты межплоскостных расстояний в системе $MnF_2/SLG/MnO(111)$ показали, что в направлении [111] возникает дистанция между слоями атомов марганца и кислорода, среднее значение которой изменяется в зависимости от атомной конфигурации поверхности интерфейса. Данные расчетов приведены в таблице 1. Значения расстояний по вертикали (см. табл. 1) для разных конфигураций атомной поверхности границы раздела $MnF_2/SLG/MnO_x(111)$ ($X = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$) характеризуют локальную атомную структуру.

Таблица. 1. Вертикальная дистанция между графеном и слоем кислорода, первым слоем О и слоем Mn, слоем Mn и вторым слоем О, слоем О и вторым слоем Mn, графеном и атомом Mn молекулы MnF_2 , эффективные заряды на атомах интерфейса в рассмотренных конфигурациях

Тип	d_{C-O}	$d_{O_1-Mn_1}$	$d_{Mn_1-O_2}$	$d_{O_2-Mn_2}$	d_{Mn_a-C}	Эффективный заряд			
						Mn _a /F	Mn	O	C
						Å			
A	2,87	0,87; 1,00[7]	1,43	1,28; 1,51[7]	2,89	1,19/ -0,43	0,92; 0,93[7]	-0,45; -0,42 [7]	-0,02; -0,03[8]
B	2,83	0,98; 1,14[7]	1,38	1,28; 1,46[7]	2,87	1,20/ -0,43	0,88; 0,86[7]	-0,50; -0,49[7]	-0,040; -0,014[7]
C	2,81	0,94; 1,23[7]	1,48	1,28; 1,46[7]	2,84	1,20/ -0,43	0,83; 0,81[7]	-0,59; -0,57[7]	-0,044; -0,018[7]
D	2,72	0,96	1,42	1,28	2,85	1,20/ -0,43	0,73	-0,58;	-0,057
E	-	1,42	1,28	1,14	2,86	1,19/ -0,43	0,63	-0,81	-0,064

Значительный интерес представляет изучение распределения эффективных зарядов на атомах интерфейса и молекулы MnF_2 . Результаты DFT расчетов эффективных зарядов приведены в табл. 2. Анализ табл. 2 позволяет отметить существование для рассмотренных конфигураций общей тенденции переноса заряда от атомов марганца к атомам кислорода и далее от кислорода к углероду в интерфейсе, что согласуется с данными работ [7,8]. Отметим, что для конфигураций B, C и D значения отрицательных эффективных зарядов на атомах углерода оказались соответственно в два раза больше, чем для конфигурации A. Причину данного различия возможно следует искать в особенностях атомной конфигурации.

Здесь показано, что нарушение стехиометрии по кислороду поверхности интерфейса и эффект допирования графена молекулой MnF_2 приводит к значительной перестройке их локальной атомной структуры. Отмеченные нарушения локальной атомной структуры должны проявиться в электронном энергетическом спектре графена и поверхностных атомов кислорода и марганца.

Список цитируемой литературы

1. Pykal M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2016. V. 18. P. 6351-6372.
2. Tang G. et al. // Nanoscale, 2013. V. 5. P. 4551-4583.
3. Georgakilas V. et al. // Chem. Rev., 2016. V. 116(9). P. 5464-5519.
4. Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter., 2009. V. 21. P. 395502(39).
5. Perdew J. P. et al. // Phys. Rev. Lett., 1996. V. 77. P. 3865-3868.
6. Perdew J. et al. // Phys. Rev. Lett., 2008. V. 100. P. 136406 - 136409.
7. Shayeganfar Farzaneh. // J. Phys. Chem. C, 2015. V. 119. P. 12681-12689.
8. Perdew J. et al. // Phys. Rev. Lett., 2008. V. 100. P. 136406 - 136409.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

**О.М. Холодова, В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.В. Мардасова, Н.В. Пруцакова,
Т.П. Жданова, И.П. Грицай, А.В. Ашканов**

*Донской государственной технической университет, Россия, Ростов-на-Дону,
344000, пл. Гагарина, 1,
e-mail: viily@mail.ru*

Изложены результаты изучения структурных и электронных свойств аморфных углеродных плёнок, осажденных методом лазерной плазмы на сапфире. Методами рентгеновского структурного анализа, атомной силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света определены топография поверхности, степень структурного упорядочения, размер кристаллитов в углеродных пленках.

STRUCTURAL PROPERTIES OF AMORPHOUS CARBON FILMS

**O.M. Holodova, V.V. Ilyasov, I.V. Ershov, I.V. Mardasova, N.V. Prutsakova,
T.P. Zhdanova, I.P. Gritsay, A.V. Ashkanov**

*Don State Technical University, Sq. Gagarina, 1, Rostov on Don, 344000, Russia
e-mail: viily@mail.ru*

The results of the study of structural and electronic properties of amorphous carbon films deposited by laser plasma on sapphire are presented. The surface topography, the degree of structural ordering, the size of crystallites in carbon films were determined by x-ray structural analysis, atomic force microscopy and Raman spectroscopy.

В последние годы интерес к аморфному углероду (а-С) обусловлен его уникальными свойствами (высокой механической прочностью, химической инертностью и износостойкостью, прозрачностью в широкой области спектра, низким порогом полевой эмиссии и др.) [1-3]. Широкий спектр свойств углеродных материалов обусловлен полиморфизмом структурных конфигураций углерода, как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях [2]. Согласно работе [3], пленки аморфного углерода а-С- и а-С:Н-типов состоят из встроенных друг в друга фаз – алмазоподобной, характеризующейся sp^3 -гибридизацией углеродных орбиталей и графитоподобной (sp^2 -конфигурация), состоящей из фрагментов графитовых плоскостей и искаженных частей молекулы фуллерена. В последнее десятилетие опубликовано большое количество экспериментальных работ, раскрывающих многообразие структурных форм и типов химической связи аморфного углерода, осажденного на подложку. Представленные в работе [4] спектры комбинационного рассеяния света КРС аморфного графита показали их высокую чувствительность к структурным характеристикам пленок, что позволяет исследовать неалмазные фазы, расположенные по межзерненным границам.

В данной работе изучены структурные свойства аморфных углеродных плёнок, осажденных методом лазерной абляции на диэлектрической подложке (сапфире). Используются методы рентгеновского структурного анализа, атомной силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Объектом исследования служили ультратонкие углеродные плёнки, осажденные методом лазерной абляции на подложку из сапфира, нержавеющей стали и серебра. Использовано излучение импульсного Nd-YAG-лазера с длиной волны 1,06 мкм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность мишени, представляющей собой спектрально чистый нанокarbon марки TCS-CARB-1 [5], помещённой в реактор. Подложка, диаметром 10 мм, представляла собой тонкую пластинку из сапфира (стали, серебра) толщиной около 40 нм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности нанокarbonа при частоте генерации около 1000 Гц составляла $2 \cdot 10^3$ Вт/см². Осаждение углеродных нанокластеров осуществлялось при температуре под-

ложки 300 К. Время осаждения составляло около 2 минут. Детали синтеза ультратонких углеродных плёнок описаны в работе [6]. Для изучения кристаллической структуры углеродных пленок использованы рентгенодифрактометрические измерения, проведенные на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α – излучение) методом фокусировки по Брэггу-Брентано в пошаговом режиме сканирования 0,01 град и временем экспозиции 8 с. Управление дифрактометром осуществлялось с помощью компьютера. Микрофотография поверхности подложки, мишени и синтезированных углеродных наноструктур исследовалась с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа (AFM) фирмы ОАО НТ-МДТ (г. Зеленогорск). Использованы кремниевые кантеливеры прямоугольной формы с радиусом кривизны 10 нм. Измерения выполнены в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе при комнатной температуре.

Аморфные углеродные плёнки, полученные лазерной абляцией на сапфире, характеризуются высокой шероховатостью и развитой поверхностью. Топография поверхности исследуемых углеродных плёнок $a - C$ представлена на рис. 1. Атомная структура поверхности пленок, осажденных на сапфир при температуре 300 К, представлена нанокластерами углерода. Шероховатость полученных пленок на площади скана $6 \times 6 \text{ мкм}^2$, была определена аналогично работе [7], и составила $R_a = 60 \text{ нм}$. При данной оценке не учитывалось наличие единичных пиков высотой более 120 нм. Как следует из анализа рис. 1d, поверхности углеродных пленок присуща высокая пористость. Согласно представлениям авторов работы [8], подобная шероховатость может стать одной из причин низкой подвижности адатомов углерода на поверхности при температуре подложки 300 К. В результате могут оказаться частично незавершенными процессы кристаллизации углеродной пленки на поверхности сапфира.

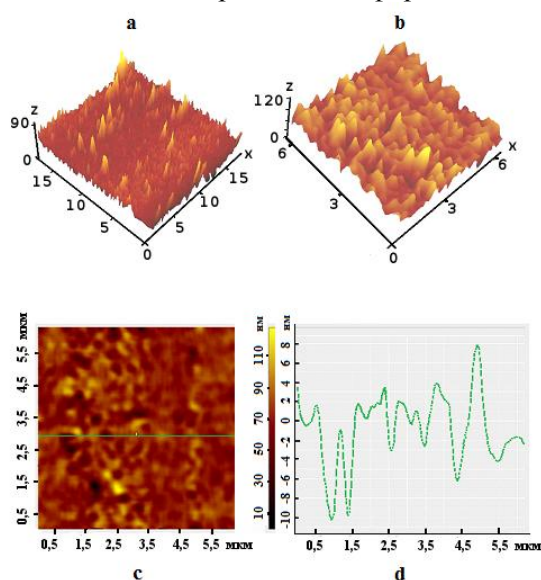


Рис. 1. Трех- (a,b) и (c,d) двумерное АСМ-изображение углеродной ультратонкой пленки на сапфире для разных сканов: $17 \times 17 \text{ мкм}^2$ (a) и $6 \times 6 \text{ мкм}^2$ (b); высота пиков углеродных нанокластеров на сапфире (d) вдоль линии сканирования на рисунке слева (c)

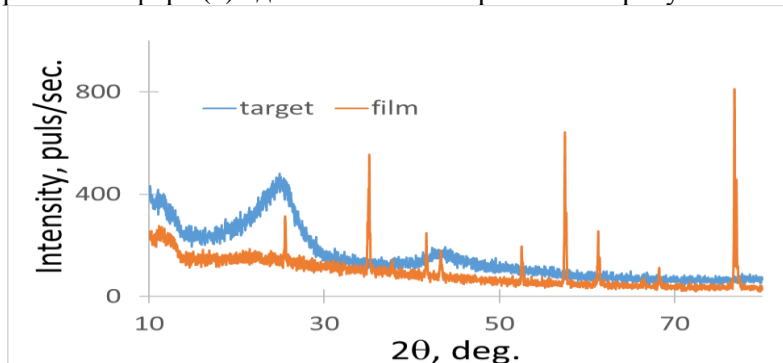


Рис. 2. Дифрактограммы углеродных пленок на сапфире и нанокарбона (мишени)

Рентгеновские дифракционные исследования углеродной пленки на сапфире и нанокорбоне (мишени) приведены на рис. 2. Сравнительный анализ показал, что аморфная структура, характерная для мишени, частично сохраняется и у напыленного (синтезированного) вещества.

Прослеживается сходство дифракционных пиков мишени 2θ : 10,96; 24,480 градусов и пленки 2θ : 10,88; 20,34 градусов соответственно. Рефлекс мишени в районе $2\theta = 42,96$ градусов у пленки не наблюдается из-за его малой интенсивности, так как малая толщина напыленной пленки не позволяет получить более интенсивные отражения. Острые дифракционные пики на рис. 2 соответствуют подложке Al_2O_3 . Сканирование отдельных узлов подложки результатов не дает, так как интенсивность рефлексов напыленного вещества теряется среди фона. Согласно справочным данным *mincugt* рентгеновские отражения для алмаза наблюдаются при $2\theta = 43,931$ и $2\theta = 75,298$ градусов. Сравнительный анализ дифрактограмм алмаза и исследуемой углеродной пленки показал, что предполагаемые рефлексы алмазоподобного вещества на дифрактограмме пленки отсутствуют. Можно сделать заключение о том, что углеродная пленка на сапфире сохраняет аморфную структуру мишени.

Анализ рамановских спектров углеродных пленок показал, что они по своей структуре неоднородны, их плотность уменьшается к краям напыленного пятна. Спектры снимались в различных точках как центральной (более плотной), так и краевой (менее плотной) области. Принципиальных отличий между спектрами в каждой из областей образца не наблюдалось. Пример спектра центральной области представлен на рис. 3.

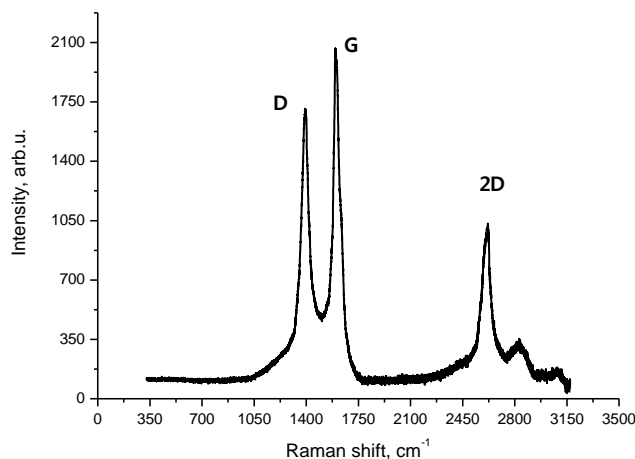


Рис. 3. Рамановский спектр углеродной пленки на сапфире

Спектр центральной области является типичным для многослойных углеродных материалов [9]: имеются полосы G и D, относящиеся к первому порядку спектра, а также полоса 2D второго порядка рассеяния на типичных частотах. Спектр комбинационного рассеяния света краевой области пленки отличается от аналогичного спектра центральной области тем, что в его левой части становится заметен спектр подложки малой интенсивности. Наблюдается достаточно сильная люминесценция, что сделало целесообразным учет фона в спектре, представленном на рис. 3. Из анализа рис. 3 следует, что интенсивность D-полосы сопоставима с интенсивностью G-полосы, что позволяет сделать вывод об отсутствии упорядоченной структуры (дальнего порядка) в синтезированных углеродных пленках на сапфире. Возможно, в целом сложная структура спектра КРС нашей углеродной пленки определяется распределением элементов аморфной структуры по размерам, где сильное неупорядоченное взаимодействие кластеров искажает углы между связями по сравнению с соответствующими молекулярными структурами.

За последнее десятилетие опубликовано большое количество работ, результаты которых частично систематизированы в табл. 4. Здесь представлены результаты изучения аморфных углеродных пленок, синтезированных нашедшими широкое использование методами: осаждение лазерной плазмы (plasma laser deposition, PLD), плазменное осаждение (plasma deposition, PD), магнетронное напыление (magnetron sputtering, MS), магнетронное напыление с ионной бомбардировкой (magnetron sputtering + ion source (bombardment), MSIB), химическое осаждение из

газовой фазы с активацией микроволновой плазмой (microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition, MPECVD), наплавка электрической дугой (arc deposition, AD).

Анализ данных табл. 1 позволяет отметить, что Атомная плотность углеродных пленок a-C(:H) и DLC практически приближается к плотности графита (см. табл. 1). Твердость пленок типа a-C(:H), определяемая наноиндентированием, может изменяться от 3 до 16 ГПа, а твердость пленок типа DLC(:I) – от 20 до 40 ГПа. Следует отметить, что синтезированные методом плазменного лазерного осаждения (PLD) углеродные пленки a-C содержат значительную долю графитоподобной sp^2 -конфигурации и находятся в аморфном состоянии. Последнее утверждение согласуется с данными рентгеновских спектрального и структурного анализов и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), приведенными выше. Средняя квадратическая шероховатость R_a углеродных пленок на сапфире оказалась более, чем в 4 раза выше чем нанокристаллических алмазных пленках NCD [4], что может указывать на их низкую адгезию с сапфиром. Из анализа табл. 1 следует, что модуль упругости углеродных пленок типа DLC может достигать 276 ГПа [10].

Таблица 1. Основные характеристики углеродных плёнок: плотность ρ ($кг/м^3$) и толщина пленки d (нм), средняя квадратическая шероховатость R_a (нм), нанотвердость H_{SCR} и упругий модуль Юнга E (параллельно оси кристалла, ГПа)

Фаза	$\rho \times 10^{-3}$	d	R_a	H_{SCR}	E	Методы синтеза
a-C	-	120	60	0,02	-	PLD, DFT
	2,0	-	-	3,5	-	AD, CVD
a-C:H	1,9	20	-	10	-	PD
	1,9	30	-	16	145	PD, MS
Graphite	2,3	-	-	-	7,1	natural
DLC	-	80	1,2	20	182	MSIB
	2,1	-	-	40	200	PLD
DLC:H	2,2	1000	-	25	-	MS
DLC:Ar	-	5000	-	30	213	MSIB
DLC:Ti	-	110	6,8	31	276	MSIB
NCD	-	480	14	38,2	430	MPECVD
	-	3000	-	90	515	CVD
	3,0	-	-	80	-	AD, MS

Список цитируемой литературы

1. *Qindeel R. et al.* //Journal of Non-Oxide Glasses, 2010. V. 1. P. 191-197.
2. *Иванов-Омский В.И. и др.* //Физика и техника полупроводников, 2000. V. 34. P. 1409-1416.
3. *Robertson J.* //Phys. Rev. B, 1987. V. 35. P. 2946-2957.
4. *Kumar N.* //Физика твердого тела, 2013. Т. 55. С. 1962-1972.
5. Carbon Products [Electronicresource]. – http://www.thickfilmttech.com/CarbonProducts_R202009.pdf.
6. *Илясов В.В.* //Вестник ДГТУ, 2012. Т 1(62). Вып. 1. С. 31-35.
7. *Ferrari A. C.* //Phys. Rev. Lett., 2006. V. 97. P. 187401-187405.
8. *Оскомов К.В.* //Письма в ЖТФ, 2009. Т. 35. Вып. 19. С. 20-29.
9. *Образцов А.Н.* //ЖЭТФ, 2008. Т 133. Вып. 3. С. 654-662.
10. *Pisarik P.* //Applied Physics A, 2018.V. 124 (1). P. 1-9.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Б.М. Хуболов¹, В.П. Подлинов²

¹ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ), Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

²ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский федеральный университет (СКФУ), Россия, 355029, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2
e-mail: boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

Проведены спектральные исследования зависимости оптической плотности аморфных тонких пленок цезийвольфрамовой бронзы от длины волны падающего излучения.

OPTICAL CHARACTERISTICS OF AMORPHOUS THIN FILMS OF CESIUMTUNGSTEN BRONZES

B.B. Khubolov¹, V.P. Podlinov²

¹*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

²*North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*
e-mail: boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

The results of spectral studies of dependence of the optical density of amorphous thin films of cesiumtungsten bronzes on the wavelength of the incident radiation have been presented

Спектры поглощения неорганических координационных соединений, к которым относятся монокристаллы и аморфные тонкие пленки оксидных вольфрамовых бронз (α -ТП ОББ), и в том числе полученные нами тонкие пленки цезийвольфрамовой бронзы Cs_xWO_3 , являются инструментом исследования электронной структуры этих соединений. Вид спектров поглощения определяется конфигурацией d -иона, его валентностью и координацией, что требует структурных данных. Необходимым шагом в интерпретации подобных оптических спектров является также построение теоретической модели электронной структуры материала на основе полуэмпирических методов теории молекулярных орбиталей. Поэтому, в любом случае, необходим первый оценочный шаг в виде спектра поглощения или схемы рассчитанных уровней энергии.

Как отмечалось выше, аморфные ТП Cs_xWO_3 , предназначенные для оптических измерений, получали вакуумной конденсацией в остаточной атмосфере $(1-5) \times 10^{-5}$ Па на термостатированные при температурах 373-573К стандартные стеклянные планшайбы, применяемые для входных окон видиконов и имеющие тонкую проводящую пленку оксида индия, легированного оловом (ITO). Испарение порошка микрокристаллов Cs_xWO_3 производилось его дозированной подачей на молибденовую ленту испарителя, нагретую пропусканием тока.

Измерение оптической плотности проводилось на спектрофотометре СФ-26 при комнатной температуре. В канале сравнения находилась стеклянная планшайба с тонкой пленкой ITO. Луч, выходящий из монохроматора, падал на поверхность пленки, а не стекла, т.е. на поверхность α -ТП $Cs_{0.3}WO_3$. На первом этапе исследований нас интересовал общий качественный вид кривой, поэтому указанная методика была признана достаточной.

Кривая 1 на рис. 1 представляет типичную спектральную зависимость оптической плотности исходной неокрашенной аморфной тонкой пленки состава Cs_xWO_3 . Кривая 2 на рис. 1 представляет собой спектр окрашенной пленки $Cs_{0.3}WO_3$. Аморфная ТП ЦВБ, как и другие сложные оксиды вольфрама, допированные щелочными металлами, обладает электрохромным эффектом, поэтому может быть окрашена при токовом или полевым воздействии. В спектре оптической плотности неокрашенной пленки ЦВБ, предлагаемой нами в качестве фотокатода приборов ночного видения ультрафиолетового диапазона (ПНВ УФ)

обнаружены полоса фундаментального поглощения в интервале длин волн 200-400 нм и две малоинтенсивные полосы поглощения в интервалах длин волн 600-750 нм и 900-1200 нм соответственно. В спектре окрашенной пленки ЦВБ в интервале длин волн 200-1200 нм имеются две полосы поглощения: первая – в области мягкого ультрафиолета, вторая – в ближней ИК области. Как уже сказано, полоса в УФ-области характеризует фундаментальное поглощение зона – зона. Экстраполяция длинноволнового фронта этой полосы дает оптическую ширину запрещенной зоны для α -ТП примерно вблизи 3.25-3.35 эВ.

Коротковолновый фронт этой полосы обусловлен поглощением УФ в стекле планшайбы, поэтому не может быть достоверно определена полуширина и длина волны максимума перехода зона – зона. Необходимы измерения с планшайбой в канале, пропускающий ультрафиолет с 0.12 мкм. Хорошо регистрируемая длинноволновая граница полосы фундаментального поглощения определяет кривую спектральной эффективности фотокатода. Последняя лежит, как правило, на длинноволновой границе фундаментального поглощения так, как это иллюстрирует рис. 1.

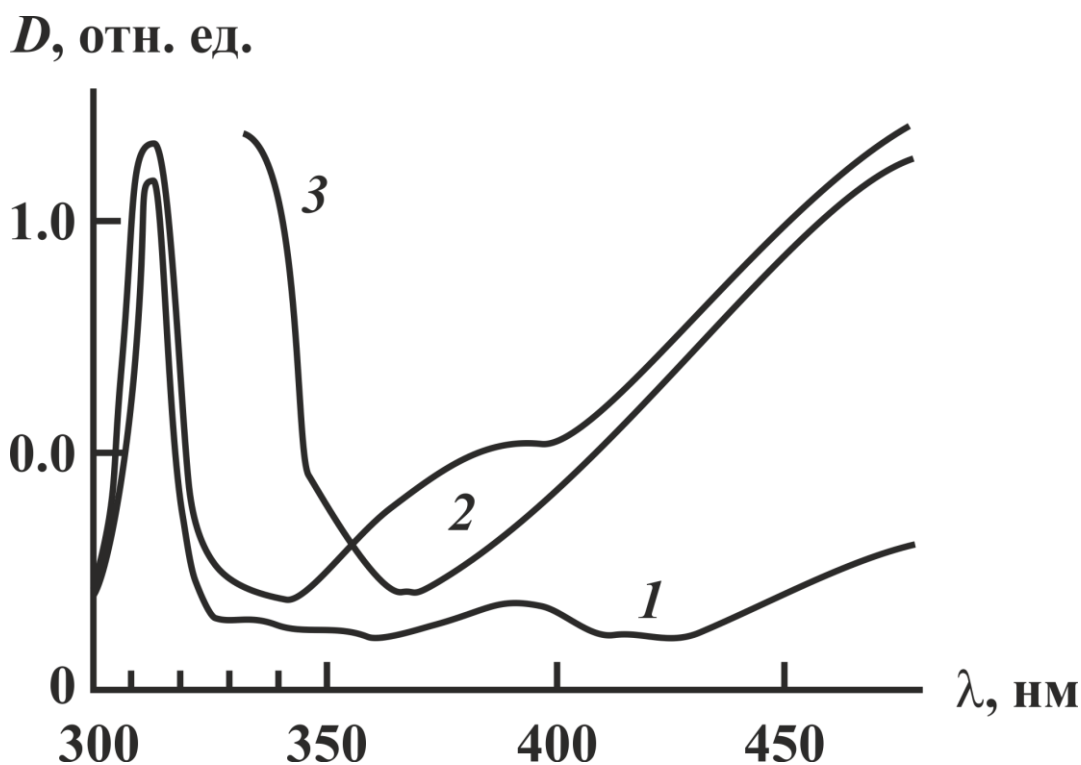


Рис. 1. Спектры оптической плотности неокрашенной и окрашенной аморфных ТП $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_3$ (1 и 2, соответственно), а так же сложного оксида свинца A_xPbO (3) в области высоких частот

Фотоэлектроны, рожденные при поглощении электромагнитного излучения с диапазоном длин волн 230-380 нм и будут являться теми электронами, которые после ускорения приложенным внешним полем и размножения их в микроканальной пластине ПНВ, дадут в регистрирующем приборе того или иного типа изображение наблюдаемого объекта.

Нам представляется маловероятной модель поглощения свободными носителями. В связи с этим кривая 3 на рис. 1 воспроизводит типичный спектр α -ТП сложного оксида свинца A_xPbO , где $\text{A} = \text{S}, \text{Se}, \dots$, конденсированной в сходных условиях на стеклянные планшайбы с ТПО. Оксид свинца в данном случае имеет проводимость $\sigma \sim 10^{-10} \div 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Однако, наблюдается сходная интенсивная полоса поглощения в ближнем ИК-диапазоне, и относить ее к поглощению свободными носителями было бы логически противоречиво.

Как известно, в оптических спектрах соединений переходных металлов, в том числе и ЦВБ, содержащих ионы с незаполненной d -оболочкой как в виде примесей, так и в виде основных компонентов решетки, наблюдаются широкие и узкие полосы поглощения в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра [1].

В первом приближении естественно связать полосу поглощения в интервале длин волн с переходом электрона между состояниями, возникающими при расщеплении в октаэдрическом поле основного состояния. При этом необходим учет особенностей поведения в поле лигандов иона вольфрама как $5d$ -иона: более сильная ковалентность связи, наличие двух узлов у радиальной $5d$ -функции, реализация приближения $(j-j)$ -связи в соотношении между энергией стабилизации полем лиганда (ЭСПЛ) и энергией спин-орбитального взаимодействия (ЭСОВ): либо ЭСПЛ < ЭСОВ, либо ЭСОВ < ЭСПЛ. Учет ΔE - энергии межэлектронного отталкивания при конфигурации $5d^1$ не нужен. Спин-орбитальное взаимодействие для электронов d^n -конфигурации определяется параметром ξ . Для ионов $5d$ -группы значения ξ должны соответствовать $2000-3000 \text{ см}^{-1}$. Как известно, матрица энергии иона с конфигурацией d^n в поле кубической симметрии зависит от параметров Рака B , C , \hat{a}_q (параметр A на взаимное положение полос $d-d$ не влияет) и параметра ξ , учитывающего спин-орбитальное взаимодействие.

При рассмотрении спектров ионов переходных металлов, входящих в основу кристаллической решетки, либо являющихся примесными ионами в каком-то координационном соединении, наряду с бесфононными линиями (БФЛ) чисто электронных переходов наблюдаются колебательные спутники БФЛ. При сильном электрон-фононном взаимодействии колебательные спутники сливаются в широкие полосы [1]. Электрон-фононное взаимодействие проявляется также в уменьшении интегральной интенсивности БФЛ с ростом температуры. Этот факт может служить основой экспериментальной проверки природы электрохромно-индуцируемой полосы поглощения. Следствием электрон-фононного взаимодействия является температурный сдвиг и уширение БФЛ. Их ширина при не слишком высоких температурах превосходит естественную ширину на несколько порядков. И, наконец, следует учесть, что для подобных широких полос максимум полосы может быть смещен в коротковолновую область относительно частоты чисто электронного перехода на величину $\Delta\omega = (\delta\Omega)^2 / \{16\omega_{\text{фон}} \ln 2\}$ для высоких температур и на величину $\Delta\omega = (\delta\Omega)^2 / \{\delta\omega_{\text{фон}} \ln 2\}$ для низких температур (обозначения согласно работе [1]).

Детальная интерпретация экспериментальных данных по оптическим спектрам активированных кристаллов требует тщательного анализа эффектов электронно-колебательного взаимодействия. Для решения спектроскопического аспекта проблем по оптическим спектрам кристаллов, содержащих ионы группы платины, в которую входит вольфрам, необходимо установление и интерпретация схемы энергетических уровней этих ионов. Кроме того, изначально при интерпретации этих спектров необходимы структурные данные и кристаллохимическая информация о характере вхождения иона переходного металла в кристаллическую решетку, симметрии монокристаллов и локальной симметрии иона переходного металла. Более глубокое понимание оптических спектров дает детальное изучение электронной структуры не только самого парамагнитного иона и его лигандов, но и характера межатомных связей между лигандами и взаимодействия локальных примесных парамагнитных центров с лигандами и между собой, а также возможные изменения химического состава лиганда при внедрении ионов в решетку исследуемого материала. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования оптических спектров кристаллов, содержащих ионы с достраивающейся электронной d -оболочкой в виде активирующей примеси или координирующего иона лигандного кластера, показывают, что поглощение света в видимой, ближней УФ- и ближней ИК- областях спектра вызвано процессами, протекающими в этой незаполненной электронной оболочке. В этих спектрах поглощения наряду с узкими полосами полушириной $\sim 0.1 \text{ см}^{-1}$, объясняемыми $d-d$ -переходами, имеются широкие полосы поглощения, связанные с теми же переходами, причем их полуширина $1000-3000 \text{ см}^{-1}$. При смене кристаллической основы $d-d$ -переходы могут смещаться на $100-5000 \text{ см}^{-1}$. Эти смещения, естественно, объясняются теорией кристаллического поля (ТКП). Но ширина полос, форма полос и их интенсивность требуют особого рассмотрения и учета электронно-колебательного взаимодействия в таком локальном центре кристалла.

В настоящей работе уделяется внимание механизмам электронных переходов, обуславливающих полосы оптического поглощения в ближнем ИК-диапазоне, потому, что фактически ТП ЦВБ может быть основой и для мультиспектрального фотокатода. При рассмотрении интервалентных переходов электрона от иона W^{5+} к иону W^{6+} следует иметь в виду, что соединения переходных металлов в состоянии d^0 диамагнитны. В них имеется

целиком заполненная полоса, образованная p -орбиталями кислорода, и сравнительно узкая пустая d -полоса, которая обычно лежит ниже s -полосы (для вольфрама $6s$) и поэтому играет роль полосы проводимости. Когда появляются доноры (щелочные металлы, и в частности Cs), то избыточный электрон движется в полосе d , образуя полярон с большой массой или даже с активированной подвижностью. Энергетический спектр подобных частиц способен расщепляться, согласно Хаббарду, на две подполосы. Возможный вид плотности состояний в двух хаббардовских полосах представлен на рис. 2 [2].

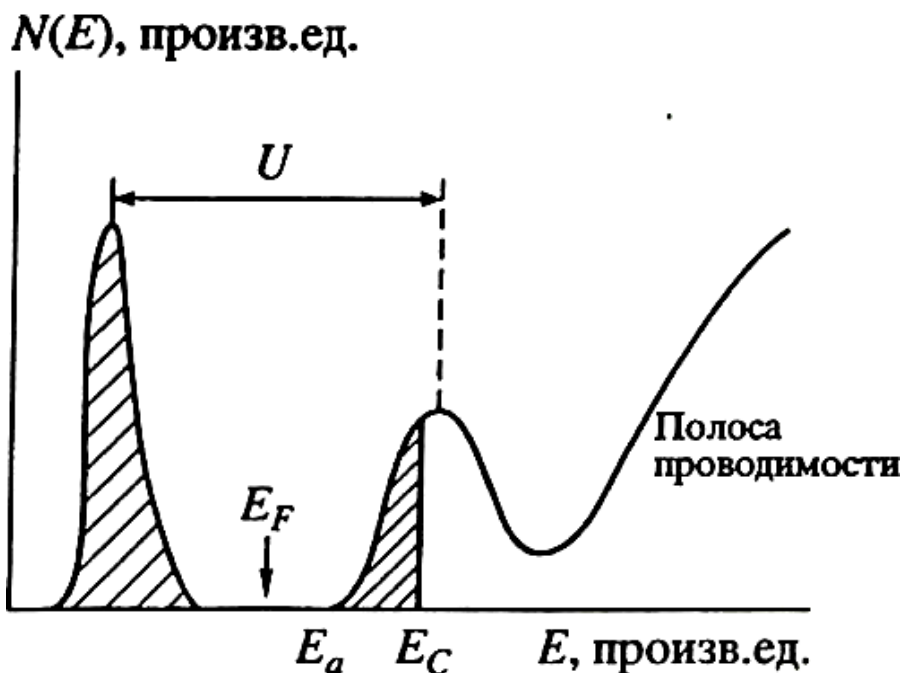


Рис. 2. Плотность состояний в двух хаббардовских полосах, когда энергия U расщепила примесную полосу (по данным [2]); заштрихованы андерсоновские локализованные состояния. E_F – энергия Ферми, E_c – край подвижности [2]

Это создает условия для возникновения электронного перехода из верхней полосы Хаббарда в полосу проводимости ЦВБ. Естественно, переход из андерсоновского локализованного состояния в распространенное отличается от электронного перехода распространенных состояний в полосу проводимости.

Попытка экспериментального обнаружения такого отличия выходит за рамки данной работы. Следует лишь упомянуть, что характер температурной зависимости проводимости $\lg \sigma = f(1/T)$, полученной нами для α -ТП ЦВБ, оптический спектр которых исследовался, близок к прогнозируемой [2] зависимости для $\lg \sigma$ в материалах с приведенным выше видом электронной плотности. Спектры оптической плотности α -ТП ЦВБ, полученных при температурах подложки 373, 473 и 573К, коррелируют с данными по температурной зависимости проводимости $\lg \sigma = f(1/T)$ этих же пленок в том плане, что энергия активации проводимости уменьшается с ростом температуры подложки. Для окрашиваемых α -ТП ЦВБ зависимость σ от температуры и на переменном, и на постоянном токе не имеет металлического характера, что говорит об очень малом возможном вкладе электронов в зоне проводимости в регистрируемое поглощение.

Работа выполнена в рамках проекта СТАРТ ФОНДА СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 1306ГС1/21792

Список цитируемой литературы

1. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.И., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: «Наука». 1976. 267 с.
2. Мотт Н.Ф. Переходы металл – изолятор. М.: «Наука». 1979. 344 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНZE ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

Б.М. Хуболов¹, В.П. Подлинов²

¹ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ), Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

²ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский федеральный университет (СКФУ), Россия, 355029, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2
e-mail: boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

Представлены результаты измерений динамических вольтамперных характеристик при изменении характера взаимодействия монокристаллов цезийвольфрамовой бронзы гексагональной огранки с электромагнитным излучением. Характер изменения такого взаимодействия определяется для монокристаллов воздействием на структуру приповерхностного слоя.

ELECTROCHEMICAL PROCESSES ON THE MONOCRYSTALLINE CESIUMTUNGSTEN BRONZE OF HEXAGONAL STRUCTURE

В.В. Khubolov¹, V.P. Podlinov²

¹Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

²North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

e-mail: boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

The results of measurements of dynamic volt-ampere characteristics have been presented for the case when the character of the interaction between monocrystals of cesiumtungsten bronze of hexagonal faceting and electromagnetic radiation changes. The nature of the change in this interaction has been determined for monocrystals by the action on the structure of the near-surface layer.

Исследование динамических вольтамперных характеристик (ДВАХ) проводилось на монокристаллах цезийвольфрамовой бронзы (ЦВБ) $Cs_{0.3}WO_3$, имеющих гексагональную огранку, в трехэлектродной электрохимической ячейке.

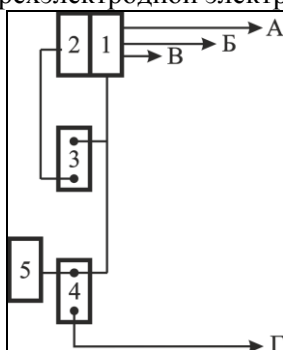


Рис. 1. Блок – схема установки для исследования ДВАХ тонких пленок ЦВБ.

- 1 – потенциостат П-5848;
- 2 – кулонометрический анализатор,
- 3,4 – двухкоординатные регистрирующие приборы;
- 5 – генератор Г6-26.

Выводы: А – к вспомогательному электроду,
Б – к электроду сравнения,
В – контакт к образцу,
Г – к фотодиоду

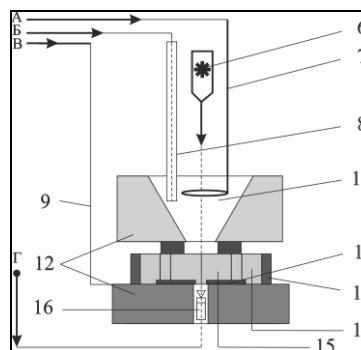


Рис. 2. Конструкция измерительной ячейки: 6 – источник света (лазер);

- 7 – платиновый вспомогательный электрод;
 - 8 – электрод сравнения;
 - 9 – контакт к монокристаллу; 10 – электролит;
 - 11 – пленка Pt; 12 – фторопластовые резервуар и пластина; 13 – фторопластовый корпус образца; 14 – эпоксидная смола;
 - 15 – образец: монокристалл $Cs_{0.3}WO_3$ (гексагональной огранки); 16 – фотодиод.
- Выводы А, Б, В и Г – те же, что и на рис. 1

Блок-схема установки и конструкция измерительной ячейки представлены на рис. 1 и 2.

ДВАХ, снимаемые с образца, находящегося в монокристаллическом или аморфном состояниях, в статическом или динамическом режимах, позволяют расшифровывать свойства поверхности и объема образца, механизмы переноса в нем и в объеме и через поверхность. В некоторых случаях расшифровка зависимости $I=f(U)$, особенно в дифференциальной форме позволяет оценить распределение электронной плотности в запрещенной зоне и вблизи границ зоны проводимости и в валентной зоне – по крайней мере, в первом приближении.

На рис. 3 представлены графики ДВАХ, снятые в трехэлектродной электрохимической ячейке с торца монокристалла $Cs_{0.3}WO_3$. При этом весь монокристалл, за исключением торца, вделан в эпоксидную непроводящую смолу. На противоположном торце, так же вделанном в эпоксидную непроводящую смолу, напылена платиновая пленка толщиной 1 мкм и к ней прижат контакт квадратной формы (10мм×10мм) из платины с выводом из платиновой проволоки, приваренным контактной сваркой к квадрату.

Исходя из данных по оптической плотности из факта существования аморфных тонких пленок цезийвольфрамовых бронз (α -ТП ЦВБ) в двух состояниях, окрашенном и неокрашенном, мы предполагаем существование двух видов электронных переходов из локализованных примесных состояний в распространенные или из валентной зоны в примесную зону в окрестностях уровня Ферми. Поэтому, следует ожидать и двухстадийной катодной и анодной ветвей ДВАХ при полевом воздействии на α -ТП ЦВБ.

В самом деле, при толщине пленки $\delta = 0.2-0.6 \times 10^{-6}$ м, при наложении внешнего напряжения в 1 В, мы будем иметь величину поля $E = U/\delta = 1.5 \times 10^6$ В/м, вполне достаточную для создания неравновесных электронов с этих двух типов центров. При этом (снятии ДВАХ) освобождается или заселяется сначала один центр, затем – другой, что мы и видим на ДВАХ.

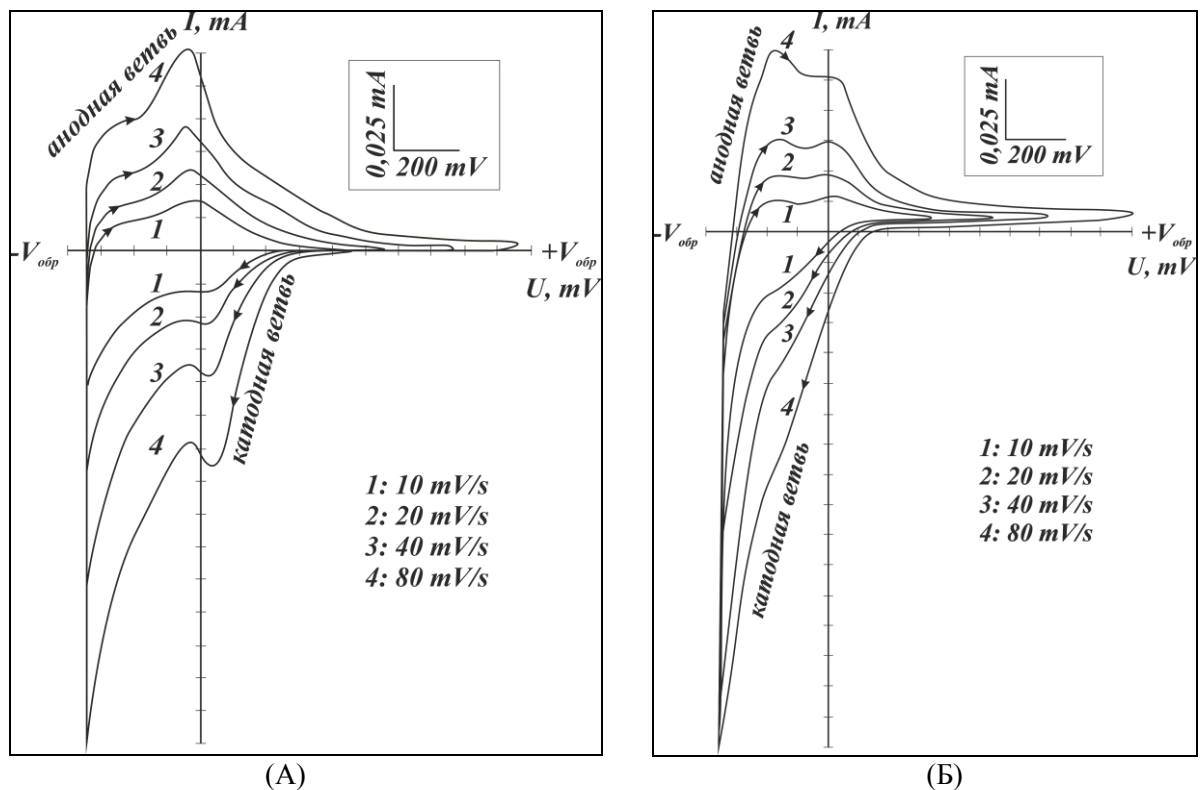


Рис. 3. ДВАХ, снятые с торца монокристалла $Cs_{0.3}WO_3$ (гексагональной огранки) в гальваностатическом режиме ($j = 0.6 \text{ mA/cm}^2$ и 0.83 mA/cm^2 , (А) и (Б) соответственно) в контакте с электролитом (1N р-р H_2SO_4), в исходном состоянии без предварительной обработки.

Цифрами обозначены скорости изменения потенциала.

Так же видно, что при анодизации в гальваностатическом режиме, когда происходит стимулированная адсорбция ионов кислорода или групп ОН, происходит сближение проявляющихся двух центров по энергиям.

Эти данные говорят о влиянии кинетики заселенности локализованных состояний в нашей пленки на процессы внешней фотоэмиссии с нее. Интересно сравнить наши данные с исследованиями фотоэмиссии с поверхностного слоя, сформированного на n-GaN при адсорбции на нем субмонослойных покрытий Cs, выполненные в [1]. На полученных спектрах фотоэмиссии мы так же наблюдаем фотоэмиссию из двух центров, связанных с Cs, рис. 4.

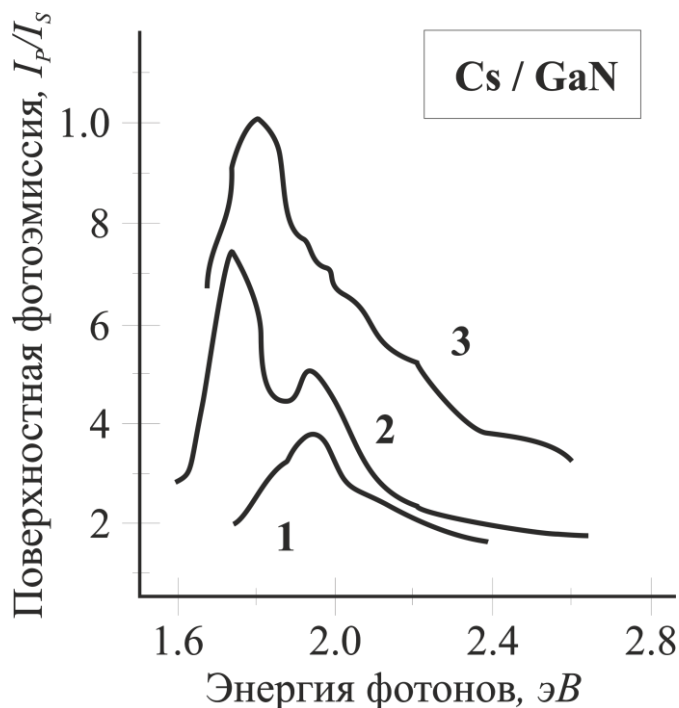


Рис. 4. Спектры фотоэмиссии из поверхностных состояний при различных Cs покрытиях [1]

Авторы работы [1] указывают на то, что природа обнаруженных электронных 2D состояний очевидно связана с локальным взаимодействием адатомов Cs и оборванных связей поверхностных атомов Ga. В нашем случае, мы будем иметь взаимодействие атомов Cs и с оборванными *d*-орбиталями W на поверхности, и с напряженными *d*-связями W в объеме Cs_xWO_3 .

В рамках данной работы исследование было проведено только на монокристаллах. Глубокий анализ данного исследования и проведение ДВАХ ТП ОВБ запланировано на ближайшее время в связи с необходимостью отработки технологии получения оптимальных аморфных ТП ЦВБ.

Работа выполнена в рамках проекта СТАРТ ФОНДА СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 1306ГС1/21792

Список цитируемой литературы

1. Бенеманская Г.В., Тимошнев С.Н., Франк-Каменецкая Г.Э. Аккумуляционный нанослой и поверхностные состояния ультратонких интерфейсов Cs, Ba/n-GaN / Труды Международного симпозиума «Физика низкоразмерных систем», 5-9 сентября 2008. Ростов-на-Дону – п. Лоо. Россия. 2008. С. 59-61.

ЛИГАНДНО-ИЗБЫТОЧНЫЙ КОМПЛЕКС ИТТРИЯ С ПРОМИСКУИТЕТНЫМ ЛИГАНДОМ КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ИТТРИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОСТОЙКИХ СПЛАВОВ

Ф.Ф. Чаусов^{1,2}, Н.В. Ломова¹, Р.М. Закирова²

¹Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»,
ул. Университетская, 1, Ижевск, Российская Федерация
e-mail: chaus@yandex.ru

Пентадекагидрат бис-нитрило-трис-метиленфосфонато-моногидро-иттриата октакалия $K_8[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 15H_2O$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11.0264(8) \text{ \AA}$, $b = 11.3857(8) \text{ \AA}$, $c = 16.6938(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.455(4)^\circ$, $\beta = 85.269(4)^\circ$, $\gamma = 85.319(6)^\circ$) содержит две кристаллографически и функционально неэквивалентные молекулы лиганда. Одна, полностью депротонированная, хелатирует атом Y одним N- и тремя O-донорными центрами, ещё один атом O координирует атом Y симметрично эквивалентной структурной единицы. Другая – хелатирует атом Y двумя атомами O. Атом Y семикоординирован в искажённой тригональной антипризме с шестью атомами O в вершинах и атомом N в шапочной позиции над основанием. Благодаря такой структуре свободные донорные центры одной из молекул лиганда обладают способностью избирательно связываться с поверхностью металла и формировать даже на фазово-неоднородной поверхности равномерный адсорбционный слой, способный служить прекурсором для поверхностного иттрирования.

THE LIGAND-EXCEED YTTRIUM COORDINATION COMPLEX WITH PROMISCUOUS LIGAND AS THE PRECURSOR FOR SURFACE YTTRIUM-ALLOYING OF PARTS FROM HEAT-RESISTANT ALLOYS

F.F. Chausov^{1,2}, N.V. Lomova¹, R.M. Zakirova²

¹Udmurt Federal research center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
T. Baramzina str., 132, Izhevsk, Russian Federation

²Udmurt State University, University str., 1, Izhevsk, Russian Federation
e-mail: chaus@yandex.ru

Octa-potassium monohydro-bis-nitrilo-tris-methylenephosphonato-yttriate pentadeca-hydrate $K_8[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 15H_2O$ (sp. gr. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11.0264(8) \text{ \AA}$, $b = 11.3857(8) \text{ \AA}$, $c = 16.6938(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.455(4)^\circ$, $\beta = 85.269(4)^\circ$, $\gamma = 85.319(6)^\circ$) contain two crystallographic and functional in-equivalence ligand molecules. One from them is full deprotonated and chelating the Y-atom by one N- and three O-donor centers; one more O-atom coordinates Y-atom of symmetric structural unit. Another – chelating the Y-atom only by two O-atoms. The Y-atom is hepta-coordinated in the distorted trigonal anti-prism with six O-atoms in tops and N-atom in a cap position over the basis. In the said structure the free donor centers of one from ligand molecules have ability to not-selective bonding to the metal surface and to form even on a non-uniform surface the uniform adsorptive layer capable to be as a precursor for surface yttrium-alloying.

Легирование Y в концентрациях 0.5–1.5% существенно повышает жаростойкость и снижает скорость газовой и плазменной коррозии хромистых сталей [1, 2] и других тугоплавких сплавов [3, 4]. Это объясняется поверхностной сегрегацией Y [5, 6] и образованием слоя Y_2O_3 и смешанных оксидов, прочно сцепленного с поверхностью металла. Высокая стоимость и дефицит Y обуславливает интерес к разработке технологий поверхностного легирования стальных изделий, как то: электровзрывное напыление [7], лазерная обработка [8], ионная имплантация [9]. К недостаткам этих способов относятся неравномерность покрытия, образование трещин, нарушение структуры поверхностного слоя металла. Предложен способ модификации поверх-

ности стали термической конверсией адсорбированного слоя Y-содержащего прекурсора [10]. Можно ожидать, что наиболее перспективными прекурсорами для получения равномерного адсорбционного Y-содержащего слоя являются координационные соединения Y с промискуитетными лигандами, способными образовывать донорно-акцепторные связи со различными элементами и фазами поверхностного слоя металла. В связи с этим актуально исследование координационной химии Y и создание комплексов Y с промискуитетными лигандами, содержащими свободные донорные центры для хемосорбции на поверхности металла.

Структура и свойства комплексов Y с нитрило-трис-метилефосфоновой кислотой (NTP) практически не исследована. В настоящей работе описан синтез и строение гидрата бис-нитрило-трис-метилефосфонато-моногидро-иттриата октакалия $K_8[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 15H_2O$ (II), хорошо растворимого в воде и рассматриваемого как потенциальный прекурсор для формирования адсорбционных слоёв, пригодных для дальнейшего конверсионного поверхностного легирования металлических изделий.

Для получения II к водному раствору 0.011 моль NTP (предварительно дважды перекристаллизованной) при 70–90 °C добавляют по каплям раствор 0.01 моль $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.). Смесь перемешивают в течение 1 часа при 70–90 °C, выпавший осадок (I) отделяют на фильтре и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. К полученному осадку I добавляют водный раствор 0.01 моль NTP и 0.08 моль KOH (х.ч.), перемешивают в течение 1 часа при 60–80 °C и фильтруют. Добавляют $1/3$ (по объёму) ДМСО, перемешивают и кристаллизуют в изотермических условиях при медленном испарении растворителя. Кристаллы II имеют вид бесцветных столбчатых призм.

Структуру II определяли методом РСА на автоматическом четырёхкружном дифрактометре XtaLAB Pro MM003 с малошумящим детектором PILATUS 200K с использованием $MoK\alpha$ -излучения и графитового монохроматора в режиме сканирования по Ω . Обработку результатов проводили в программе CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015), с учётом поглощения эмпирическим методом. Первичные фрагменты структур находили прямым методом в программном комплексе SHELX 2016/6 с использованием программы WinGX. Все остальные атомы найдены в разностном синтезе электронной плотности. Положения неводородных атомов уточняли методом наименьших квадратов по F^2 . Положения атомов водорода уточняли в изотропном приближении. Итоговое уточнение проводилось с использованием расчетной весовой схемы $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0199P)^2 + 0.2181P]^{-1}$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Для визуализации и обработки результатов использовали программу VESTA 3.0. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № ***).

Рентгенофотозлектронные (РФЭ) спектры I и II получали на отечественном рентгеноэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [11] с магнитным энергоанализатором при возбуждении Al-K α излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). Тонкоизмельчённые препараты I и II наносили тонким слоем на подложку из пиролитического графита. Калибровку энергоанализатора проводили по спектру C1s (энергия связи $E_B = 284.5$ эВ). Коррекцию фона и неупругого рассеяния осуществляли по Ширли с использованием программы Fityk 0.9.8.

Строение внутренней координационной сферы комплекса II показано на рис. 1. Атом Y координирован двумя молекулами лиганда, которые неэквивалентны друг другу по кристаллографическому положению, по химической функции и по кислотно-основному состоянию.

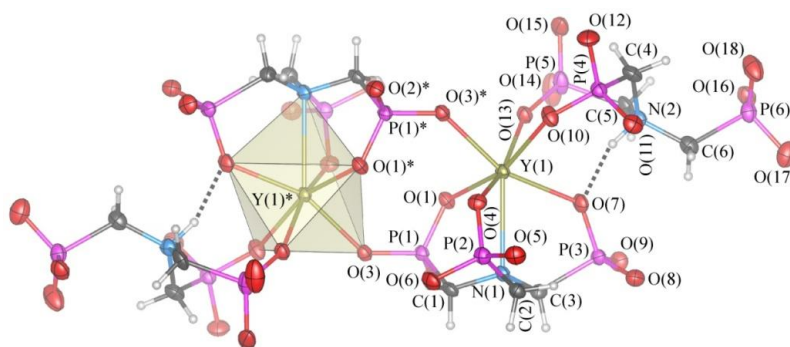


Рис. 1. Строение внутренней координационной сферы комплекса II по данным РСА.

Одна из молекул NTP полностью депротонирована. Она координирует атом Y(1) атомом N(1) и тремя атомами O (по одному от каждой PO₃-группы), а также координирует атом Y(1)* симметричной формульной единицы комплекса. При этом замыкается три пятичленных внутримолекулярных цикла Y–N–C–P–O с общей связью Y–N и межмолекулярный цикл Y–O–P–O–Y–O–P–O. Об образовании координационной связи Y–N свидетельствуют валентные углы при атоме N(1) (106.5(3)–111.4(5)°, в среднем 109.4(18)°, близкие к тетраэдрическому углу (109.47°). Таким образом, эта молекула лиганда пентадентатна и осуществляет как хелатную, так и мостиковую координацию атомов Y. Её конформация близка к тригонально-псевдосимметричной. Вторая молекула NTP бидентатна; она координирует атом Y(1) двумя атомами O двух различных PO₃-групп с замыканием одного хелатного цикла Y–O–P–C–N–C–P–O. Третья PO₃-группа данной молекулы NTP не принимает участия в координации атомов Y и остаётся свободной для образования донорно-акцепторного комплекса II с поверхностью металла. Атом азота этой молекулы NTP протонирован и образует Н-связь с атомом O(7) первой молекулы лиганда. Конформация этой молекулы лиганда полностью асимметричная. Координационный полиэдр Y – искажённая тригональная антипризма, в вершинах которой расположены атомы O, с атомом N в шапочной вершине над основанием. Расстояния Y–O составляют 2.234(8)–2.322(8) Å (в среднем 2.278(21) Å) значительно меньше чем расстояние Y–N (2.672(9) Å); по-видимому, это объясняется значительным донированием связей Y–O электронной плотностью атомов O.

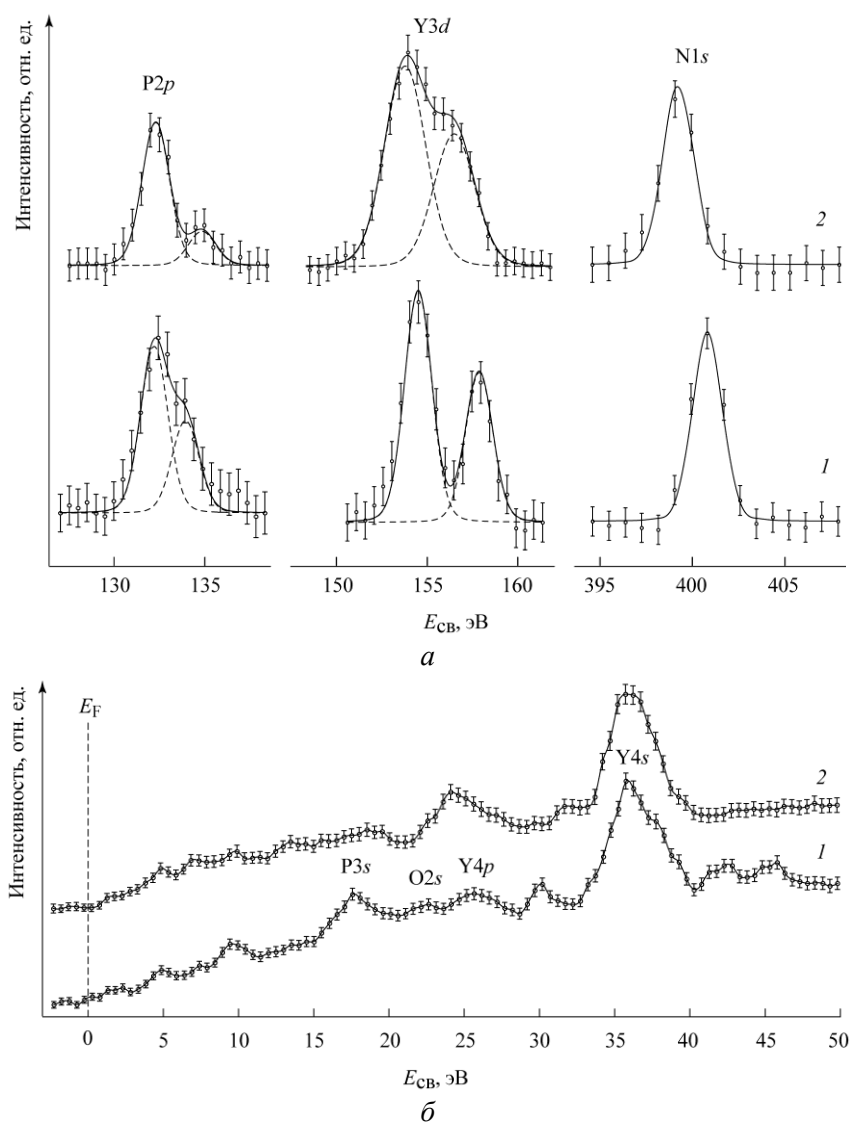


Рис. 2. РФЭ спектры внутренних уровней (а) и слабосвязанных электронов (б) комплексов I (кривые 1) и II (кривые 2). Засечками показаны 95% доверительные интервалы интенсивности.

РФЭ-спектры комплексов **I** и **II** приведены на рис. 2. Спектр $P2p$ соединения **I** (кривые 1) включает две составляющие с шириной на половине высоты (**ШПВ**) 2 эВ; низкоэнергетическая составляющая ($E_{cb} = 132.2$ эВ) относится к PO_3 -группам, координирующим атом металла, а высокоэнергетическая ($E_{cb} = 133.9$ эВ) – к свободным PO_3 -группам. Отношение интегральных интенсивностей 2:1 позволяет предположить, что в структуре **I** две PO_3 -группы координируют атом Y, а одна не участвует в координационной связи. Спектр $Y3d$ комплекса **I** представляет собой спин-орбитальный дублет с $E_{cb} = 154.7$ и 157.5 эВ, ШПВ каждой составляющей 2 эВ и отношением их интегральных интенсивностей 3:2. Спектр $N1s$ соединения **I** представлен единственной составляющей с ШПВ 2.12 эВ и максимумом при $E_{cb} = 400.8$ эВ. В спектре валентной полосы наблюдаются занятые молекулярные состояния с E_{cb} около 5, 7 и 10 эВ, локализованные электронные состояния $P3s$, $O2s$, $Y4p$ и $Y4s$.

В РФЭ-спектре соединения **II** (кривые 2) отношение интегральных интенсивностей составляющих $P2p$ с $E_{cb} = 132.2$ и 134.7 эВ составляет около 5:1, что позволяет отнести составляющую с $E_{cb} = 132.2$ эВ к атомам P(1)–P(5), а составляющую с $E_{cb} = 134.7$ эВ – к атому P(6). Спин-орбитальный дублет $Y3d$ включает составляющие с $E_{cb} = 153.9$ и 156.6 эВ с ШПВ 3 эВ. Понижение E_{cb} $Y3d$ на 0.8–0.9 эВ по сравнению с комплексом **I** может быть объяснено обратным донированием Y электронной плотностью атомов O. Спектр $N1s$ соединения **II** имеет ШПВ 2.2 эВ и $E_{cb} = 399.2$ эВ, что подтверждает образование координационной связи Y–N. В спектре валентной полосы прослеживается сближение максимумов интенсивности состояний $P3s$ и повышение электронной плотности в области перекрытия состояний $O2s$ и $Y4p$.

Полученный комплекс **II** легко растворим в воде. Наличие свободных донорных центров одной из молекул промискуитетного лиганда NTP обуславливает способность комплекса **II** к адсорбции на поверхности стали. Эти свойства позволяют использовать полученный комплекс в качестве прекурсора для получения равномерного адсорбционного Y-содержащего слоя на поверхности стали с последующим поверхностным легированием для повышения жаростойкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

Список цитируемой литературы

1. Pillis M. F., Ramanathan L. V. // Surface Engineering. 2006. V. 22. № 2. P. 129–137. doi 10.1179/174329406X98412.
2. McGurty J. A. // US Patent № 4385934, publ. 31.05.1983.
3. Wegener T., Klein F., Litnovsky A., Rasinski M., Brinkmann J., Koch F., Linsmeier Ch. // Nuclear Materials and Energy. 2016. V. 9. P. 394–398. doi 10.1016/j.nme.2016.07.011.
4. Prajitno D.H., Soepriyanto S., Basuki E.A., Wirjolukito S. // J. Materials Sci. and Engineering A. 2015. V. 5. № 3–4. P. 154–158. doi: 10.17265/2161-6213/2015.3-4.007.
5. Grabke H.J. // Surf. Interf. Anal. 2000. V. 30. № 1. P. 112–119. doi 10.1002/1096-9918(200008)30:1<112::AID-SIA777>3.0.CO;2-G.
6. Wang W., Wu E., Liu S., Wang Y., Li Y. // Mater. Sci. and Technol. 2016. V. 33. № 1. P. 104–113. doi 10.1179/1743284715Y.0000000143.
7. Gromov V.E., Sosnin K.V., Ivanov Yu.F., Wang X.L., Liu M.S., Wu Y., Ivanova E.S., Nevskii S.A. // Materials and Electronics Engineering. 2015. V. 2. № 3. P. 1–4. doi 10.11605/mee-2-3.
8. Wu A., Liu Q., Qin S. // Journal of Rare Earths. 2011. V. 29. № 10. P. 1004–1008. doi 10.1016/S1002-0721(10)60586-8.
9. Pérez F.J., Cristóbal J., Hierro M.P., Pedraza F., Arnau G., Merino P. // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 126. P. 116–122. doi 10.1016/S0257-8972(99)00666-0.
10. Han B., Gu D., Yang Y., Fang L., Peng G., Yang C. // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 374–385. doi 10.20964/2017.01.53.
11. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V., Ponomaryov A.G. // J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena. 2004. V. 137–140. P. 383–385.

РОЛЬ НЕКОЛЛИНЕАРНОГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В ПРОБЛЕМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ФАЗ И МАЙОРАНОВСКИХ МОД ФЕРМИОННОГО АНСАМБЛЯ НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

В.В. Вальков, А.О. Злотников, М.С. Шустин

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок 50-38, Россия
mshustin@yandex.ru*

Исследованы условия реализации топологически нетривиальных фаз для треугольной решетки в фазе сосуществования киральной сверхпроводимости и 120-градусного неколлинеарного магнитного упорядочения. Показано, что учет сколь угодно слабых сверхпроводящих спариваний между ближайшими соседями приводит к исчезновению континуальной области бесщелевых возбуждений объемного спектра в пространстве параметров модели. Это позволило ввести Z_2 -топологический инвариант и установить область параметров, в которой возникают нулевые майорановские моды. Установлена связь между Z_2 и Z -топологическими инвариантами для гамильтониана класса симметрии D , при учете неколлинеарного магнетизма.

NON-COLLINEAR MAGNETIC ORDERING IN THE PROBLEM OF FORMATION OF THE TOPOLOGICAL PHASES AND THE MAJORANA ZERO MODES IN THE FERMIONIC ENSEMBLE ON A TRIANGULAR LATTICE

V.V. Val'kov, A.O. Zlotnikov, M.S. Shustin

*L.V. Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS
660036 Krasnoyarsk, Akademgorodok 50-38, Russia
mshustin@yandex.ru*

The conditions for realizing topologically nontrivial phases for a triangular lattice in the coexistence phase of chiral superconductivity and noncollinear 120° magnetic ordering are investigated. It is shown that taking into account arbitrarily weak superconducting pairings between nearest neighbors leads to the disappearance of the continual parametric region of bulk gapless excitations. This allowed us to introduce the Z_2 topological invariant and establish the conditions for realizing of Majorana zero modes. The relation between the Z_2 and Z invariants for the Hamiltonians of symmetry class D with allowance for noncollinear magnetism is established.

В настоящее время повышенный интерес вызывает новый механизм формирования майорановских краевых состояний в топологических синглетных сверхпроводниках за счет наличия дальнего магнитного порядка [1, 2, 3]. Рассматривается состояние с киральным $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ -типом симметрии параметра порядка, которое, как известно [4], обладает нетривиальной топологией. Такой тип сверхпроводимости может реализоваться в материалах с треугольной решеткой (например, Na_xCoO_2 [1]) и гексагональной решеткой (графен [3]).

Для топологической классификации систем размерностью $2 + 1$ и щелевым объемным спектром был предложен метод, связанный с определением топологического инварианта N_3 , выражаемого через функции Грина [5]. Ненулевое значение N_3 свидетельствует о реализации нетривиальной топологии основного состояния. Для 1D систем с электрон-дырочной симметрией в качестве индекса, позволяющего провести анализ условий формирования майорановских мод, был предложен Z_2 -инвариант (число Майорана) [6], который позволяет изучать условия реализации майорановских мод в системах с щелевым объемным спектром. Связь между инвариантом N_3 и числом Майорана для нецентросимметричных сверхпроводников без магнитного порядка была установлена в [7].

Для киральной $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ сверхпроводящей фазы на треугольной решетке индуцирование майорановских мод было продемонстрировано при реализации неколлинеарного магнитного порядка, обладающего страйповой структурой [1]. При этом учитывалось только спаривательное взаимодействие между следующими за ближайшими соседями, так как считалось, что взаимодействие между ближайшими соседями подавлено за счет межузельного кулоновского отталкивания. В работе [8] на основе решения уравнений самосогласования в фазе сосуществования t - J - V модели показано, что при наличии страйповой спиновой структуры сверхпроводящий параметр порядка не обладает киральной симметрией. В этой связи условия формирования нулевых мод на треугольной решетке следует искать для фазы сосуществования сверхпроводимости и 120° магнитного порядка.

В настоящей работе рассмотрены условия возникновения топологических фаз и майорановских нулевых мод в киральном сверхпроводнике d -типа на треугольной решетке при наличии 120° -градусного магнитного упорядочения. Рассмотрим модель, описывающую сверхпроводящие спаривания и неколлинеарный магнитный порядок в приближении среднего поля на треугольной решетке. Предполагается, что сверхпроводящий потенциал устанавливается за счет эффекта близости, индуцируя спаривания между ближайшими и следующими за ближайшими соседями, приводящие к киральному $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ -типу симметрии сверхпроводящего параметра порядка. Данное предположение использовано для упрощения анализа топологически нетривиальных областей. Однако следует отметить, что отмеченная фаза может реализоваться и без эффекта близости, за счет внутренних взаимодействий [4].

Формирование дальнего неколлинеарного магнитного порядка учтем в приближении среднего поля, считая, что на узле решетки f сформирован средний магнитный момент $\langle \vec{S}_f \rangle = M (\cos(\vec{Q}\vec{R}_f), -\sin(\vec{Q}\vec{R}_f), 0)$ определяемый вектором магнитной структуры \vec{Q} и узельной намагниченностью M . Координаты в прямом и обратном пространствах определяются в единицах элементарных базисных векторов прямой и обратной решетки, соответственно: $\vec{R}_f = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, $\vec{k}_f = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2$. В дальнейшем будем рассматривать 120° -градусное спиновое упорядочение $\vec{Q} = (Q, Q)$, $Q = 2\pi/3$. Гамильтониан рассмотренной системы в узельном представлении имеет вид:

$$H = -\mu \sum_{f\sigma} c_{f\sigma}^+ c_{f\sigma} + \sum_{fm\sigma} t_{fm} c_{f\sigma}^+ c_{m\sigma} + \sum_{fm} (\Delta_{fm} c_{f\uparrow} c_{m\downarrow} + \Delta_{fm} c_{m\downarrow}^+ c_{f\uparrow}^+) + h(\vec{Q}) \sum_f (\exp(i\vec{Q}\vec{R}_f) c_{f\uparrow}^+ c_{f\downarrow} + \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_f) c_{f\downarrow}^+ c_{f\uparrow}), \quad (1)$$

где t_{fm} , Δ_{fm} и I_{fm} - амплитуды перескоков электронов, сверхпроводящих спариваний и интеграл обменного взаимодействия, соответственно. Параметр $h(Q)$ определяется как:

$$h(Q) = M / 2 \sum_m I_{fm} \exp(-i\vec{Q}(\vec{R}_f - \vec{R}_m)) \quad (2)$$

и считается в пределах двух координационных сфер.

В дальнейшем, систему электронов на треугольной решетке будем рассматривать как в случае наложения периодических граничных условий вдоль направления \vec{a}_2 (топология цилиндра), так и в случае наложения периодических граничных условий в двух пространственных направлениях (топология тора). В первой части работы рассматривалась система для которой сверхпроводящие спаривания реализуются только между следующими за ближайшими соседями ($\Delta_{21}=0$, Рис.1). Затем учитывались сверхпроводящие спаривания в пределах двух координационных сфер ($\Delta_{21}\neq 0$, Рис.2).

Для двумерной решетки с топологией тора и числом узлов (N_1, N_2) в двух пространственных направлениях, система при $\Delta_{21}=0$ характеризуется наличием $N \in (N_1, N_2)$ параметрических линий, для которых щель в объемном спектре равна нулю (Рис.1 слева). При увеличении N такие линии заполняют континуальную параметрическую область, для которой невозможно определить топологический инвариант основного состояния системы. При

рассмотрении решетки с топологией цилиндра в отмеченной области реализуются нулевые моды, среди которых, однако, нет топологически защищенных состояний. (Рис.1 справа).

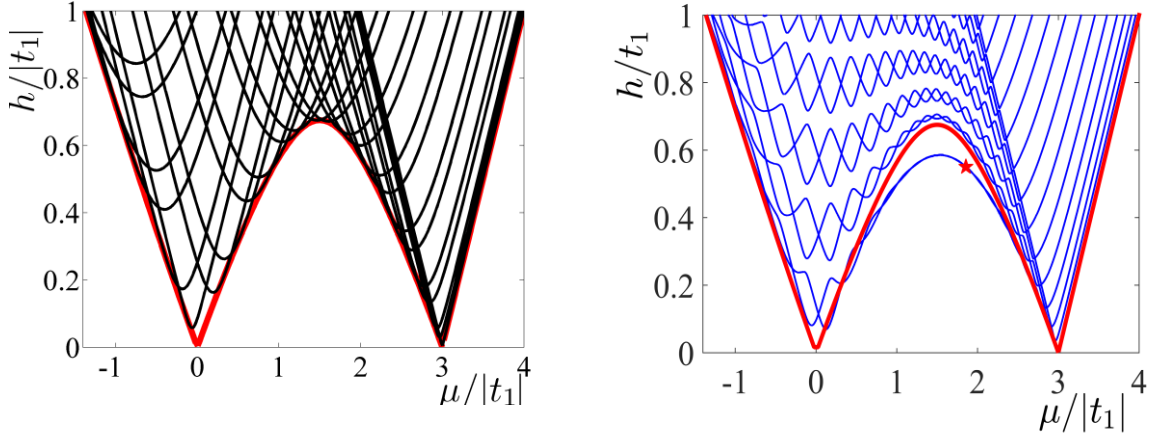


Рис. 1. Слева: линии для которых объемный спектр двумерной решетки с топологией тора ($N=30$) имеет нули (тонкие черные кривые). Справа: линии нулевых мод решетки с топологией цилиндра (тонкие синие кривые). Сверхпроводящие спаривания между ближайшими соседями считались подавленными $\Delta_{21}=0$.

Однако, учет сколь угодно слабых сверхпроводящих спариваний между ближайшими соседями ($\Delta_{21} \neq 0$) приводит к исчезновению данной бесщелевой параметрической области объемных возбуждений. Это позволяет ввести Z_2 топологический инвариант и определить условия реализации топологически устойчивых майорановских мод. Последняя задача легко решается, если записать операторную часть гамильтониана (1) в форме Боголюбова-де Жена:

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \bar{C}^+(k) \cdot H(k) \cdot \bar{C}(k); \quad \bar{C}(k) = (\bar{c}_{k\uparrow}, \bar{c}_{k-Q\downarrow}, \bar{c}_{-k\downarrow}^+, \bar{c}_{-k+Q\uparrow}^+), \quad (3)$$

где при рассмотрении цилиндра, $\bar{C}(k)$ является $4N$ -компонентным (4-компонентным) оператором, а $k=k_2$ ($k=(k_1, k_2)$) при рассмотрении системы с топологией тора (цилиндра). Тогда, следуя рассуждениям работы [8] можно ввести симметричные точки зоны Бриллюэна K , для которых выполняется соотношение $K = -K + Q + G$, где G - вектор обратной решетки. В этих точках гамильтониан Боголюбова-де Жена (3) обладает электрон-дырочной симметрией. В случае цилиндра $K=K_2 = -2\pi/3; \pi/3$, а для тора имеется четыре точки $K = (-2\pi/3, -2\pi/3); (-2\pi/3, \pi/3); (\pi/3, -2\pi/3); (\pi/3, \pi/3)$. Рассматривая систему с топологией цилиндра, и следуя рассуждениям Китаева [7], в K точках можно ввести Z_2 -топологический инвариант:

$$M(K) = P(K, k_1 = -2\pi/3) \cdot P(K, k_1 = \pi/3); \quad P(K, k_1) = \text{sign} \left[\text{Pf}(\tilde{W}(K, k_1)) \right]. \quad (4)$$

где «Pf(...)» означает пфаффиан матрицы Боголюбова-де Жена в представлении майорановских операторов. Если $M(K)=-1$, то в системе возможна реализация майорановских мод. В случае $M(K)=1$ состояние системы топологически тривиальное, и топологически защищенные краевые состояния с нулевой энергией возбуждений не реализуются. Явный вид зависимости M от параметров модели легко вычисляется:

$$M = \text{sign} \left[\left(h^2 - (\mu + 3t_1 - 6t_2 + 3t_3)^2 \right) \left(h^2 - (\mu - t_1 - t_2 - 3t_3)^2 - 4(\Delta_{21} - 2\Delta_{22})^2 \right) \right]. \quad (5)$$

Область параметров на которых M меняет знак изображена на Рис.2 слева толстыми линиями. В параметрических областях с $M = -1$ реализуются линии нулевых мод, отмеченные тонкими линиями на том-же рисунке. Существенно, что нулевые моды, отвечающие таким параметрическим линиям, являются краевыми, что принципиально отличает рассмотренный случай от случая с $\Delta_{21}=0$, который обсуждался выше. Также, на Рис.2 топологический индекс M изменяет свое значение только при закрытии щели объемного спектра в симметричных K -точках зоны Бриллюэна. Однако щель в объемном спектре может закрываться и при других квазиимпульсах. При этом могут также реализовываться топологические фазовые переходы,

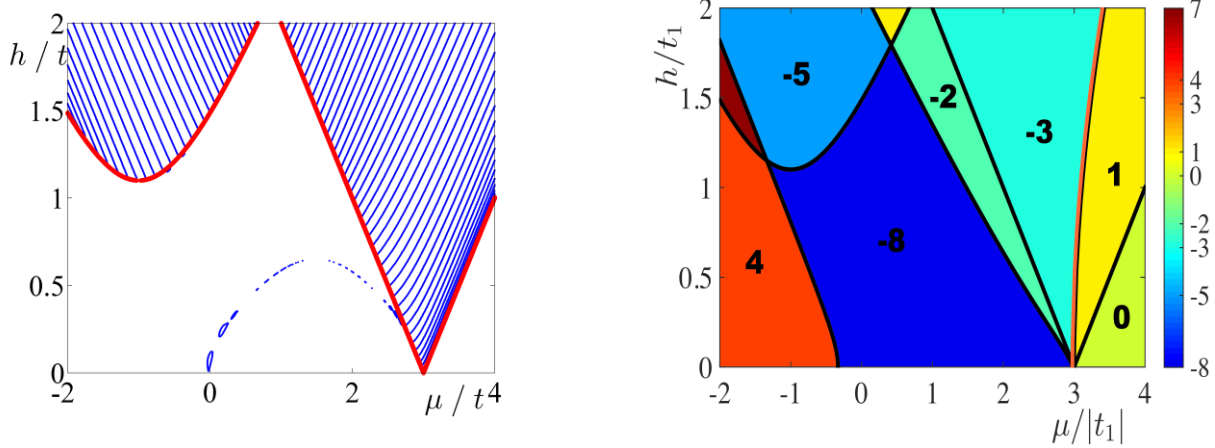


Рис.2. Слева: границы параметрических областей с различными значениями Z_2 топологического инварианта $M = \pm 1$ (толстые кривые), а также параметрические линии майорановских мод (тонкие кривые). Справа: диаграмма топологических фаз со значениями инварианта N_3 . Области с нечетным значением N_3 совпадают с областями реализации нулевых майорановских мод на и областями с $M = -1$.

неразличимые с точки зрения Z_2 инварианта (4). Характеристикой, позволяющей идентифицировать такие переходы в 2D системах (в том числе в системах со взаимодействием), является целочисленный топологический инвариант [5]:

$$N_3 = \frac{\epsilon_{\mu\nu\lambda}}{24\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \iint dp_1 dp_2 \text{Tr} \left(G \partial_\mu G^{-1} G \partial_\nu G^{-1} G \partial_\lambda G^{-1} \right), \quad (6)$$

$\partial = (\partial / \partial \omega, \partial / \partial p_1, \partial / \partial p_2)$. Равенство нулю топологического инварианта N_3 свидетельствует о том, что система находится в топологически тривиальной фазе. Топологический переход определяется изменением инварианта N_3 . Карта его значений приведена на Рис.2 справа. Показано, что параметрические области с числом $M = -1$ на Рис.2 слева соответствуют областям с нечетным N_3 на Рис.2 справа. Данное обстоятельство может позволить в дальнейшем находить условия реализации майорановских мод в фермионном ансамбле на треугольной решетке в фазе с неколлинеарным магнетизмом и электронными корреляциями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант #16-02-00073). А.О.З. и М.С.Ш. благодарят за поддержку в грант Президента РФ МК-3594.2018.2.

Список цитируемой литературы

1. Lu Y.-M., Wang Z. // Phys. Rev. Lett. 2013. V.110. P.096403.
2. Gupta A., Sa D. // Solid State Communications. 2015. V.203. P.41.
3. Black-Schaffner A.M., Le Hur K. // Phys. Rev. B. 2015. V.92. P.140503.
4. Volovik G.E. // JETP Letters. 1997. V.66. P.522.
5. Volovik G.E., Yakovenko V.M. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V.1. P.5263.
6. Kitaev A.Yu. // Physics-Uspekhi. 2001. V.44. P.131.
7. Volovik G.E. // JETP Letters. 2009. V.90. P.398.
8. Ghosh P., Sau J.D., Tewari S., Das Sarma S. // Phys. Rev. Lett. 2010. V.82. P.184525.
9. Val'kov V.V., Zlotnikov A.O. // JETP Letters. 2016. V.104. P.483.

ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СЛОЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O В МНОГОСЛОЙНОМ ПОКРЫТИИ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O / Si Al-N ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В РЕЖИМЕ «IN-SITU»

М.В. Федорищева, М.П. Калашников, И.А. Божко, В.П. Сергеев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

634055, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4,

fed_mv@mail.ru

Представлены результаты исследования структурно-фазового состояния слоя покрытия на основе Zr-Y-O в многослойном покрытии Zr-Y-O / Si-Al-N при температурах от комнатной до 1000⁰С в режиме «in-situ» методом электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что при нагреве в колонне микроскопа образца в режиме «in-situ» в слое Zr-Y-O многослойного покрытия на основе Zr-Y-O/Si-Al-N в интервале температур 400⁰С – 500 С происходит мартенситный фазовый переход тетрагональной фазы ZrO₂ в моноклинную, межзеренные границы при этом видоизменяются, общая протяженность их увеличивается, форма зерен меняется, в исходных столбчатых зернах возникают поперечные границы, т.е. идет процесс фрагментации зерен.

EVOLUTION OF THE GRAIN STRUCTURE IN THE LAYER OF Zr-Y-O IN IN MULTILAYER COATING ON THE BASIS OF Zr-Y-O / Si Al-N AT HIGH TEMPERATURE IN THE "IN-SITU" MODE

M.V. Fedorischeva, M.P. Kalashnikov, I.A. Bozhko, V.P. Sergeev

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, 634055, Russia

The results of the investigation of the structural-phase state of a Zr-Y-O-based coating layer in a multilayer Zr-Y-O / Si-Al-N coating at temperatures from room to 1000⁰С in the "in-situ" mode using high-resolution electron microscopy method was presented. It has been established that when the sample is heated in a "in-situ" mode in a Zr-Y-O layer of a multilayer coating based on Zr-Y-O / Si-Al-N in a 400⁰С-500⁰С temperature range, a martensitic phase transition of the tetragonal in the monoclinic in the ZrO₂ phase occurs. Wherein modification of grain boundaries takes place, their total length increases, the form of grains changes, i.e. there is a process of the grain fragmentation.

Керамические материалы на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония, обладают уникальными физическими и механическими свойствами, имеют высокие прочностные показатели, трещиностойкость при сохранении устойчивости к коррозии и износу, ударная вязкость, также она имеет высокий коэффициент теплового расширения и низкую теплопроводность. Высокое значение коэффициента термического расширения благоприятствует сочленению деталей из диоксида циркония с металлическими и стальными деталями, имеющими близкие значения КТР. Помимо этого, такие материалы занимают лидирующую позицию среди огнеупорных конструкционных материалов, благодаря тому, что сохраняют высокие механические свойства до температур $(0,8 - 0,9) T_{пл}$, при 3173 К.

Теплозащитные покрытия на основе ZrO₂-Y₂O₃ применяются в производстве газотурбинных двигателей (ГТД) для защиты от воздействия высокой температуры основных узлов: камер сгорания, сопловых и рабочих лопаток турбины и т.д. Такие покрытия так же эффективно защищают металлическую основу лопаток ГТД от высокотемпературных перегрузок, окисляющего, эрозионного и коррозионного воздействия агрессивной среды (газов), образующейся в процессе сгорания топлива, а так же позволяют эффективно бороться с проблемами, определяющими надёжность, работоспособность и рабочий ресурс сооружений, оборудования и т.д.

Материалы и методика эксперимента

Процесс осаждения покрытия и обработки подложки проводили с помощью вакуумной установки магнетронного напыления и ионной обработки «Квант», оснащенной круговым планарным магнетроном мощностью 5 кВт с мозаичной мишенью на основе алюминия и

кремния и вакуумно-дуговым источником ионов титана, циркония с энергией 0,5...2,5 keV и плотностью тока 2...20 мА/см².

Фазовый состав поверхностного слоя покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в Co-K α излучении (для отсека α -излучения использовали Fe-фильтр). Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS. Исследование тонкой структуры проводили методом высокотемпературной электронной микроскопии. Образцы помещали в колонну микроскопа при температуре 900°C (ПЭМ Jeol 2100).

Результаты и их обсуждение

Методом рентгеноструктурного анализа ранее было установлено, что в однослойных покрытиях на основе Zr-Y-O и Si-Al-N присутствуют фазы ZrO₂, в различных структурных модификациях [1,2]. Фаза ZrO₂ представлена двумя модификациями: тетрагональной (t) и моноклинной (m). Фаза Si₃N₄ имеет две гексагональные модификации с разными параметрами решетки, соединение AlN имеет также гексагональную решетку.

В исследуемом образце в многослойном покрытии определение фактических количественных характеристик структуры методом РСА проведено только для фазы ZrO₂ в тетрагональной модификации.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы многослойных (Zr-Y-O/Si-Al-N) покрытий с толщиной каждого слоя покрытия 1 мкм в исходном состоянии и после отжига при температуре 900°C. Общая толщина покрытия составляла 10 мкм. Видно, что покрытия в своем составе имеют фазы ZrO₂ в моноклинной и тетрагональной модификации. Причем количество моноклинной фазы составляет не больше 2 – 3 % для покрытий в обоих состояниях. На рентгенограмме видно, что материал покрытия на основе ZrO₂ имеет ярко выраженную текстуру, что характерно для столбчатой структуры типичной этого типа покрытий.

Для слоя покрытия на основе Zr-Y-O были определены количественные характеристики структуры: параметр кристаллической решетки, размер блоков когерентного рассеяния, микроискажения кристаллической решетки. Данные параметров тонкой структуры для исходного образца и отожженного при температуре 900°C представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки, размер областей когерентного рассеяния, микроискажения кристаллической решетки в слое покрытия на основе Zr-Y-O

Образец	a, Å	c, Å	c/a	D, нм	$\Delta d/d$
Исходный	5,122±0,001	5,232±0,001	1,022	100±2	0,003±0,001
После отжига при 900°C	5.115±0,001	5.228±0,001	1,022	60±3	0.002±0.001

Видно, что параметр кристаллической решетки изменяется, что свидетельствует о некоторой деформации кристаллической решетки, причем степень тетрагональности (отношение c/a) остается неизменной для обоих состояний. Размер областей когерентного рассеяния уменьшается при высокотемпературном отжиге, что говорит об измельчении тонкой структуры покрытия. По данным наших экспериментов в наноматериалах, как правило, размер областей когерентного рассеяния совпадает с размерами зерен. Размер микроискажений кристаллической решетки изменяется незначительно после отжига при 900°C. Интересно отметить, что в результате действия температуры изменилась текстура, т.е. изменилась интенсивность основных рефлексов тетрагональной фазы.

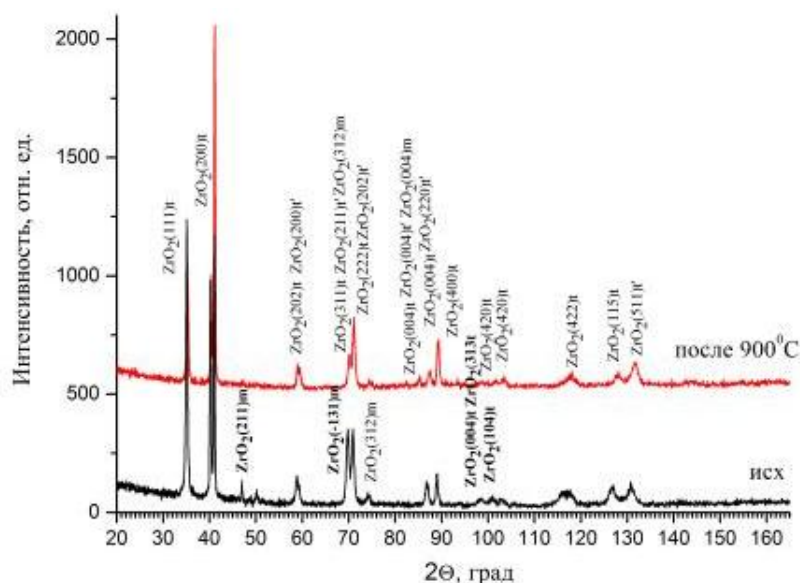


Рис. 1. Рентгенограммы многослойных покрытий в исходном состоянии (1) и после отжига при 900°C.

Таким образом, отжиг при температуре 900°C приводит к незначительному уменьшению количества моноклинной фазы, изменению преобладающего направления. Если в исходном состоянии максимальную интенсивность имел рефлекс 111 тетрагональной фазы, то после отжига максимальную интенсивность имеет рефлекс 200 этой же фазы. Степень тетрагональности кристаллической решетки не изменяется, размер блоков когерентного рассеяния уменьшается.

Методом электронной микроскопии показано, что зеренная структура покрытия в слое на основе системы Zr-Y-O является столбчатой. Продольный размер зерен фазы ZrO₂ совпадает с осью роста покрытия и определяется толщиной слоя, а поперечный размер зерна в слое у границы слоев в среднем не превышает ~ 80 нм. На рисунке 2 представлено электронно-микроскопическое изображение столбчатой структуры покрытия на основе ZrO₂.

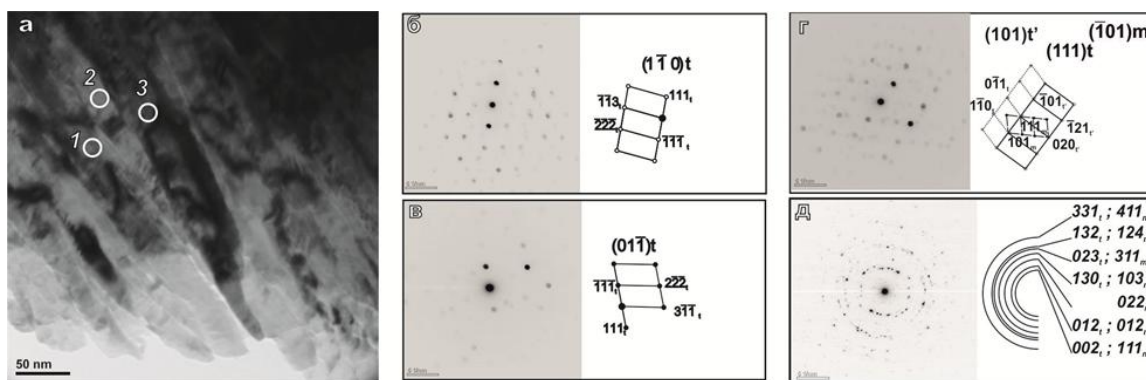


Рис. 2 – Электронно-микроскопическое изображение многослойных покрытий на основе Zr-Y-O в исходном состоянии; а – светлопольное изображение поперечного сечения; б – микродифракционная картина и схема ее индирования участка 1; в – микродифракционная картина и схема индирования участка 2; г – микродифракционная картина и схема индирования участка 3; г – кольцевая микродифракция и схема ее индирования.

Здесь же приведено светлопольное изображение участка фольги и микродифракционная картина покрытия на основе Zr-Y-O с участков 1, 2, 3 (обозначены кружками на рисунке 2) в исходном состоянии. Видно, что на участке 1 присутствует фаза β -ZrO₂ с параметрами кристаллической решетки $a = 5,12 \text{ \AA}$ и $c = 5,25 \text{ \AA}$, на участке 2 та же фаза, но в отражающем положении находится другая плоскость, на участке 3 обнаружены две тетрагональные фазы (t и

t' с меньшим параметром кристаллической решетки $a = 3,64 \text{ \AA}$, $b = 3,64 \text{ \AA}$, $c = 5,27 \text{ \AA}$) и моноклинная модификация ZrO_2 с параметрами кристаллической решетки $a = 5,31 \text{ \AA}$, $b = 5,21 \text{ \AA}$, $c = 5,15 \text{ \AA}$.

В светлопольном изображении (рис. 2, а) хорошо видны изгибные экстинкционные контуры в большом зерне (отмечено стрелками), что свидетельствует о наличии внутренних упругих напряжений в зернах покрытия. При нагреве образца в колонне микроскопа предположительно происходит мартенситный фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную и, под действием упругих напряжений, изгибные экстинкционные контуры видоизменяются. Это происходит потому, что объем кристаллической решетки моноклинной фазы на 4% больше, чем тетрагональной. Картина изгибных экстинкционных контуров вновь изменяется при охлаждении в колонне микроскопа, т.е. снова возникают внутренние упругие напряжения на новых межфазных границах между тетрагональной и моноклинной фазами.

Интересно отметить, что при температуре 900°C происходит измельчение размера зерна в покрытии, мартенситный фазовый переход сопровождается измельчением размера зерна в слое покрытия. Межзеренные границы при этом видоизменяются, общая протяженность их увеличивается, как показано на рис. 2, г, д, е, форма зерен меняется, в исходных столбчатых зернах возникают поперечные границы. Другими словами, идет процесс фрагментации зерен. В слое покрытия после охлаждения структура и форма зерен существенно не изменяется.

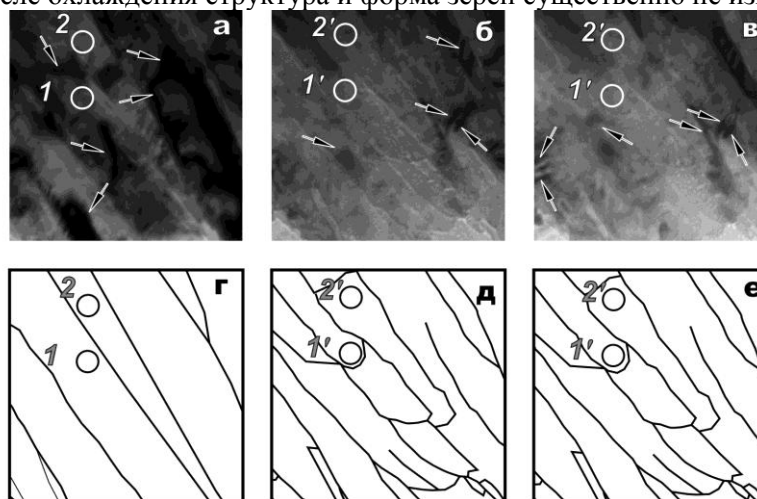


Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение и схемы зеренной структуры покрытия на основе $Zr-Y-O$: исходное состояние (а, г); при температуре 900°C (б, д); после охлаждения в колонне микроскопа (в, е).

Выводы

Таким образом, методом просвечивающей высокотемпературной электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что слои покрытия на основе $Zr-Y-O$ имеют в своем составе кристаллическую фазу ZrO_2 в двух модификациях тетрагональной и моноклинной в исходном состоянии. При нагреве до 900°C в составе слоя появляется фаза ZrO_2 в кубической модификации, межзеренные границы и, соответственно, форма зерен видоизменяются, общая протяженность границ увеличивается. В исходных столбчатых зернах образуются поперечные границы, т.е. происходит фрагментации зерен.

Список цитируемой литературы

1. *Sergeev V.P., Fedorischeva M.V., Neufeld B.V., Kalashnikov M.P.*, // Adv. Mat. Res., 2014. V. 880. P. 146-150.
2. *Калашников М. П., Федорищева М.В, Сергеев В.П.* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2012. Т. 9. № 4. С. 510-514.
3. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных систем: Справочник. Т. 3, кн. 1. М.:Машиностроение, 1999, 872 с.

ВЛИЯНИЕ ИНЕРЦИИ АТОМОВ НА РЕЗУЛЬТАТ САМОСБОРКИ 13-ТИ АТОМНОГО КЛАСТЕРА АРГОНА.

А.Ю. Гуфан, М.А. Гуфан, Ю.М. Гуфан, А.А. Новакович.
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» НИИ физики
Стачки 194, Ростов-на-Дону 344090
Yu.gufan@gmail.com

Приведены полученные авторами результаты симуляции самосборки 13-ти атомных кластеров *Ar* на основе ньютоновских уравнений движения, содержащих диссипативные слагаемые.

INFLUENCE OF INERTIA OF ATOMS ON THE RESULTS OF THE SELF-ASSEMBLY OF THE 13TH ATOMIC CLUSTER OF ARGON.

A.Yu. Gufan, M.A. Gufan, Yu.M. Gufan, A.A. Novakovich

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

The obtained results of simulation of self-assembly of 13 atomic clusters *Ar* on the basis of Newtonian equations of motion containing dissipative terms are presented.

До этого момента, при вычислении плотности вероятности (математического ожидания) распределения конформаций кластеров вдоль оси полной потенциальной энергии динамика атомов предполагалась чисто диссипативной. В реальности взаимодействующие атомы обладают массой (m). В уравнениях Ньютона масса – это коэффициент при старшей производной. Поэтому аналитический переход от результатов диссипативной самосборки к результатам самосборки, получаемым в рамках приближения молекулярной динамики, в которой пренебрегают затуханием, но учитывают инерцию атомов, не возможен. Более того, даже теория возмущений в задачах с малым коэффициентом при старшей производной приводит к экспоненциально быстро расходящимся с ростом малого параметра решениям [F1]. Такое положение даёт преимущество вероятностным методам решения задачи о плотности математического ожидания распределения разных конформаций кластеров фиксированного размера. При этом следует иметь в виду, что ответы на вопрос о влиянии учёта массы атомов на самосборку кластеров в случаях экспоненциальной и обратной степенной зависимости межатомных взаимодействий от расстояния между центрами атомов могут быть существенно разными. Дело в том, что в симулирующих расчётах и, тем более, в природе результаты самосборки наблюдаются через некоторое ограниченное время. Например, время пролёта сверхзвукового потока инертного газа, несущего металлические кластеры, через камеру масспектрометра. При экспоненциальной зависимости сил межатомного притяжения от расстояния между ядрами атомов, как это предполагается, например, в модели Морзе, самосборка может не завершиться. В этом случае вместо одного кластера образуется несколько более мелких, и соответственно изменится распределение плотностей вероятностей (математического ожидания) кластеров фиксированного размера. При общепринятых параметрах, определяющих силы межатомного взаимодействия, интервалы энергий, на которых распределены конформации кластеров, размер которых разнится в полтора–два раза не перекрываются. Поэтому, чтобы не затемнять картину распределения плотностей вероятности малых кластеров, синтезированных самосборкой, в приводимых ниже ответах исключены те старты программы самосборки, которые привели к кластерам других размеров. Соответственно были уменьшены размеры ансамблей кластеров, по которым рассчитывались вероятности распределения конформаций кластеров вдоль шкалы энергий.

Приведём полученные результаты симуляции самосборки 13-ти атомных кластеров *Ar* на основе ньютоновских уравнений движения, содержащих диссипативные слагаемые. «Скрытым параметрам теории», например, размеру области случайных начальных распределений атомов *Ar*, придадим те же значения, которые были приняты при симуляциях на основе чисто

диссипативных уравнений движения. Учтём, что число различных конформаций 13-ти атомных кластеров Ar имеет порядок величины 10^3 , а вычисление плотности математического ожидания достаточно провести с точностью (1-2)%. При этих условиях достаточно большим можно признать ансамбль, содержащий $(5 \cdot 10^4 - 10^5)$ кластеров. Как и при других вычислениях завершением самосборки отдельного кластера будем определять по эффекту остановки понижения полной энергии кластера при продолжении вычислений. Момент прекращения вычислений до завершения самосборки конкретного кластера определялось менее строго. При неразумно долгих вычислениях они останавливались, но если при этом оказывалось, что «большой» ансамбль содержит менее $5 \cdot 10^4$ кластеров, то поднималось исходное значение размера синтезируемого ансамбля и вычисление повторялось¹. Начальное ограничение на размер ансамбля 13-ти атомных кластеров $mens = 10^5$ атомов.

Система $(3N_{Cl}-6)$ уравнений динамики атомов были приняты в виде:

$$\gamma \left(\frac{M}{\gamma} * \ddot{\vec{r}}_{ik} + \dot{\vec{r}}_{ik} \right) = \frac{\partial E(\{\vec{r}_{ik}\})}{\partial \vec{r}_{ik}},$$

Зависящем от одного параметра $\frac{M}{\gamma}$, который принимал значения 0, 00; 0.02; 0,05; 0.1 и 0.2.

Результаты счёта приведены в виде 5-ти гистограмм и суммирующей таблицы.

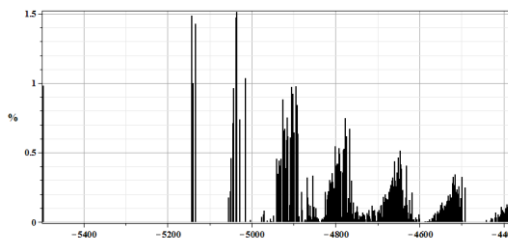


Рис.1. $\frac{M}{\gamma} = 0$; $mens = 10^5$; $N_{conf} = 993$.

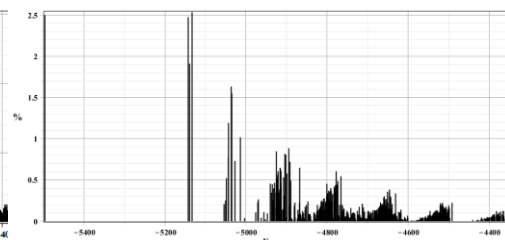


Рис.2. $\frac{M}{\gamma} = 0.02$; $mens = 66554$; $N_{conf} = 1111$.

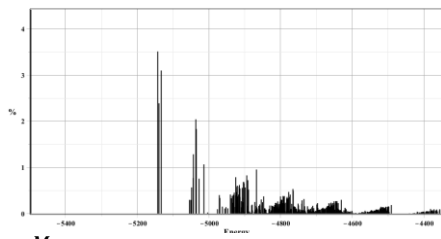


Рис.3. $\frac{M}{\gamma} = 0.05$; $mens = 60756$; $N_{conf} = 1092$.

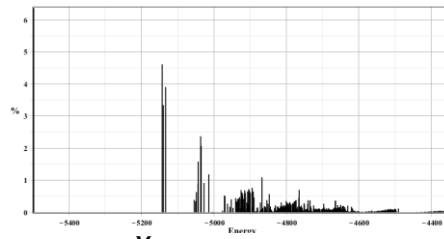
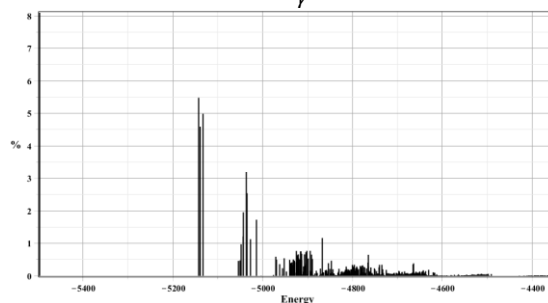


Рис.4. $\frac{M}{\gamma} = 0.1$; $mens = 56184$; $N_{conf} = 1027$.



1.

Рис.5. $\frac{M}{\gamma} = 0.2$; $mens = 51544$; $N_{conf} = 924$

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку исследований: гранты Госзадания РФ : №6386.2017/БЧ (№ БЧ0110-11/2017-42 ЮФУ) и БЧ0110-11/2017-36 ЮФУ).

1. Арнольд В.И. «Теория катастроф». М.: «Наука», 1990, 122 с.

¹ Приводимые ниже результаты, не потребовали такой модернизации вычислений.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

1. Vasundhara M. 75
2. Акманова Г.Р. 16,17
3. Алиханов Н.М.-Р. 110
4. Анашкина Н.Е. 30
5. Андреев Е.В. 21,25
6. Анчаров А.И. 5
7. Атлуханова Л.Б. 7
8. Афанасов М.И. 144,148
9. Ахкубеков А.А. 129
10. Ахкубекова С.Н. 129
11. Ашканов А.В. 163
12. Бажин И.В. 11,14
13. Баранов Н.В. 118
14. Белик А.А. 124
15. Белоцерковский М.А. 51,56
16. Беляев Е.Ю. 61
17. Биккулова А.В. 17
18. Биккулова Л.В. 16
19. Биккулова Н.Н. 16,17
20. Богатин А.С. 21,25
21. Богатина В.Н. 21,25
22. Божко И.А. 182
23. Буланова А.Л. 21,25
24. Бунин И.Ж. 30
25. Вальков В.В. 178
26. Верховская К.А. 34
27. Витязь П.А. 51,56
28. Габрельян Б.В. 38
29. Геращенко О.В. 43
30. Голенищев-Кутузов А.В. 49
31. Голенищев-Кутузов В.А. 47,49
32. Гончарова А.С. 121
33. Горбунов В.А. 16
34. Горелый В.А. 61
35. Горемычкин Е.А. 17
36. Грачев Г.Н. 5
37. Григорьева Т.Ф. 5,51,56
38. Грицай И.П. 67,71,160,163
39. Гудиева О.В. 91,129
40. Гутников С.И. 65
41. Гуфан А.Ю. 186
42. Гуфан М.А. 186
43. Гуфан Ю.М. 186
44. Далакова Н.В. 61,132
45. Джамалова Д.Б. 110
46. Дубинчук А.Д. 51,56
47. Ершов И.В. 67,71,160,163
48. Жданова Т.П. 67,71,160,163
49. Жорник В.И. 51,56
50. Жуковская Е.С. 65
51. Зайнуллин Р.Р. 47
52. Закирова Р.М. 174
53. Злотников А.О. 178
54. Илясов В.В. 67,71,160,163
55. Исхаков М.Э. 106
56. Калашников М.П. 182
57. Калимуллин Р.И. 49
58. Каллаев С.Н. 110
59. Касумов Ю.Н. 91,129
60. Китаев В.В. 99
61. Князев Ю.В. 75
62. Ковалева С.А. 51,56
63. Ковригина С.А. 21,25
64. Козлов Г.В. 7,78
65. Конева Н.А. 81
66. Коновалова Е.В. 81
67. Копорулина Е.В. 30
68. Короленко М.В. 144,148
69. Костенко М. Г. 86
70. Кривенко Т.В. 34
71. Кузьмин К.Л. 65
72. Кузьмин Ю.И. 75
73. Кулаков К.В. 124
74. Кумыков В.К. 132
75. Курбангулов А.Р. 17
76. Кучин А.Г. 75
77. Лаврентьев А.А. 38
78. Лайпанов М.З. 132
79. Ларионов Д.С. 148

80. Лещева О.А. 11
81. Лещева О.М. 14
82. Ломова Н.В. 95,174
83. Лукоянов А. В. 86
84. Лукоянов А.В. 75
85. Ляхов Н.З. 51
86. Магомедов Г.М. 78
87. Мазур А.С. 140
88. Макарова А.О. 99
89. Малышкина О.В. 102
90. Манукянц А.Р. 132
91. Мардасова И.В. 163
92. Мацнев М.Е. 124
93. Межуев Е.М. 144,148
94. Морозова Н.И. 144
95. Мурлиева Ж.Х. 106,110,114
96. Нигматуллина Г.Р. 16
97. Носачев И.О. 21,25
98. Новакович А.А. 186
99. Осмоловская О.М. 61
100. Осмоловский М.Г. 61
101. Палчаев Д.К. 106,110,114
102. Певцов Е.Ф. 99
103. Перевалова О.Б. 81
104. Петров В.Г. 95
105. Плещев В.Г. 118,121
106. Подлинов В.П. 167,171
107. Покатилов В.В. 99
108. Покатилов В.С. 99,124
109. Попова И.Г. 67,71,160
110. Похолок К.В. 152,156
111. Пруцакова Н.В. 67,71,160,163
112. Рабаданов М.Х. 106
113. Ремпель А. А. 86
114. Ризванова П.Г. 78
115. Розова М.Г. 152,156
116. Русаков В.С. 124
117. Рязанцева М.В. 30
118. Савельев В.В. 34
119. Садыков С.А. 110
120. Самусев А.Л. 30
121. Сарычев В.А. 99
122. Селезнева Н.В. 118,121
123. Семенников А.В. 49
124. Сергеев В.П. 182
125. Сигов А.С. 99,124
126. Синицин А.М. 47
127. Созаев В.А. 129,132
128. Сухорукова О.С. 136
129. Тарасенко А.С. 136
130. Тарасенко С.В. 136
131. Тарасенко Т.Н. 140
132. Тябликов О.А. 152,156
133. Уланов В.А. 47
134. Фабричный П.Б. 144,148
135. Федорищева М.В. 182
136. Филимонов Д.С. 152,156
137. Флягин В.С. 118,121
138. Хижун О.Ю. 38
139. Холодова О.М. 67,71,160,163
140. Хуболов Б.М. 132,167,171
141. Чантурия В.А. 30
142. Чантурия Е.Л. 30
143. Чаусов Ф.Ф. 95,174
144. Чумакова С.П. 34
145. Шавров В.Г. 136
146. Шапиев Г.Ш. 110
147. Шарф С. В. 86
148. Шишков Г.С. 102
149. Шустин М.С. 178

СОДЕРЖАНИЕ

НАЗВАНИЕ, АВТОРЫ	СТР.
ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО КАРБИДА ГАФНИЯ МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ МЕХАНОКОМПОЗИТА ГАФНИЙ/УГЛЕРОД ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ФОТОНОВ <u>А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, Г.Н. Грачев</u>	5
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОДИФИКАЦИЮ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ <u>Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов</u>	7
МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА <u>О.А.Лещева, И.В.Бажин</u>	11
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ <u>О.М. Лещева, И.В. Бажин</u>	14
ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В МОНОКРИСТАЛЛАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНИДА МЕДИ <u>Н.Н. Биккулова, В.А. Горбунов, Г.Р. Акманова, Л.В. Биккулова, Г.Р. Нигматуллина</u>	16
ДИНАМИКА РЕШЕТКИ СУЛЬФИДА МЕДИ <u>Н.Н. Биккулова, Е.А.Горемычкин, Г.Р.Акманова, А.Р. Курбангулов, А.В. Биккулова</u>	17
РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ДАЮЩАЯ ОТРИЦАТЕЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ <u>А.С.Богатин, А.Л.Буланова, Е.В.Андреев, С.А.Ковригина, В.Н.Богатина, И.О.Носачев</u>	21
ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МНИМОЙ ЧАСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ КАК ИНДИКАТОР СИЛЬНОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА <u>А.С.Богатин, А.Л.Буланова, Е.В.Андреев, С.А.Ковригина, В.Н.Богатина, И.О.Носачев</u>	25
СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВДИАЛИТА В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ И КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ <u>В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Е.Л. Чантурия, А.Л. Самусев, Е.В. Копорулина, Н.Е. Анашкина</u>	30
ФОТОРЕФРАКТИВНЫЙ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ТРУБКИ <u>К.А. Верховская, С.П.Чумакова, В.В. Савельев, Т.В.Кривенко</u>	34
РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Cu_2Fe_{0.5}Zn_{0.5}SnS_4$ В УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕЩЕНИЕМ АТОМОВ Cu, Fe, Zn <u>Б.В. Габрельян, А.А. Лаврентьев, О.Ю. Хижун</u>	38

<p>ВЫСШИЕ ГАРМОНИКИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$</p> <p><u>О.В. Геращенко</u></p>	43
<p>ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ СЕРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЕНИТА</p> <p><u>В.А. Голенищев-Кутузов, А.М. Синицин, Р.Р. Зайнуллин, В.А. Уланов</u></p>	47
<p>ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ, ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ, МАГНИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛАБОДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАН- СТРОНЦИЕВЫХ МАНГАНИТАХ</p> <p><u>А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.В. Семенников</u></p>	49
<p>ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН / КАРБИД БОРА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ СПЛАВЛЕНИИ</p> <p><u>С.А. Ковалева, В.И. Жорник, Т.Ф. Григорьева, М.А. Белоцерковский, П.А. Витязь, А.Д. Дубинчук, Н.З. Ляхов</u></p>	51
<p>МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НАНОСТРУКТУРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ $\text{V}_4\text{C}/\text{W}$ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ</p> <p><u>С. А. Ковалева, В. И. Жорник, Т. Ф. Григорьева, М. А. Белоцерковский, П. А. Витязь, А. Д. Дубинчук</u></p>	56
<p>АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ АНСАМБЛЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ CrO_2 В УСЛОВИЯХ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ</p> <p><u>Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, В.А. Горелый, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский</u></p>	61
<p>ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ</p> <p><u>Е.С. Жуковская, К.Л. Кузьмин, С.И. Гутников</u></p>	65
<p>ОРБИТАЛЬНЫЙ МАГНЕТИЗМ ГРАФЕНА В СИСТЕМЕ $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$</p> <p><u>В.В. Илясов, О.М. Холодова, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова, Т.П. Жданова, И.П. Грицай</u></p>	67
<p>ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$</p> <p><u>В.В. Илясов, О.М. Холодова, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова, Т.П. Жданова, И.П. Грицай</u></p>	71
<p>ХАРАКТЕР МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ СОЕДИНЕНИЯ ErNi_5 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ НИКЕЛЯ АТОМАМИ МЕДИ ИЛИ КОБАЛЬТА</p> <p><u>Ю.В. Князев, А.В. Лукоянов, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, М. Vasundhara</u></p>	75
<p>ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ РЕАЛИЗАЦИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОПОЛНИТЕЛЯ ОТ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НАНОКОМПОЗИТОВ</p> <p><u>П.Г. Ризванова, Г.М. Магомедов, Г.В. Козлов</u></p>	78

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В СПЛАВАХ Cu-Al И Ti-6Al-4V	81
О.Б.Перевалова, Е.В.Коновалова, Н.А.Конева	
НОВАЯ СВЕРХСТРУКТУРА $M_{(2+\Delta 1)}X_{(2+\Delta 2)}$ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МОНООКСИДА ТИТАНА	86
М. Г. Костенко, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, А. А. Ремпель	
ИОННО-ДРЕЙФОВАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ УСИЛЕНИЯ МКП	91
Ю.Н. Касумов, О.В.Гудиева	
НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫЙ СПИНОВЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ $M\leftarrow OH_2$ В ИЗОСТРУКТУРНЫХ НИТРИЛО-трис-МЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$ ($M^{II} = Cr-Zn$)	95
Н.В. Ломова, Ф.Ф. Чаусов, В.Г. Петров	
ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{65}Cr_{20}V_{15}$ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	99
В.С. Покатилов, А.О Макарова, А.С. Сигов, В.В. Покатилов, Е.Ф. Певцов, В.В. Китаев, В.А. Сарычев	
ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ В ВЕЩЕСТВЕ	102
О.В. Малышкина, Г.С. Шишков	
ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ti_{67}Al_{33}$	106
Ж.Х.Мурлиева, Д.К.Палчаев, М.Э.Исхаков, М.Х.Рабданов	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ $BiFeO_3$	110
Ж.Х.Мурлиева, Д.К.Палчаев, Г.Ш.Шапиев, Н.М.-Р.Алиханов, С.А.Садыков, С.Н.Каллаев, Д.Б.Джамалова	
СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕМ И ПАРАМЕТРОМ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИМ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМА	114
Д. К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева	
МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ $CrMo_2Se_4$	118
В.Г.Плещев, Н.В.Селезнева, В.С.Флягин, Н.В.Баранов	
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА	121
В.Г.Плещев, Н.В.Селезнева, В.С.Флягин, А.С.Гончарова	
ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $BiFe_{0.90}Mn_{0.10}O_3$ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	124
В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, А.А. Белик, К.В. Кулаков, М.Е. Мацнев	

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ РАЗРЫХЛЕННЫХ НАНОПЛЕНОК И НАНОЧАСТИЦ	129
А.А.Ахкубеков, С.Н.Ахкубекова, О.В.Гудиева, Ю.Н.Касумов, В.А. Созаев	
ДИФФУЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ	132
Н.В. Далакова, В.К. Кумыков, М.З. Лайпанов, А.Р. Манукянц, В.А. Созаев, Б.М. Хуболов	
НЕЗЕРКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ КВАЗИПЛОСКОЙ ВОЛНОЙ ОГРАНИЧЕННОГО ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА С АСИММЕТРИЧНЫМ ПОЛЯРИТОННЫМ СПЕКТРОМ	136
А.С. Тарасенко, С.В.Тарасенко, О.С.Сухорукова, В.Г.Шавров	
МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $GdBaCo_2O_{5.53}$ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ И ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ	140
Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур	
ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРЯДКОМПЕНСАЦИИ ПРИМЕСНЫХ КАТИОНОВ Cr^{3+} НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АНАТАЗА В РЕАКЦИИ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ РАСТВОРОВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО	144
М.В. Короленко, П.Б. Фабричный, М.И. Афанасов, Е.М. Межуев, Н.И. Морозова	
СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ^{57}Fe И ^{119}Sn В ЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФЕРРИТАХ ИТТРИЯ $Y_{1-x}Ca_xFe_{0.997}Sn_{0.003}O_3$ ($x=0; 0.003; 0.1$)	148
Е.М. Межуев, М.И. Афанасов, М.В. Короленко, Д.С. Ларионов, П.Б. Фабричный	
КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НОВЫХ Mg/Si- ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ СТРОНЦИЯ	152
Д.С. Филимонов, К.В.Похолок, М.Г.Розова, О.А. Тябликов	
НОВЫЕ Р- СОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕРРИТЫ СТРОНЦИЯ	156
Д.С. Филимонов, К.В.Похолок, М.Г.Розова, О.А. Тябликов	
АТОМНАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ $MnF_2/SLG/MnO(111)$	160
О.М. Холодова, В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова, Т.П. Жданова, И.П. Грицай	
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АМОΡФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК	163
О.М. Холодова, В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.В. Мардасова, Н.В. Пруцакова, Т.П. Жданова, И.П. Грицай, А.В. Ашканов	
ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОΡФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ	167
Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНZE ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ	171
Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов	

ЛИГАНДНО-ИЗБЫТОЧНЫЙ КОМПЛЕКС ИТТРИЯ С ПРОМИСКУИТЕТНЫМ ЛИГАНДОМ КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ИТТРИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОСТОЙКИХ СПЛАВОВ Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, Р.М. Закирова	174
РОЛЬ НЕКОЛЛИНЕАРНОГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В ПРОБЛЕМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ФАЗ И МАЙОРАНОВСКИХ МОД ФЕРМИОННОГО АНСАМБЛЯ НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ В.В. Вальков, А.О. Злотников, М.С. Шустин	178
ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СЛОЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O В МНОГОСЛОЙНОМ ПОКРЫТИИ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O / Si Al-N ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В РЕЖИМЕ «IN-SITU» М.В. Федорищева, М.П. Калашников, И.А. Божко, В.П. Сергеев	182
ВЛИЯНИЕ ИНЕРЦИИ АТОМОВ НА РЕЗУЛЬТАТ САМОСБОРКИ 13-ТИ АТОМНОГО КЛАСТЕРА АРГОНА. А.Ю. Гуфан, М.А. Гуфан, Ю.М. Гуфан, А.А. Новакович.	186
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	188
СОДЕРЖАНИЕ	190

Научное издание

ТРУДЫ

21 МЕЖДУНАРОДНОГО МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО СИМПОЗИУМА

«ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И СВОЙСТВА ОКСИДОВ»

**ОДРО-21, г. Ростов-на-Дону – Москва - пос. Шепси
4-9 сентября 2018г.**

ВЫПУСК 21. ТОМ 1

*Научный редактор доктор физ-мат наук, профессор Гуфан Ю.М.
Техническое редактирование Пинигина К.С.*

Сдано в набор 22.08.18.

Печать офсетная, гарнитура Times New Roman. Усл. Печ.л. 18

Формат 60x90/8. Тираж 500 экз. Заказ №801/01

Отпечатано в типографии

ООО «Фонд науки и образования»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая,111

тел. 8-918-570-30-30

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

1. Vasundhara M. 75
2. Акманова Г.Р. 16,17
3. Алиханов Н.М.-Р. 110
4. Анашкина Н.Е. 30
5. Андреев Е.В. 21,25
6. Анчаров А.И. 5
7. Атлуханова Л.Б. 7
8. Афанасов М.И. 144,148
9. Ахкубеков А.А. 129
10. Ахкубекова С.Н. 129
11. Ашканов А.В. 163
12. Бажин И.В. 11,14
13. Баранов Н.В. 118
14. Белик А.А. 124
15. Белоцерковский М.А. 51,56
16. Беляев Е.Ю. 61
17. Биккулова А.В. 17
18. Биккулова Л.В. 16
19. Биккулова Н.Н. 16,17
20. Богатин А.С. 21,25
21. Богатина В.Н. 21,25
22. Божко И.А. 182
23. Буланова А.Л. 21,25
24. Бунин И.Ж. 30
25. Вальков В.В. 178
26. Верховская К.А. 34
27. Витязь П.А. 51,56
28. Габрельян Б.В. 38
29. Геращенко О.В. 43
30. Голенищев-Кутузов А.В. 49
31. Голенищев-Кутузов В.А. 47,49
32. Гончарова А.С. 121
33. Горбунов В.А. 16
34. Горелый В.А. 61
35. Горемычкин Е.А. 17
36. Грачев Г.Н. 5
37. Григорьева Т.Ф. 5,51,56
38. Грицай И.П. 67,71,160,163
39. Гудиева О.В. 91,129
40. Гутников С.И. 65
41. Гуфан А.Ю. 186
42. Гуфан М.А. 186
43. Гуфан Ю.М. 186
44. Далакова Н.В. 61,132
45. Джамалова Д.Б. 110
46. Дубинчук А.Д. 51,56
47. Ершов И.В. 67,71,160,163
48. Жданова Т.П. 67,71,160,163
49. Жорник В.И. 51,56
50. Жуковская Е.С. 65
51. Зайнуллин Р.Р. 47
52. Закирова Р.М. 174
53. Злотников А.О. 178
54. Илясов В.В. 67,71,160,163
55. Исхаков М.Э. 106
56. Калашников М.П. 182
57. Калимуллин Р.И. 49
58. Каллаев С.Н. 110
59. Касумов Ю.Н. 91,129
60. Китаев В.В. 99
61. Князев Ю.В. 75
62. Ковалева С.А. 51,56
63. Ковригина С.А. 21,25
64. Козлов Г.В. 7,78
65. Конева Н.А. 81
66. Коновалова Е.В. 81
67. Копорулина Е.В. 30
68. Короленко М.В. 144,148
69. Костенко М. Г. 86
70. Кривенко Т.В. 34
71. Кузьмин К.Л. 65
72. Кузьмин Ю.И. 75
73. Кулаков К.В. 124
74. Кумыков В.К. 132
75. Курбангулов А.Р. 17
76. Кучин А.Г. 75
77. Лаврентьев А.А. 38
78. Лайпанов М.З. 132
79. Ларионов Д.С. 148

80. Лещева О.А. 11
81. Лещева О.М. 14
82. Ломова Н.В. 95,174
83. Лукоянов А. В. 86
84. Лукоянов А.В. 75
85. Ляхов Н.З. 51
86. Магомедов Г.М. 78
87. Мазур А.С. 140
88. Макарова А.О. 99
89. Малышкина О.В. 102
90. Манукянц А.Р. 132
91. Мардасова И.В. 163
92. Мацнев М.Е. 124
93. Межуев Е.М. 144,148
94. Морозова Н.И. 144
95. Мурлиева Ж.Х. 106,110,114
96. Нигматуллина Г.Р. 16
97. Носачев И.О. 21,25
98. Новакович А.А. 186
99. Осмоловская О.М. 61
100. Осмоловский М.Г. 61
101. Палчаев Д.К. 106,110,114
102. Певцов Е.Ф. 99
103. Перевалова О.Б. 81
104. Петров В.Г. 95
105. Плещев В.Г. 118,121
106. Подлинов В.П. 167,171
107. Покатилов В.В. 99
108. Покатилов В.С. 99,124
109. Попова И.Г. 67,71,160
110. Похолок К.В. 152,156
111. Пруцакова Н.В. 67,71,160,163
112. Рабаданов М.Х. 106
113. Ремпель А. А. 86
114. Ризванова П.Г. 78
115. Розова М.Г. 152,156
116. Русаков В.С. 124
117. Рязанцева М.В. 30
118. Савельев В.В. 34
119. Садыков С.А. 110
120. Самусев А.Л. 30
121. Сарычев В.А. 99
122. Селезнева Н.В. 118,121
123. Семенников А.В. 49
124. Сергеев В.П. 182
125. Сигов А.С. 99,124
126. Синицин А.М. 47
127. Созаев В.А. 129,132
128. Сухорукова О.С. 136
129. Тарасенко А.С. 136
130. Тарасенко С.В. 136
131. Тарасенко Т.Н. 140
132. Тябликов О.А. 152,156
133. Уланов В.А. 47
134. Фабричный П.Б. 144,148
135. Федорищева М.В. 182
136. Филимонов Д.С. 152,156
137. Флягин В.С. 118,121
138. Хижун О.Ю. 38
139. Холодова О.М. 67,71,160,163
140. Хуболов Б.М. 132,167,171
141. Чантурия В.А. 30
142. Чантурия Е.Л. 30
143. Чаусов Ф.Ф. 95,174
144. Чумакова С.П. 34
145. Шавров В.Г. 136
146. Шапиев Г.Ш. 110
147. Шарф С. В. 86
148. Шишков Г.С. 102
149. Шустин М.С. 178

СОДЕРЖАНИЕ

НАЗВАНИЕ, АВТОРЫ	СТР.
ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО КАРБИДА ГАФНИЯ МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ МЕХАНОКОМПОЗИТА ГАФНИЙ/УГЛЕРОД ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ФОТОНОВ А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, Г.Н. Грачев	5
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОДИФИКАЦИЮ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов	7
МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА О.А. Лещева, И.В. Бажин	11
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ О.М. Лещева, И.В. Бажин	14
ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В МОНОКРИСТАЛЛАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНИДА МЕДИ Н.Н. Биккулова, В.А. Горбунов, Г.Р. Акманова, Л.В. Биккулова, Г.Р. Нигматуллина	16
ДИНАМИКА РЕШЕТКИ СУЛЬФИДА МЕДИ Н.Н. Биккулова, Е.А. Горемычкин, Г.Р. Акманова, А.Р. Курбангулов, А.В. Биккулова	17
РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ДАЮЩАЯ ОТРИЦАТЕЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ А.С. Богатин, А.Л. Буланова, Е.В. Андреев, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, И.О. Носачев	21
ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МНИМОЙ ЧАСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ КАК ИНДИКАТОР СИЛЬНОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА А.С. Богатин, А.Л. Буланова, Е.В. Андреев, С.А. Ковригина, В.Н. Богатина, И.О. Носачев	25
СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВДИАЛИТА В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ И КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Е.Л. Чантурия, А.Л. Самусев, Е.В. Копорулина, Н.Е. Анашкина	30
ФОТОРЕФРАКТИВНЫЙ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ТРУБКИ К.А. Верховская, С.П. Чумакова, В.В. Савельев, Т.В. Кривенко	34
РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Cu_2Fe_{0.5}Zn_{0.5}SnS_4$ В УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕЩЕНИЕМ АТОМОВ Cu, Fe, Zn Б.В. Габрельян, А.А. Лаврентьев, О.Ю. Хижун	38

<p>ВЫСШИЕ ГАРМОНИКИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$</p> <p>О.В. Герашенко</p>	43
<p>ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ СЕРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЕНИТА</p> <p>В.А. Голенищев-Кутузов, А.М. Синицин, Р.Р. Зайнуллин, В.А. Уланов</p>	47
<p>ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ, ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ, МАГНИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛАБОДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАН- СТРОНЦИЕВЫХ МАНГАНИТАХ</p> <p>А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.В. Семенников</p>	49
<p>ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН / КАРБИД БОРА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ СПЛАВЛЕНИИ</p> <p>С.А. Ковалева, В.И. Жорник, Т.Ф. Григорьева, М.А. Белоцерковский, П.А. Витязь, А.Д. Дубинчук, Н.З. Ляхов</p>	51
<p>МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НАНОСТРУКТУРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ $\text{B}_2\text{C/W}$ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ</p> <p>С. А. Ковалева, В. И. Жорник, Т. Ф. Григорьева, М. А. Белоцерковский, П. А. Витязь, А. Д. Дубинчук</p>	56
<p>АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ АНСАМБЛЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ CrO_2 В УСЛОВИЯХ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ</p> <p>Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, В.А. Горелый, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский</p>	61
<p>ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ</p> <p>Е.С. Жуковская, К.Л. Кузьмин, С.И. Гутников</p>	65
<p>ОРБИТАЛЬНЫЙ МАГНЕТИЗМ ГРАФЕНА В СИСТЕМЕ $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$</p> <p>В.В. Илясов, О.М. Холодова, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова, Т.П. Жданова, И.П. Грицай</p>	67
<p>ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ $\text{MnF}_2/\text{SLG}/\text{MnO}(111)$</p> <p>В.В. Илясов, О.М. Холодова, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова, Т.П. Жданова, И.П. Грицай</p>	71
<p>ХАРАКТЕР МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ СОЕДИНЕНИЯ ErNi_5 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ НИКЕЛЯ АТОМАМИ МЕДИ ИЛИ КОБАЛЬТА</p> <p>Ю.В. Князев, А.В. Лукоянов, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, М. Vasundhara</p>	75
<p>ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ РЕАЛИЗАЦИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОПОЛНИТЕЛЯ ОТ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НАНОКОМПОЗИТОВ</p> <p>П.Г. Ризванова, Г.М. Магомедов, Г.В. Козлов</p>	78

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В СПЛАВАХ Cu-Al И Ti-6Al-4V	81
О.Б.Перевалова, Е.В.Коновалова, Н.А.Конева	
НОВАЯ СВЕРХСТРУКТУРА $M_{(2+\Delta 1)}X_{(2+\Delta 2)}$ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МОНООКСИДА ТИТАНА	86
М. Г. Костенко, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, А. А. Ремпель	
ИОННО-ДРЕЙФОВАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ УСИЛЕНИЯ МКП	91
Ю.Н. Касумов, О.В.Гудиева	
НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫЙ СПИНОВЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ $M \leftarrow OH_2$ В ИЗОСТРУКТУРНЫХ НИТРИЛО- <i>трис</i> -МЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ $[M^{II}(H_2O)_3 \mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$ ($M^{II} = Cr-Zn$)	95
Н.В. Ломова, Ф.Ф. Чаусов, В.Г. Петров	
ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{65}Cr_{20}B_{15}$ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	99
В.С. Показилов, А.О Макарова, А.С. Сигов, В.В. Показилов, Е.Ф. Певцов, В.В. Китаев, В.А. Сарычев	
ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ В ВЕЩЕСТВЕ	102
О.В. Малышкина, Г.С. Шишков	
ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ti_{67}Al_{33}$	106
Ж.Х.Мурлиева, Д.К.Палчаев, М.Э.Исхаков, М.Х.Рабданов	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ $BiFeO_3$	110
Ж.Х.Мурлиева, Д.К.Палчаев, Г.Ш.Шапиев, Н.М.-Р.Алиханов, С.А.Садыков, С.Н.Каллаев, Д.Б.Джамалова	
СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕМ И ПАРАМЕТРОМ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИМ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМА	114
Д. К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева	
МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ $CrMo_2Se_4$	118
В.Г.Плещев, Н.В.Селезнева, В.С.Флягин, Н.В.Баранов	
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА	121
В.Г.Плещев, Н.В.Селезнева, В.С.Флягин, А.С.Гончарова	
ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $BiFe_{0.90}Mn_{0.10}O_3$ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	124
В.С. Русаков, В.С. Показилов, А.С. Сигов, А.А. Белик, К.В. Кулаков, М.Е. Мацнев	

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ РАЗРЫХЛЕННЫХ НАНОПЛЕНOK И НАНОЧАСТИЦ	129
<u>А.А.Ахкубеков, С.Н.Ахкубекова, О.В.Гудиева, Ю.Н.Касумов, В.А. Созаев</u>	
ДИФФУЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ	132
<u>Н.В. Далакова, В.К. Кумыков, М.З. Лайпанов, А.Р. Манукянц,</u> <u>В.А. Созаев, Б.М. Хуболов</u>	
НЕЗЕРКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ КВАЗИПЛОСКОЙ ВОЛНОЙ ОГРАНИЧЕННОГО ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА С АСИММЕТРИЧНЫМ ПОЛЯРИТОННЫМ СПЕКТРОМ	136
<u>А.С. Тарасенко, С.В.Тарасенко, О.С.Сухорукова, В.Г.Шавров</u>	
МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $GdBaCo_2O_{5.53}$ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ И ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ	140
<u>Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур</u>	
ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРЯДКОМПЕНСАЦИИ ПРИМЕСНЫХ КАТИОНОВ Cr^{3+} НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АНАТАЗА В РЕАКЦИИ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ РАСТВОРОВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО	144
<u>М.В. Короленко, П.Б. Фабричный, М.И. Афанасов, Е.М. Межуев,</u> <u>Н.И. Морозова</u>	
СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ^{57}Fe И ^{119}Sn В ЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФЕРРИТАХ ИТТРИЯ $Y_{1-x}Ca_xFe_{0.997}Sn_{0.003}O_3$ ($x=0; 0.003; 0.1$)	148
<u>Е.М. Межуев, М.И. Афанасов, М.В. Короленко,</u> <u>Д.С. Ларионов, П.Б. Фабричный</u>	
КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НОВЫХ Mg/Si- ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ СТРОНЦИЯ	152
<u>Д.С. Филимонов, К.В.Похолок, М.Г.Розова, О.А. Тябликов</u>	
НОВЫЕ P- СОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕРРИТЫ СТРОНЦИЯ	156
<u>Д.С. Филимонов, К.В.Похолок, М.Г.Розова, О.А. Тябликов</u>	
АТОМНАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ $MnF_2/SLG/MnO(111)$	160
<u>О.М. Холодова, В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.Г. Попова, Н.В. Пруцакова,</u> <u>Т.П. Жданова, И.П. Грицай</u>	
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНOK	163
<u>О.М. Холодова, В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.В. Мардасова, Н.В. Пруцакова,</u> <u>Т.П. Жданова, И.П. Грицай, А.В. Ашканов</u>	
ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНOK ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ	167
<u>Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов</u>	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНZE ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ	171
<u>Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов</u>	

ЛИГАНДНО-ИЗБЫТОЧНЫЙ КОМПЛЕКС ИТТРИЯ С ПРОМИСКУИТЕТНЫМ ЛИГАНДОМ КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ИТТРИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРСТОЙКИХ СПЛАВОВ <u>Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, Р.М. Закирова</u>	174
РОЛЬ НЕКОЛЛИНЕАРНОГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В ПРОБЛЕМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ФАЗ И МАЙОРАНОВСКИХ МОД ФЕРМИОННОГО АНСАМБЛЯ НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ <u>В.В. Вальков, А.О. Злотников, М.С. Шустин</u>	178
ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СЛОЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O В МНОГОСЛОЙНОМ ПОКРЫТИИ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O / Si Al-N ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В РЕЖИМЕ «IN-SITU» <u>М.В. Федорищева, М.П. Калашников, И.А. Божко, В.П. Сергеев</u>	182
ВЛИЯНИЕ ИНЕРЦИИ АТОМОВ НА РЕЗУЛЬТАТ САМОСБОРКИ 13-ТИ АТОМНОГО КЛАСТЕРА АРГОНА. <u>А.Ю. Гуфан, М.А. Гуфан, Ю.М. Гуфан, А.А. Новакович.</u>	186
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	188
СОДЕРЖАНИЕ	190