

# СОДЕРЖАНИЕ

Номер 11, 2021

**II Международная конференция “Физика конденсированных состояний”,  
посвященная 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна (1931–2008)  
(Россия, ИФТТ РАН, Черноголовка, 31 мая–4 июня 2021 г.)**

Поверхность и структура аморфных сплавов после барической обработки <i>Е. Ю. Постнова, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин</i>	5
Девитрификация гетерогенных металлических стекол <i>Г. Е. Абросимова</i>	11
Исследование формирования и свойств нанокompозитных материалов In–CuPcF <sub>4</sub> в режиме миллисекундной записи фотоэлектронных спектров <i>В. Ю. Аристов, О. В. Молодцова, И. М. Аристова, С. В. Бабенков, Д. В. Поторочин, С. Л. Молодцов</i>	18
Бернштейновские моды в двумерных электронных системах <i>А. А. Капустин, С. И. Дорожкин, И. В. Кукушкин</i>	23
Структурные превращения и валентные состояния Fe в замещенном феррите стронция Sr <sub>2</sub> LaFe <sub>3</sub> O <sub>9–δ</sub> <i>В. Д. Седых, О. Г. Рыбченко, Н. В. Барковский, А. И. Иванов, В. И. Кулаков</i>	28
Роль высоковалентных форм Fe(IV), Cu(III) и V(V) в процессах фазообразования сложных оксидов <i>Н. В. Барковский</i>	34
Фазовые превращения и механические свойства двухкомпонентных титановых сплавов после термообработки в двухфазной области (α + интерметаллид) и кручения под высоким давлением <i>А. С. Горнакова, Б. Б. Страумал, Ю. И. Головин, Н. С. Афоникова, Т. С. Пирожкова, А. И. Тюрин</i>	45
Кинетика перемагничивания гетероструктур сверхпроводник–ферромагнетик в продольных и перпендикулярном магнитных полях <i>Л. С. Успенская</i>	51
АСМ-визуализация сегнетоэластических и сегнетоэлектрических доменов в кристаллах 2-метилбензимидазола C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> <i>Е. В. Балашова, Б. Б. Кричевцов, Т. С. Кункель, А. В. Анкудинов</i>	58
Квантовая емкость полевого транзистора с двумя затворами <i>И. Б. Федоров, С. И. Дорожкин, А. А. Капустин</i>	62
Влияние термообработки на физические свойства и морфологию полых субмикронных частиц SiO <sub>2</sub> <i>В. М. Масалов, Н. С. Сухина, И. И. Ходос, И. И. Зверькова, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко</i>	68
Новые элементы терагерцовой оптики на основе искусственного опала <i>В. Э. Улитко, А. К. Зотов, В. М. Масалов, Г. А. Емельченко, Г. М. Катыба, В. Н. Курлов, К. И. Зайцев</i>	75
Влияние прослойки Pt на динамику доменов в ультратонких слоях Co с перпендикулярной анизотропией <i>И. В. Шашков, Ю. П. Кабанов, В. С. Горнаков</i>	80
Влияние шероховатости подложки на точность измерения методом вторичной ионной масс-спектрометрии распределения примеси по глубине <i>А. С. Гынгазов, А. П. Суржиков, С. А. Гынгазов</i>	86
Эпитаксиальный рост полуполярных пленок (103)ZnO на M-плоскости сапфира <i>А. Э. Муслимов, А. М. Исмаилов, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский</i>	90
Поведение частиц полианилина в вакууме на монокристаллических подложках кремния и сапфира <i>В. П. Власов, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский</i>	96

Исследование изменения вязкости постсинаптической мембраны при изменении ее состава методом молекулярной динамики <i>В. И. Тимофеев</i>	101
Влияние облучения электронным лучом на катодолюминесценцию массива наностержней ZnO <i>Е. Б. Якимов, Е. Е. Якимов, А. Н. Редькин</i>	104
Компьютерное моделирование процесса распространения трещин в пористом хрупком материале <i>С. В. Воронин, В. С. Данилушкин, В. И. Трезуб, С. В. Коновалов</i>	108

---

---

# Contents

No. 11, 2021

**II International Conference “Condensed Matter Physics”,  
Dedicated to the 90th Anniversary of His Birth Academician Yu. A. Osipyan (1931–2008)  
(Russia, IFTT RAS, Chernogolovka, May 31–June 4, 2021)**

Surface and Structure of Amorphous Alloys after Baric Treatment <i>E. Yu. Postnova, G. E. Abrosimova, and A. S. Aronin</i>	5
Devitrification of Heterogeneous Metallic Glasses <i>G. E. Abrosimova</i>	11
Study of Formation and Properties of In–CuPcF <sub>4</sub> Nanocomposite Materials in the Mode of Millisecond Recording of Photoelectronic Spectra <i>V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, I. M. Aristova, S. V. Babenkov D. V. Potorochin, and C. L. Molodtsov</i>	18
Bernstein Modes in Two-Dimensional Electron Systems <i>A. A. Kapustin, S. I. Dorozhkin, and I. V. Kukushkin</i>	23
Structural Transformations and Fe Valence States in Substituted Strontium Ferrite Sr <sub>2</sub> LaFe <sub>3</sub> O <sub>9–δ</sub> <i>V. D. Sedykh, O. G. Rybchenko, N. V. Barkovskii, A. I. Ivanov, and V. I. Kulakov</i>	28
Role of High-Valence Fe(IV), Cu(III) and Bi(V) Forms in the Processes of Phase Formation of Complex Oxides <i>N. V. Barkovskii</i>	34
Phase Transformations and Mechanical Properties of Two-Component Titanium Alloys after Heat Treatment in the Two-Phase Region ( $\alpha$ + Intermetallic Compound) and High-Pressure Torsion <i>A. S. Gornakova, B. B. Straumal, Yu. I. Golovin, N. S. Afonikova, T. S. Pirozhkova, and A. I. Tyurin</i>	45
Kinetics of Magnetization Reversal in Superconductor–Ferromagnet Heterostructures in Longitudinal and Perpendicular Magnetic Fields <i>L. S. Uspenskaya</i>	51
AFM Visualization of Ferroelastic and Feroelectric Domains in 2-Methylbenzimidazole C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Crystals <i>E. V. Balashova, B. B. Krichevstov, T. S. Kunkel, and A. V. Ankudinov</i>	58
Quantum Capacitance of a Field-Effect Transistor with Two Gates <i>I. B. Fedorov, S. I. Dorozhkin, and A. A. Kapustin</i>	62
Effect of Heat Treatment on Physical Properties and Morphology of Hollow Submicron SiO <sub>2</sub> Particles <i>V. M. Masalov, N. S. Sukhinina, I. I. Khodos, I. I. Zverkova, A. A. Zhokhov, and G. A. Emelchenko</i>	68
Novel Elements of Terahertz Optics Based on Artificial Opals <i>V. E. Ulitko, A. K. Zotov, V. M. Masalov, G. A. Emelchenko, G. M. Katyba, V. N. Kurlov, and K. I. Zaytsev</i>	75
Effect of Pt Spacer on the Domain Dynamics in Ultrathin Co Layers with Perpendicular Anisotropy <i>I. V. Shashkov, Y. P. Kabanov, and V. S. Gornakov</i>	80
Influence of Substrate Roughness on the Accuracy of Measurement of Impurity Depth Distribution by Secondary Ion Mass Spectrometry <i>A. S. Gyngazov, A. P. Surzhikov, and S. A. Ghyngazov</i>	86
Epitaxial Growth of Semipolar (103)ZnO Films on the M-Plane of Sapphire <i>A. E. Muslimov, A. M. Ismailov, Yu. V. Grigoriev, and V. M. Kanevsky</i>	90
Behavior of Polyaniline Particles in Vacuum on Silicon and Sapphire Single Crystal Substrate <i>V. P. Vlasov, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevsky</i>	96

Molecular Dynamics Study of Viscosity Change in Postsynaptic Membrane Upon Changing Its Composition <i>V. I. Timofeev</i>	101
Electron Beam Irradiation Effect on Cathodoluminescence of ZnO Nanorod Array <i>E. B. Yakimov, E. E. Yakimov, and A. N. Redkin</i>	104
Computer Simulation of the Process of Crack Propagation in a Brittle Porous Material <i>S. V. Voronin, V. S. Danilushkin, V. I. Tregub, and S. V. Konovalov</i>	108

---

---

УДК 538.911

## ПОВЕРХНОСТЬ И СТРУКТУРА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ БАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2021 г. Е. Ю. Постнова<sup>а,\*</sup>, Г. Е. Абросимова<sup>а,\*\*</sup>, А. С. Аронин<sup>а,\*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: [postnova@issp.ac.ru](mailto:postnova@issp.ac.ru)

\*\*e-mail: [gea@issp.ac.ru](mailto:gea@issp.ac.ru)

\*\*\*e-mail: [aronin@issp.ac.ru](mailto:aronin@issp.ac.ru)

Поступила в редакцию 10.04.2021 г.

После доработки 22.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Методом растровой электронной микроскопии исследовали морфологию поверхности аморфных сплавов  $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ ,  $\text{Co}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{B}_{20}\text{Nb}_8$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$ ,  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$ , подвергнутых давлению 5 ГПа. Под действием приложенного давления на поверхности образцов появились ступеньки, образующиеся при выходе полос сдвига на поверхность. Определена высота ступенек. Для определения геометрических характеристик ступенек использовали измерения ступенек на изображениях, полученных при разных углах падения пучка электронов на образцы. Образец крепился на специальном держателе, с помощью которого осуществлялся наклон образца. Съемки проводились при положении плоскости образца, перпендикулярном падающему пучку электронов и под углом в  $45^\circ$ . Высота ступенек в образцах варьировалась от 20 до 400 нм. Ступеньки образовывали системы, расположенные под углом друг к другу. Расположение полос по поверхности образцов было неравномерное. Структура деформированных образцов исследована с помощью метода рентгенографии. Обнаружено, что в сплавах с большой высотой ступенек наблюдалась частичная кристаллизация с образованием нанокристаллов, сплавы с малой высотой ступенек остались аморфными.

**Ключевые слова:** аморфная структура, кристаллизация, наноструктуры, рентгенография, просвечивающая электронная микроскопия, фазовые превращения.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110169

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов и технологий основывается на фундаментальных исследованиях структуры и свойств и их корреляции. Принципиальным является определение процессов, приводящих к образованию тех или иных структур, и, в конечном счете, к образованию материалов с повышенными физико-химическими свойствами, что, в свою очередь, приводит к разработке новых приборов и устройств. Абсолютное большинство свойств материалов зависит от их структуры (атомной, магнитной, электронной и т.д.). К перспективным материалам, несомненно, относятся аморфные металлические сплавы (АМС) или, другими словами, металлические стекла и формирующиеся на их основе нанокристаллические сплавы (НКС). Хотя с момента получения первого металлического стекла прошло уже много лет, интерес к ним не уменьшается. Во многом это связано с развитием и постоянным появлением новых материалов и композиций. Интерес к металлическим стеклам был обусловлен как их

необычной структурой, совершенно нетипичной для сплавов, так и целым комплексом выдающихся физико-химических свойств. Среди аморфных сплавов есть высокопрочные, магнитно-жесткие и магнитно-мягкие, коррозионностойкие материалы. АМС являются неравновесными материалами. Они обладают удивительной структурой: в них нет кристаллической решетки, т.е. дальнего порядка в расположении атомов (наблюдается структура, более характерная для жидкости), и в то же время они оказываются стабильными при комнатной температуре. Такая необычность структуры привела к совершенно иным (по сравнению с кристаллической структурой) ее изменениям при различных внешних воздействиях. Частично закристаллизованные металлические стекла (своеобразные композиты, состоящие из аморфной и кристаллических фаз) также обладают рядом очень хороших свойств, отличающихся от свойств и аморфных и кристаллических материалов. Важно отметить, что аморфное состояние для металлических стекол является состоянием нестабильным, при нагреве или вылеживании в них может

происходить распад аморфной фазы с естественной деградацией свойств. Поэтому и с точки зрения фундаментальной науки, и с точки зрения перспективы промышленного использования новых материалов чрезвычайно важно исследование как собственно структуры аморфной фазы в металлических сплавах, так ее стабильности, т.е. установление температурно-деформационно-временных интервалов перехода в частично-кристаллическое или полностью кристаллическое состояние, а также корреляции структуры и свойств материала.

Одной из самых важных предпосылок пристального изучения структуры и эволюции структуры АМС при внешних воздействиях является то, что АМС могут быть основой для получения наноструктур, обладающих выдающимися свойствами (магнитными, механическими, электрохимическими). Металлические наноструктурные материалы могут быть получены методом контролируемой кристаллизацией АМС, при этом переход из аморфного в нанокристаллическое состояние происходит при нагреве или отжиге аморфных сплавов и параметры возникающей наноструктуры регулируются условиями обработки. Этот метод оказался перспективным для получения материалов самого различного назначения (магнитных, износостойких и др.). Поскольку процесс кристаллизации обычно можно остановить на любой стадии, то появляется возможность менять в широких пределах параметры образующейся структуры (варьируя, например, скорость нагрева, температуру отжига и т.д.). Образование кристаллов происходит в неупорядоченной среде, казалось бы, как и при охлаждении жидкости, но фундаментальное отличие состоит в том, что аморфный сплав – твердый. Из этого следует, что образование кристаллов происходит в поле напряжений (плотность кристаллов и аморфного сплава разная), которые могут определять фазовый состав, морфологию и расположение кристаллов.

Еще один способ получения нанокристаллических материалов связан с применением деформационного воздействия. Применение различного типа деформационного воздействия к аморфным материалам дает возможность получения новых композиций НКС (в том числе НКС, которые не могут быть получены традиционными способами с помощью термообработки), а также позволяет получать нанокристаллические образцы большего размера. К настоящему времени методами интенсивной пластической деформации (кручения под высоким давлением) была сформирована нанокристаллическая структура в ряде систем (Fe–Si–B, Ni–Ti–Cu, Fe–B, Nd–Fe–B и др.). Во многих НКС расположение нанокристаллов, образующихся при деформации, коррелирует с расположением полос сдвига.

Пластическая деформация АМС протекает по-разному в разных температурных интервалах: при

низких температурах – гетерогенно путем образования и распространения полос сдвига, при высоких (в окрестностях и выше температуры стеклования) – гомогенно путем вязкого течения. При высоких напряжениях и сравнительно низких температурах деформация происходит гетерогенно и является очень сильно локализованной. В результате деформирования образуются полосы сдвига (толщина полос сдвига составляет, как правило, несколько нанометров или десятков нанометров [1]), их ориентация близка к ориентации максимальных сдвиговых напряжений [2]. Материал в полосе сдвига ведет себя подобно жидкости и содержит повышенную концентрацию свободного объема, т.е. увеличенное среднее расстояние между атомами [3, 4].

На поверхности образца полосы сдвига проявляются в виде ступенек, образующихся в местах выхода полос сдвига на поверхность. Характеристики этих ступенек исследовались рядом авторов [5, 6], и на первых этапах исследований считалось, что их толщина составляет 5–20 нм [7–12]. В ряде случаев деформация может приводить к ветвлению полос сдвига [11, 13]. Более поздние исследования показали, что ситуация может быть более сложной: толщина полосы сдвига может быть существенно больше указанных выше значений [3, 8, 13–15], изменения структуры аморфной фазы могут распространяться на большие расстояния от полосы, толщина и изменение плотности материала вдоль полосы зависят от положения полосы сдвига в образце. Авторы [16] предположили, что после деформации методом кручения под давлением образец может полностью состоять из полос сдвига и зон воздействия полос сдвига. Авторы [13] показали, что изменение структуры вокруг полосы может простирается на расстояние до 200 нм, причем саму полосу сдвига следует рассматривать не как один наноразмерный дефект, а как множество областей, в которых произошел локальный сдвиг. Однако сформировавшихся представлений о распределении зон деформации и полос сдвига в деформированном образце в настоящее время нет.

Известно [17–19], что полосы сдвига являются местами облегченного зарождения нанокристаллов. В связи с указанным выше, настоящая работа посвящена исследованию изменений структуры аморфных сплавов разного состава на основе Co под действием высокого давления (без кручения) и установлению связи между характеристиками полос сдвига и нанокристаллизацией.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали группу аморфных сплавов, полученных в виде лент методом скоростной закалки расплава со скоростью охлаждения  $10^6$  К/с. В базовый состав Co–Si–B были внесены 1–20 ат. % Fe, Nb, Ti, Ni, Mn. Состав сплавов контролировали методом рентгеновского микроанализа.

Образцы всех составов одновременно подвергали барической обработке при давлениях 5 ГПа. При проведении барической обработки все исследуемые образцы последовательно закладывались в ячейку высокого давления; средой, передающей давление, служил порошок гексагонального нитрида бора. При этих условиях воздействия были близкими к гидростатическим. Структуру образцов исследовали методами рентгенографии, структуру поверхности — методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). При исследовании поверхности основное внимание уделялось измерению высоты и ширины ступенек, образующихся при выходе полос сдвига на поверхность. Для определения геометрических характеристик ступенек измерение каждого объекта проводилось при разных углах относительно регистрирующего детектора. Детектор расположен в колонне электронного микроскопа и регистрирует электроны, вылетающие из образца в направлении, перпендикулярном поверхности. Образец крепился на специальном держателе, с помощью которого осуществлялся наклон образца. Съемки проводились при положении плоскости образца, перпендикулярном падающему пучку электронов образца, и под углом  $\Delta\beta = \pi/4$  радиан. Таким образом снималась стереопара, по которой можно рассчитать высоту ступеньки. Высота ступеньки вычислялась по формуле [20]:

$$Z = (x \cos \Delta\beta - y) / \sin \Delta\beta, \quad (1)$$

где  $\Delta\beta$  — угол дополнительного наклона образца в микроскопе,  $y$  — ширина полосы сдвига в исходном положении,  $x$  — ширина этой же полосы сдвига в образце, наклоненном на угол  $\Delta\beta$ . В данном случае  $\Delta\beta = \pi/4$  радиан, поэтому формула для расчета высоты ступеньки приобретает вид:

$$Z = x - 2^{0.5} y. \quad (2)$$

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения. При обработке спектров использовались специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др. Размер образующихся нанокристаллов определялся по данным рентгенографии. Оценка размера нанокристаллов по полуширине дифракционной линии проводилась с использованием известной формулы Селякова—Шеррера [21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

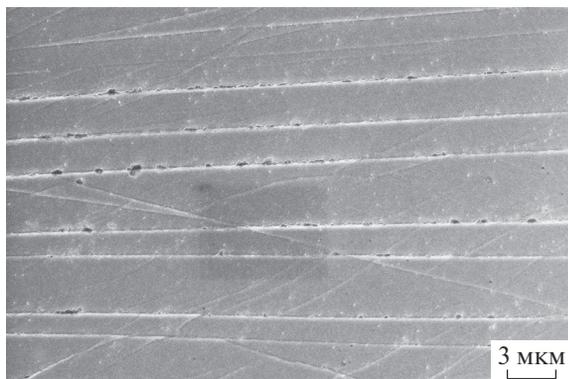
На рис. 1 представлена микрофотография поверхности аморфного сплава  $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$  после барической обработки при 5 ГПа. Видно, что на поверхности присутствуют многочисленные ступеньки, образовавшиеся в результате выхода на поверхность полос сдвига. Из этого и аналогичных изображений поверхности других об-



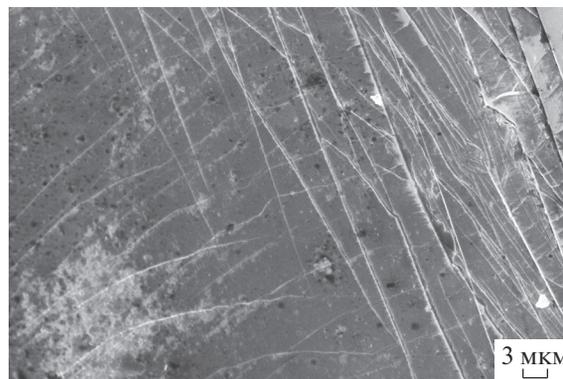
Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности образца  $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$  после барической обработки ( $P = 5$  ГПа).

разцов после барической обработки следует, что в образцах прошла пластическая деформация. Следует отметить, что для образования полос сдвига нужны сдвиговые напряжения. Если условия деформации были полностью гидростатическими, то таких полос и ступенек на поверхности образцов быть не должно. Поскольку они наблюдаются, то условия деформации были не совсем гидростатическими.

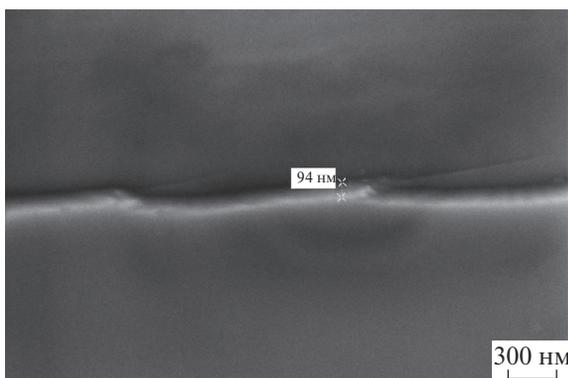
На РЭМ-изображениях (рис. 1–3) видно, что ступеньки имеют разный размер и расположение. Условно их можно разделить на первичные (самые большие) и вторичные (они имеют меньшую толщину и расположены под углом к первичным полосам сдвига). Расстояние между большими ступеньками в образцах меняется в диапазоне от 1.5 до 30 мкм, расстояние между вторичными — от 0.2 до 2 мкм. Подобные ступеньки (различающиеся геометрическими параметрами и частотой расположения в образце) присутствовали во всех исследованных образцах. Так как деформация была очень неоднородная, распределение ступенек по поверхности также неоднородное. Видимо, максимальная их частота наблюдалась в местах образцов, соответствующих максимальным сдвиговым напряжениям. Как отмечалось выше, полосы сдвига являются местами локализации пластической деформации в образце. Как известно [1, 22, 23], свойства и структура аморфной фазы в полосе сдвига полосы отличается от свойств и структуры окружающей аморфной фазы. Аморфная фаза в полосе более разупорядочена, в ней более высокая концентрации свободного объема. Эти причины определяют в полосе сдвига более высокие параметры массопереноса, существенно увеличивая коэффициент диффузии [24]. Более высокие параметры массопереноса могут приводить к образованию нанокристаллов в аморфной фазе при деформации. Такие примеры известны, причем образование нанокристаллов в полосах сдвига наблюдались даже при комнатной



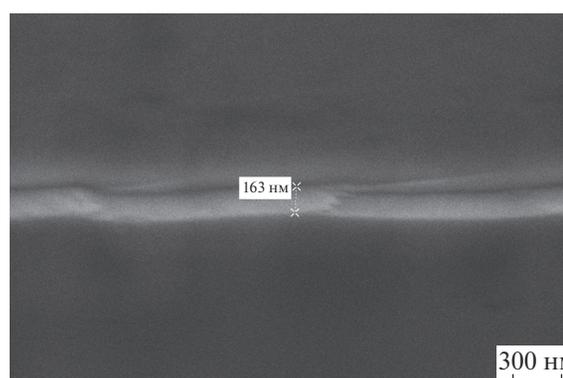
**Рис. 2.** РЭМ-изображение поверхности образца  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$  после барической обработки ( $P = 5$  ГПа).



**Рис. 3.** РЭМ-изображение поверхности образца  $\text{Co}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$  после барической обработки ( $P = 5$  ГПа).



**Рис. 4.** РЭМ-изображение поверхности образца  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{B}_{20}\text{Nb}_8$  (без наклона). Ширина ступеньки указана.



**Рис. 5.** РЭМ-изображение поверхности образца  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{B}_{20}\text{Nb}_8$  (наклон  $45^\circ$ ). Ширина ступеньки указана.

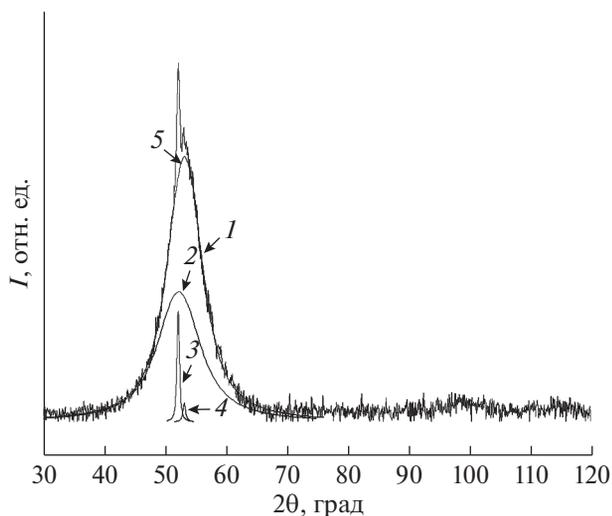
температуре после окончания деформирования [17, 19]. При деформации вследствие локализации пластической деформации в полосах сдвига может происходить и разогрев полосы сдвига [25].

Высота ступеньки на поверхности образца характеризует степень деформации. Высота ступенек была определена для образцов следующих составов:  $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ ,  $\text{Co}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{B}_{20}\text{Nb}_8$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$ ,  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$ . На рис. 4, 5 показано одно и то же место образца  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{B}_{20}\text{Nb}_8$  в исходном положении (пучок электронов перпендикулярен поверхности) и при наклоне образца на  $45^\circ$ . Видно, что в первом положении размер ступеньки составляет 94 нм, в наклоненном — 163 нм. Определенная по формуле (2) высота ступеньки составляет 31 нм.

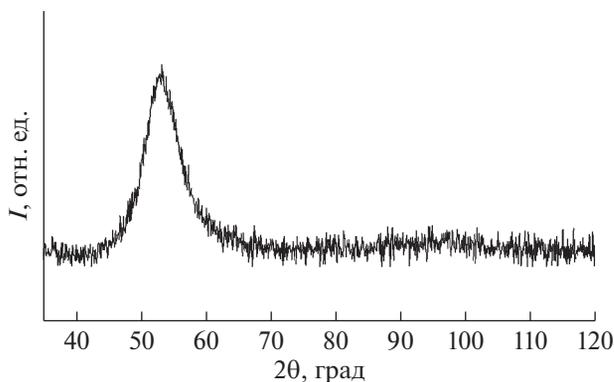
Максимальная средняя высота ступеньки наблюдалась в сплаве  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$  и составляла 303 нм. Следует отметить, что усреднение проводилось по пяти результатам для каждого сплава. Определяли высоты только больших ступенек. Минимальное значение средней высоты ступе-

нок наблюдалось в сплаве  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$  и составляло 75 нм. Поскольку данные измерения являются чрезвычайно трудоемкими, полученные результаты следует рассматривать как оценочные. Для значений высот полос для каждого сплава наблюдался существенный разброс, что также свидетельствовало о неоднородном распределении деформации по образцу. Однако полученные значения средней высоты для крайних случаев отличаются более чем в четыре раза и представляются достоверными.

На рис. 6 приведена рентнограмма сплава  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$ . Именно у этого сплава ступеньки имели большую высоту. На дифрактограмме имеется диффузное гало от аморфной фазы (кривая 2) и 2 дифракционных отражения (кривые 3 и 4) от кристаллических фаз. Кривая 3 соответствует линии (002) ГПУ-Со, слабое отражение 4 может отвечать фазам типа  $\text{Co}_3\text{V}$  или  $\text{Co}_{23}\text{V}_6$ , для окончательного вывода необходимо получение образцов с большей долей этой фазы. Таким образом, при деформации образовались нанокристаллы, средний размер которых составил 30 нм. На рис. 7



**Рис. 6.** Рентгенограмма сплава  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$  (1 – экспериментальная кривая, 2 – диффузное отражение от аморфной фазы, 3, 4 – дифракционные отражения от кристаллических фаз, 5 – суммарная кривая (кривые 2–4).



**Рис. 7.** Рентгенограмма сплава  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$ .

приведена рентгенограмма от деформированного сплава  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$ . Высота ступенек у этого сплава была минимальной. На рентгенограмме присутствует только гало от аморфной фазы, т.е. образец при такой деформации остался аморфным.

Из полученных данных следует, что при барической обработке образцы аморфных сплавов деформируются пластически. Местом локализации пластической деформации являются полосы сдвига, которые при выходе на поверхность образуют ступеньки. Если деформация становится существенной, то происходит кристаллизация. Мощность полосы сдвига можно определить по высоте и ширине ступеньки. Величину деформации сдвига для большой ступеньки можно оценить, используя формулу для оценки истинной деформации при прохождении одной полосы сдвига  $\ln(e) = a/b$ , где  $a$  – высота ступеньки,  $b$  – ее ширина. Для оценки будем использовать литературные данные по толщине полосы сдвига (20 нм). Тогда величина истинной деформации для ступеньки средней высоты в сплаве  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$  (максимальная средняя высота ступенек) составила  $e = 2.7$ , а для сплава  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$  (с минимальной средней высотой ступенек)  $e = 1.3$ . Эти значения следует рассматривать как оценочные по следующим причинам. Во-первых, количество измерений высоты полос сдвига невелико, и ошибка может быть существенной. Во-вторых, ступеньки на поверхности могут быть образованы в результате активации не одной, а нескольких близко расположенных полос сдвига. В этом случае величина истинной деформации материала полосы сдвига будет другой. Для ответа на этот вопрос необходимы исследования морфо-

логии ступенек с более высоким разрешением, которые в данной работе не проводили. Однако из полученных результатов, несомненно, следует связь между высотой полос сдвига и образованием нанокристаллов при деформации. Эта связь прослеживалась на всех исследованных образцах, кроме сплава системы  $\text{Co-Si-B}$ , в котором высота ступенек была промежуточной, а в соответствии с рентгеновскими данными, нанокристаллы в нем при деформации образовались. Но такое расхождение опять может быть связано с погрешностями при определении средней высоты ступенек.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование морфологии поверхности аморфных сплавов  $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ ,  $\text{Co}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{B}_{20}\text{Nb}_8$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$ ,  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$  после барической обработки при 5 ГПа. В процессе деформации образцы пластически деформировались путем образования и распространения полос сдвига, при выходе которых на поверхность образовывались ступеньки. Определена высота ступенек во всех исследованных образцах, которая составила от десятков до сотен нанометров. В сплавах с большой высотой ступенек наблюдалась частичная кристаллизация с образованием нанокристаллов, сплавы с малой высотой ступенек остались аморфными.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00355).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // Mater. Sci. Eng. 2013. V. R74. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
2. Pampillo C.A., Chen H.S. // Mater. Sci. Eng. 1974. V. 13. P. 181.

3. Pan S., Chen Q., Liu L., Li Y. // *Acta Materialia* 2011. V. 59. P. 5146.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>
4. Li J., Wang, Z.L. Hufnagel T.C. // *Phys. Rev. B* 2002. V. 65. P. 144201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144201>
5. Maab R., Samver K., Arnold W., Volkert C.F. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 171902.  
<https://doi.org/10.1063/1.4936388>
6. Glezer A.M., Khriplivets I.A., Sundeev R.V., Louzguine-Luzgin D.V., Pogozhev Yu.S., Rogachev S.O., Bazlov A.I., Tomchuk A.A. // *Mater. Let.* 2020. V. 281. P. 128659.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128659>
7. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // *Ultramicroscopy* 2014. V. 142. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2014.03.006>
8. Davani F.A., Hilke S., Rösner H., Geissler D., Gebert A., Wilde G. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 837. P. 155494.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155494>
9. Jiang W.H., Atzmon M. // *Scr. Mater.* 2006. V. 54. P. 333.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.052>
10. Shao H., Xu Y., Shi B., Yu Ch, Hahn H., Gleiter H., Li J. // *J. Alloy. Compd.* 2013. V. 548. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.132>
11. Shao Y., Yao K., Li M., Liu X. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 171901.  
<https://doi.org/10.1063/1.4826117>
12. He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D. H., Eckert J., Greer A. L. // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. P. 25832.  
<https://doi.org/10.1038/srep25832>
13. Šopu D., Scudino S., Bian X.L., Gammer C., Eckert J. // *Scripta Mater.* 2020. V. 178. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.006>
14. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maab R. // *Acta Mater.* 2017. V. 140. P. 206.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
15. Shahabi H.S., Scudino S., Kaban I., Stoica M., Escher B., Menzel S., Vaughan G.B.M., Kühn U., Eckert J. // *Acta Mater.* 2016. V. 111. P. 187.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.035>
16. Hassanpour A., Vaidya M., Divinski S.V., Wilde G. // *Acta Mater.* 2021. V. 209. P. 116785.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116785>
17. Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G. // *Scripta. Mater.* 2005. V. 53. P. 823.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.004>
18. Kovacs Zs., Henits P., Zhilyaev A.P., Revesz A. // *Scr. Mater.* 2006. V. 54. P. 1733.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.02.004>
19. Abrosimova G., Aronin A., Barkalov O., Matveev D., Rybchenko O., Maslov V., Tkach V. // *Phys. Solid State* 2011. V. 53. P. 229.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783411020028>
20. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. Москва: Металлургия, 1973. 584 с.
21. Guinier A. *Theorie et technique de la radiocristallographie.* Paris: Dumond, 1956. 389 p.
22. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Drozdenko A., Postnova E., Aronin A. // *Mater. Let.* 2020. V. 273. P. 127941.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127941>
23. Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K. // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. P. 1.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
24. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // *Mechanics of Materials* 2017. V. 113. P. 19.  
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
25. Lewandowski J. J., Greer A. L. // *Nature Mater.* 2006. V. 5. P. 15.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1536>

## Surface and Structure of Amorphous Alloys after Baric Treatment

E. Yu. Postnova<sup>1, \*</sup>, G. E. Abrosimova<sup>1, \*\*</sup>, and A. S. Aronin<sup>1, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: [postnova@issp.ac.ru](mailto:postnova@issp.ac.ru)

\*\*e-mail: [gea@issp.ac.ru](mailto:gea@issp.ac.ru)

\*\*\*e-mail: [aronin@issp.ac.ru](mailto:aronin@issp.ac.ru)

The surface morphology of amorphous alloys  $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ ,  $\text{Co}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{B}_{20}\text{Nb}_8$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_4$ ,  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$  subjected to pressure of 5 GPa was studied by scanning electron microscopy. Under the action of the applied pressure, steps appeared on the surface of the samples, which were formed when shear bands emerged on the surface. The height of the steps has been determined. To determine the geometric characteristics of the steps, measurements of the steps in the images obtained at different angles of incidence of the electron beam on the samples were used. The sample was mounted on a special holder that allowed the sample to be tilted. The experiments were carried out with the sample plane position perpendicular to the incident electron beam and at an angle of 45 degrees. The height of the steps in the samples was varied from 20 to 400 nm. The steps formed systems at an angle to each other. The arrangement of the bands over the surface of the samples was uneven. The structure of deformed samples was investigated using the X-ray diffraction method. It was found that the alloys with a large step height have partial crystallize structure with the formation of nanocrystals, while alloys with a small step height remained amorphous.

**Keywords:** amorphous structure, crystallization, nanostructures, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, phase transformations.

УДК 538.911

## ДЕВИТРИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

© 2021 г. Г. Е. Абросимова\*

*Институт физики твердого тела РАН, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия*

*\*e-mail: gea@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 21.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Исследовано влияние структуры легирующих элементов и их растворимости в основном компоненте сплава на образование нанокристаллов в аморфной фазе. Рассмотрен механизм формирования нанокристаллов, базирующийся на сходстве ближнего порядка в упорядоченных областях гетерогенно-аморфной структуры и структуры кристаллизующейся фазы. Показано, что наличие структурно-связанных упорядоченных областей обеспечивает большое количество мест потенциального зарождения нанокристаллов и облегчает процесс нанокристаллизации. Поскольку доля кристаллической фазы, образующейся по первичной реакции кристаллизации, определяется диаграммой фазового равновесия, при увеличении количества таких областей образуется структура с меньшим размером нанокристаллов. Параметры образующейся наноструктуры зависят от типа легирующего элемента, его концентрации, а также растворимости в основном металлическом компоненте сплава. Полученные результаты свидетельствуют о возможной реализации механизма образования нанокристаллов на упорядоченных областях в гетерогенной аморфной фазе металлических стекол.

**Ключевые слова:** аморфная структура, кристаллизация, наноструктуры, рентгенография, просвечивающая электронная микроскопия, фазовые превращения.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110030

### ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические материалы или металлические стекла представляют собой широкий класс объектов, интерес к которым обусловлен рядом причин. В качестве основных нужно отметить следующие:

1. Необычность структуры: отсутствие периодичности в расположении атомов в, казалось бы, традиционных по составу материалах и, как следствие, необычные физические свойства: высокая прочность при малом удельном весе (сплавы на основе Al, Mg), рекордные магнитные свойства (сплавы на основе Co, Fe и др.), высокая коррозионная стойкость из-за отсутствия границ зерен и пр.

2. Особенности кристаллизации, отличающие этот процесс от кристаллизации и жидкости, и твердой фазы. Так, например, при кристаллизации из расплава при небольшом переохлаждении процесс кристаллизации может прекратиться из-за выделения теплоты превращения; в случае кристаллизации металлического стекла выделяющаяся теплота разогревает окрестности растущего кристалла, процесс кристаллизации ускоряется и при определенных условиях может носить взрывной характер. В случае кристаллизации из аморфной фазы (превращение в твердом состоянии) рост кристалла сопровождается ростом на-

пряжений вокруг него, обусловленных разницей в плотности кристалла и аморфной фазы, наследующей плотность расплава. При росте кристалла в жидкости такого процесса не происходит из-за более легкой перегруппировки атомов.

3. Аморфная фаза может являться прекурсором для формирования нанокристаллической структуры, причем характеристики формирующейся структуры зависят от множества факторов, в число которых входят параметры внешних воздействий (температура, давление, деформация, скорости их изменения), а также состояние аморфной фазы перед началом кристаллизации.

Последнее, а именно состояние аморфной фазы перед началом кристаллизации неожиданно оказалось одной из наиболее существенных характеристик аморфной матрицы, влияющей как на процесс кристаллизации, так и на параметры формирующейся микроструктуры и на свойства материала.

Почему это важно? Еще в середине прошлого века [1, 2] было установлено, что прочность материалов растет с уменьшением размера зерна (прочность обратно пропорциональна корню квадратному из диаметра зерна). Поэтому при создании высокопрочных материалов значительное внимание исследователей было сосредоточено на

методах воздействия на структуру, способствующих измельчению структурных составляющих. Однако при исследовании нанокристаллических материалов было обнаружено, что эта зависимость в наноструктурах не работает: при размере нанокристаллов менее 50 нм она становится немонотонной [3]. Введение небольших добавок к базовому составу может существенно изменить и процесс кристаллизации материала, и его свойства. Например, добавление меди и ниобия к базовому составу сплава на основе Fe приводит к ухудшению магнитных свойств, добавление кобальта – к улучшению высокочастотных свойств и температуры Кюри [4, 5], частичная замена железа на марганец способствует заметному повышению температуры кристаллизации [6], а замещение железа никелем ведет к увеличению среднего размера кристаллов [7, 8]. Все это указывает на необходимость исследования закономерностей формирования наноструктур в аморфной фазе.

Важным аспектом формирования наноструктур является состояние аморфной фазы перед началом кристаллизации. В настоящее время известно, что аморфная фаза не является чем-то застывшим, а представляет собой эволюционирующую систему, которая может меняться при разных воздействиях, может быть гомогенной или гетерогенной, состоящей из областей разного состава и/или с разным типом ближнего порядка (наностекло). Исследования показали, что характеристики областей неоднородности и их происхождение могут существенно различаться: в аморфной фазе могут наблюдаться упорядоченные области, ближний порядок в которых распространяется на несколько координационных сфер [9]. Оказалось, что в гетерогенной аморфной фазе процесс кристаллизации протекает быстрее, чем в гомогенной, а характеристики формирующейся микроструктуры зависят не только от наличия областей неоднородности, но и от того, каким образом они возникли [10, 11]. Естественно, и размер нанокристаллов, и прочностные характеристики в таких материалах разные.

Как известно, кристаллизация аморфных сплавов может происходить по механизму зарождения и роста или путем спинодального распада. В абсолютном большинстве случаев кристаллизация происходит путем зарождения и роста кристаллов. Образование нанокристаллов обычно происходит путем первичной кристаллизации, когда состав формирующегося кристалла отличается от состава окружающей аморфной матрицы. Исследованию процессов кристаллизации металлических стекол посвящено много работ [12–15]. Обычно при этом рассматривается гомогенная аморфная фаза. Для формирования наноструктуры необходимо обеспечить высокую скорость зарождения кристаллов и низкую скорость их роста. Одна из

первых работ, посвященных формированию нанокристаллов в аморфной фазе, была выполнена на сплаве системы Fe–Si–B [16]. При обычной термообработке в этом сплаве образуются крупные кристаллы. Для обеспечения указанных выше условий в сплав было добавлено 3 ат. % Nb и 1 ат. % Cu (сплав Finemet). Атомы меди образовывали кластеры, которые служили местами зарождения кристаллов, а ниобий, характеризующийся низким коэффициентом диффузии, способствовал замедлению их роста. Подобное добавление легирующих компонентов было позже использовано в ряде систем для получения нанокристаллической структуры.

Анализ большого количества экспериментальных данных показал, что такой путь формирования наноструктур в металлических стеклах является не единственным. Ряд известных экспериментальных данных указывал на то, что все может происходить иначе. Некоторые из этих данных:

1. Изменение ближнего порядка в аморфной фазе в зависимости от состава или с изменением температуры [17–20].

2. Присутствие упорядоченных областей, ближний порядок которых распространяется на несколько координационных сфер [9, 21].

3. Формирование на начальной стадии кристаллизации метастабильных фаз, ближний порядок которых близок к ближнему порядку аморфной фазы непосредственно перед началом кристаллизации [22].

4. Предшествующее кристаллизации расслоение аморфной фазы: образование гетерогенной структуры с областями разного состава и с разным типом ближнего порядка [23–25].

5. Независимая друг от друга кристаллизация аморфных областей с разным типом ближнего порядка в гетерогенной аморфной структуре (наностекле) [22, 26].

6. Зависимость степени совершенства образующихся нанокристаллов от их размера и химического состава [27, 28].

Образование метастабильных фаз, “наследующих” ближний порядок аморфной матрицы, образование разных фаз в разных областях наностекол и ряд других факторов указывают на возможность формирования нанокристаллов на упорядоченных областях гетерогенной структуры. Исследованию возможности такого механизма кристаллизации посвящена данная работа.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфные сплавы систем Fe–Si–B и Co–Si–B, легированные Nb, Ti, Cu, Ni, Mn были получены в виде лент методом скоростной закалки расплава со скоростью охлаждения  $\sim 10^6$  К/с. Состав сплавов контролировался методом локального микрорентгеноспектрального анализа. После полу-

чения сплавы подвергались изотермическим отжигам в температурном интервале 400–700°C и нагревам с постоянной скоростью (20°C/мин) в дифференциальном сканирующем калориметре. Структура образцов исследовалась методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовились ионным утонением. Размер образующихся нанокристаллов определялся по рентгенограммам с использованием формулы Селякова–Шеррера [29] и по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было сказано выше, образование кристаллов в аморфной фазе чаще всего происходит по механизму зарождения и роста, при этом зарождение может быть гомогенным или гетерогенным. Гетерогенное зарождение может быть двух типов:

1. Гетерогенное зарождение нанокристаллов на неоднородностях (частицах второй фазы, поверхностях, кластерах и пр.). Такое зарождение нанокристаллов осуществляется в аморфных сплавах типа Finemet, когда зарождение кристаллов происходит на кластерах меди (местах неоднородности), и зарождающиеся кристаллы ОЦК фазы никак структурно не связаны с медными кластерами.

2. Зарождение нанокристаллов на упорядоченных областях, имеющих тот же тип ближнего порядка, что и аморфная фаза в данном месте (структурно-связанные области). Примером подобного зарождения может служить кристаллизация сплава Ni–Mo–V при температурах выше температуры стеклования [22]: образование трех фаз Ni, твердого раствора Ni(Mo) и Ni<sub>3</sub>V происходит в разных местах гетерогенной аморфной фазы, причем рост этих кристаллов проходит независимо друг от друга.

Если такой механизм реализуется, то можно ожидать, что образование нанокристаллов с той или иной структурой, а также параметры формирующейся наноструктуры будут зависеть от типа кристаллической решетки и количества легирующего компонента. Для проверки этого положения исследовались сплавы на основе Fe и Co, легированные элементами с разным типом решетки Nb (ОЦК), Mn(ОЦК), Ti(ГПУ), Cu(ГЦК), Ni(ГЦК).

### Сплавы системы Fe–Si–B

Исследования проводили на сплавах системы Fe–Si–B базового состава Fe<sub>73</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>, легированных Nb (1–3 ат. %) и (0–1 ат. %). На рис. 1 показаны

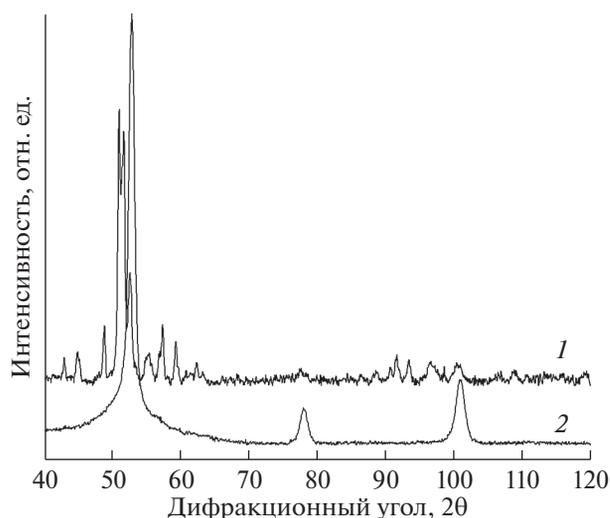


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов на основе железа, отожженных при температуре 550°C в течение 1 часа (1 – 0.3 ат. % Cu, 2 – 1 ат. % Cu).

рентгенограммы сплавов, содержащих 3 ат. % Nb и 0.3 ат. % (1) и 1 ат. % Cu (2) после окончания первой стадии кристаллизации. Видно, что структура сплавов после окончания первой стадии кристаллизации существенно зависит от концентрации легирующих компонентов. В сплаве, содержащем небольшое количество меди (0.3 ат. %), образуется многофазная структура. Структура сплава с 1 ат. % Cu после окончания первой стадии кристаллизации состоит из аморфной фазы и нанокристаллов с ОЦК-решеткой. Как было показано в работе [30], для образования наноструктуры в сплавах этой системы необходимо содержание не менее 0.45 ат. % меди и не менее 1 ат. % ниобия. Размер нанокристаллов ОЦК-фазы уменьшается при увеличении концентрации легирующих компонентов.

### Сплавы системы Co–Si–B

**Влияние концентрации легирующих элементов.** Как показано выше, образование нанокристаллической структуры в сплавах на основе железа зависит от концентрации легирующего элемента. Аналогичная ситуация наблюдается в сплавах на основе кобальта. На рис. 2 показаны рентгенограммы сплавов Co<sub>72</sub>Fe<sub>7</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>9</sub> и Co<sub>67</sub>Fe<sub>7</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>5</sub> после окончания первой стадии кристаллизации. В сплаве без ниобия наноструктура не образуется, образец является многофазным. При добавлении Nb начинается образование ОЦК-нанокристаллов, размер которых уменьшается с увеличением концентрации Nb.

Исследования показали [30], что наноструктура не образуется и при значительном уменьшении содержания железа. На рис. 3 показана рентгено-

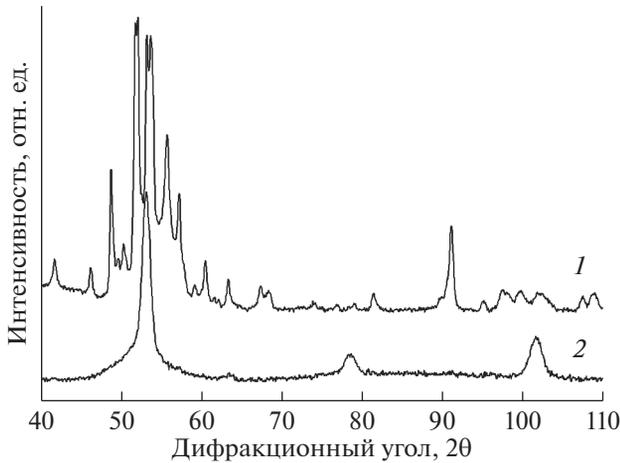


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов на основе кобальта, отожженных при температуре 550°C в течение 1 часа (1 – 0 ат. % Nb, 2 – 5 ат. % Nb).

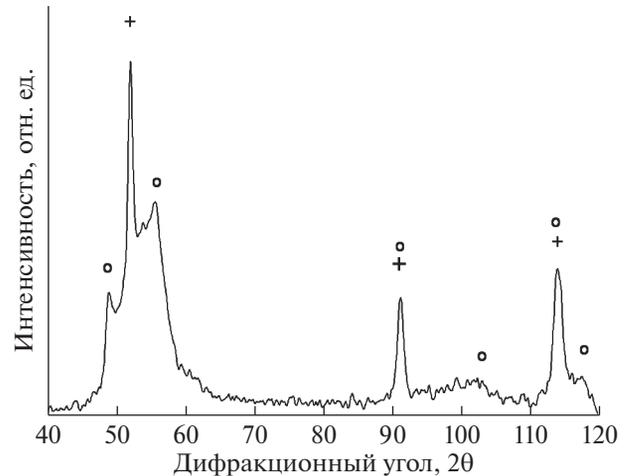


Рис. 3. Рентгенограмма сплава  $\text{Co}_{75.3}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_3$  после часового отжига при температуре 550°C.

грамма сплава  $\text{Co}_{75.3}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_3$  после часового отжига при температуре 550°C. После начала кристаллизации образец содержит кристаллы ГЦК-Со (отражения на рентгенограмме помечены крестиками) и ГПУ-Со (отражения помечены кружочками), нанокристаллов ОЦК-фазы нет.

Согласно полученным результатам, вероятность образования нанокристаллов ОЦК-фазы растет при увеличении концентрации и Nb, и Fe (компонентов с ОЦК-решеткой), что согласуется с предположением об образовании нанокристаллов на упорядоченных областях в аморфной матрице. Чем выше концентрация этих компонентов, тем больше вероятность образования в гетерогенной аморфной структуре областей с ближним порядком типа ОЦК, тем больше мест потенциально зарождения нанокристаллов с такой решеткой.

**Влияние структуры легирующих элементов.** Оказывает ли тип решетки легирующего компонента влияние на структуру формирующихся нанокристаллов? Для ответа на этот вопрос была исследована структура сплавов с одинаковой концентрацией компонентов, но с разным типом легирующего компонента:  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Nb}_8$  и  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$ . Как известно, ниобий имеет ОЦК-решетку, титан – ГПУ. На рис. 4 приведены рентгенограммы этих сплавов после часового отжига при температуре 550°C. Структура сплава с Nb после отжига состоит из ОЦК-нанокристаллов (отражения помечены звездочками) и аморфной фазы. На рентгенограмме присутствует также небольшое количество очень слабых отражений, указывающих на наличие незначительного количества других кристаллических фаз. Рентгенограмма сплава с титаном свидетельствует об образовании многофазной кристаллической структуры, она содержит кристаллы ГЦК-Со (крестики),

фазу с ОЦК-решеткой (звездочки), а также фазу со структурой типа  $\text{Co}_{23}\text{B}_6$ . Присутствие фазы с ОЦК-решеткой, очевидно, обусловлено достаточно высокой концентрацией железа (16 ат. %). Размер кристаллов фазы с объемно-центрированной решеткой в этом сплаве больше, чем в сплаве с ниобием. Если зарождение нанокристаллов происходит на аморфных областях, упорядоченных по типу этой решетки, то понятно, что в сплаве с ниобием таких областей должно быть больше из-за более высокой концентрации ОЦК-компонента (16 ат. % Fe + 8 ат. % Nb = 24 ат. % ОЦК). При одинаковой общей доле кристаллической фазы в обоих сплавах размер нанокристаллов в сплаве с ниобием должен быть меньше, что и наблюдается экспериментально.

Проведенный анализ показал, что облегченное зарождение нанокристаллов на упорядоченных аморфных областях обусловлено как одинаковым типом ближнего порядка в формирующейся фазе и в Nb и Fe, так и наличием близких или одинаковых межплоскостных расстояний в этих структурах. Примером таких расстояний могут быть следующие:  $d_{(220)\text{Nb}} = 1.169 \text{ \AA}$  и  $d_{(211)\text{Fe}} = 1.167 \text{ \AA}$ ;  $d_{(310)\text{Nb}} = 1.045 \text{ \AA} = d_{(220)\text{ОЦК}}$  и др. Поскольку разница в параметрах решетки кристаллизующейся фазы (2.835 Å) и  $\alpha\text{-Fe}$  (2.866 Å) составляет около 1%, создаются условия для эпитаксиального роста кристаллов ОЦК-фазы на упорядоченных областях. Очевидно, это процесс не эпитаксиального, а гетероэпитаксиального роста, поскольку химический состав кристаллизующейся фазы и упорядоченных областей несколько различается. Важно, что упорядоченные области, ближний порядок которых распространяется на несколько координационных сфер, могут служить местами облегченного зарождения кристаллов.

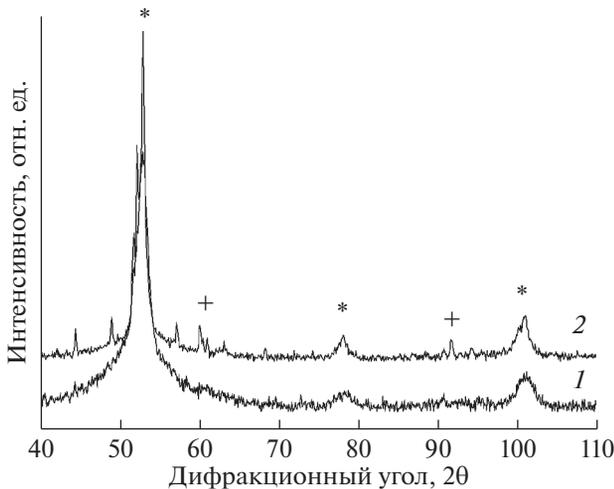


Рис. 4. Рентгенограмма сплавов  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Nb}_8$  (1) и  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Ti}_8$  (2) после часового отжига при температуре  $550^\circ\text{C}$ .

**Влияние размера элементарной ячейки легирующего компонента.** Поскольку зарождение нанокристаллов на упорядоченных областях предполагает наличие в аморфной матрице областей с ближним порядком, соответствующим структуре легирующего элемента, важно проверить, влияют ли на этот процесс размеры элементарной ячейки. Объемы элементарных ячеек Nb и Fe различаются незначительно ( $36.15$  и  $23.54 \text{ \AA}^3$  соответственно), поэтому в качестве еще одного легирующего элемента был выбран марганец с

существенно большей элементарной ячейкой ( $707.82 \text{ \AA}^3$ ). На рис. 5 приведена рентгенограмма сплава  $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_3$  после часового отжига при  $550^\circ\text{C}$ . Видно, что структура отожженного сплава  $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_3$  является многофазной и содержит ГЦК-Со (отражения помечены крестиками на рентгенограмме), ГПУ-Со (кружочками),  $\text{Co}_3\text{V}$  (стрелочки) и  $\text{Co}_2\text{Si}$  (ромбики). Однако, в отличие от легирования сплава ниобием или железом в сплаве с Mn образования ОЦК-фазы не происходит.

Поскольку кристаллизация происходит путем зарождения и роста кристаллов, важным фактором является величина критического зародыша. Минимальным размером критического зародыша является размер его элементарной ячейки. Чем больше элементарная ячейка элемента, тем большая флуктуация состава (при первичной кристаллизации) и ближнего порядка необходима для образования критического зародыша. Понятно, что при такой большой разнице в размерах элементарных ячеек вероятность зарождения ОЦК-фазы со структурой типа  $\alpha\text{-Mn}$  ( $I43m$ ) существенно ниже, чем со структурой ниобия или железа ( $Im\bar{3}m$ ). Таким образом, размер элементарной ячейки, несомненно, влияет на вероятность зарождения нанокристаллов на упорядоченных областях в аморфной фазе.

Следует также отметить, что хотя кристаллические решетки всех фаз (Nb, Fe и Mn) являются объемно-центрированными, ближний порядок в них различается. Ближний порядок в решетках Nb и Fe такой же, как в кристаллизующейся ОЦК-фазе,

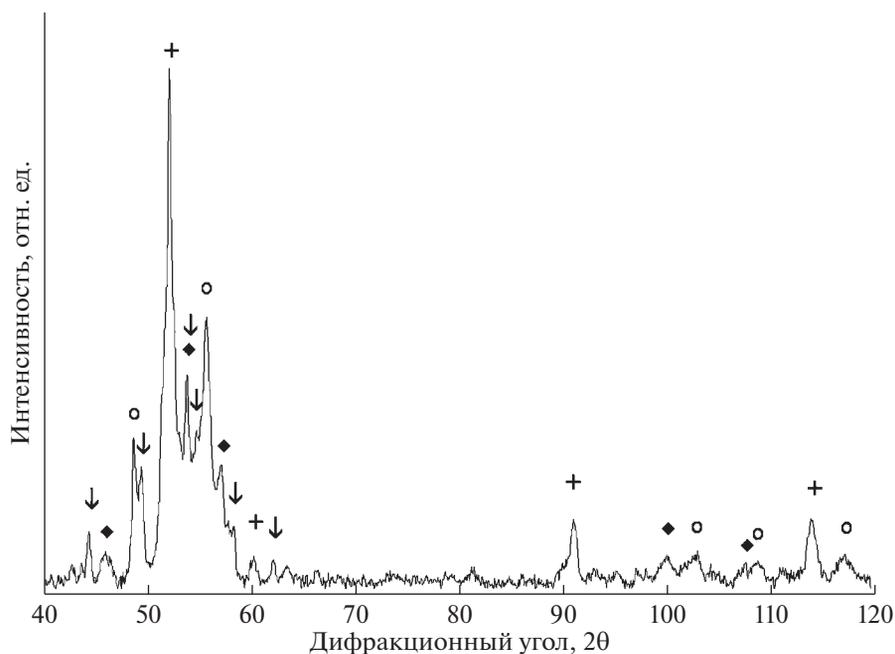


Рис. 5. Рентгенограмма отожженного сплава  $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_3$ .

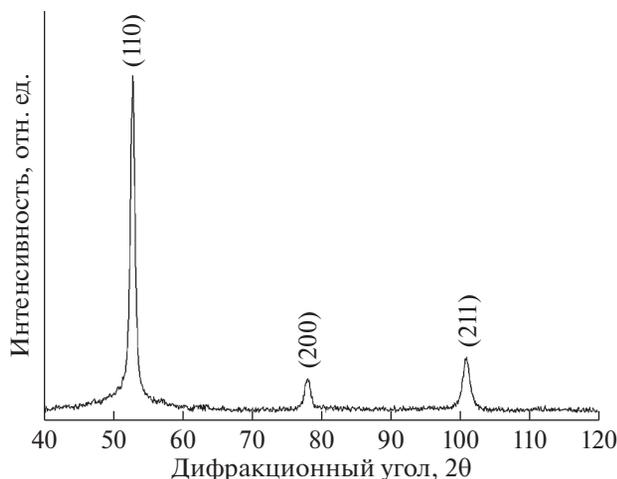


Рис. 6. Рентгенограмма отожженного сплава  $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}$ .

и отличается от ближнего порядка в решетке  $\alpha$ -Mn. Это также объясняет многофазную кристаллизацию аморфного сплава  $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_1\text{Mn}_3$ .

**Влияние растворимости легирующего компонента в основном компоненте сплава.** При анализе возможности образования гетерогенной аморфной фазы и, в частности, образования в ней упорядоченных областей важной характеристикой является взаимная растворимость компонентов сплава и, главное, растворимость легирующих компонентов в основном металлическом компоненте сплава. Поэтому в качестве еще одного легирующего элемента был выбран никель. С одной стороны, никель имеет ГЦК решетку и, исходя из описанного выше подхода, можно было бы ожидать кристаллизации фазы с такой решеткой, но с другой стороны, его растворимость в кобальте составляет 100%.

Для проверки влияния растворимости было исследовано несколько сплавов содержащих никель. На рис. 6 приведена рентгенограмма отожженного сплава  $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}$ . После окончания первой стадии кристаллизации образцы содержат только ОЦК-фазу. Как отмечено выше, кобальт и никель неограниченно растворимы друг в друге, образуя непрерывный ряд твердых растворов [31]. В этом случае трудно ожидать образования кластеров никеля. В то же время в сплаве присутствуют Fe и Si, которые обычно образуют ОЦК твердый раствор Fe(Si). Судя по полученным результатам, в этом сплаве местами потенциального зарождения нанокристаллов могут быть области, упорядоченные по типу Fe(Si).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в результате исследований данные свидетельствуют о возможной реализации

механизма образования нанокристаллов на упорядоченных областях в гетерогенной аморфной фазе металлических стекол. Ранее для сплавов типа Finemet рассматривался механизм зарождения нанокристаллов на кластерах меди, которые не связаны структурно с формирующимися нанокристаллами. На основании полученных результатов можно сделать заключение о существовании другого механизма зарождения нанокристаллизации: зарождении нанокристаллов на упорядоченных областях в аморфной матрице. В этом случае наличие ориентационных соотношений между решетками легирующего элемента и образующейся кристаллической фазы носит принципиальный характер. Присутствие структурно-связанных упорядоченных областей обеспечивает большое количество мест потенциального зарождения нанокристаллов и облегчает процесс нанокристаллизации. Поскольку доля кристаллической фазы, образующейся по первичной реакции кристаллизации, определяется диаграммой фазового равновесия, при увеличении количества таких областей образуется структура с меньшим размером нанокристаллов. Параметры образующейся наноструктуры зависят от типа легирующего элемента, его концентрации, а также растворимости в основном металлическом компоненте сплава.

## БЛАГОДАРНОСТИ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hall E.O. // Proc. Phys. Soc. London Sect. B. 1951. V. 5. P. 747. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>
2. Petch N.J. // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. P. 25. <http://garfield.library.upenn.edu/classics1982/A1982NM35100001.pdf>.
3. Lu K. // Mater. Sci. Eng. 1996. V. R16. P. 161.
4. Gheiratmand T., Madaah Hosseini H.R., Davami P., Gjoka M., Loizos G., Aashuri H. // J. Alloy Compd. 2014. V. 582. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.038>
5. Hossein A.S., Samadi M., Alihosseini H., Madaah Hosseini H.R. // Thermochimica Acta. 2014. V. 575. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.10.022>
6. Bayri N., Izgi T., Gencer H., Sovak P., Gunes M., Atalay S. // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.037>
7. Yoshizawa Y., Fujii S., Ping D.H., Ohnuma M., Hono K. // Scr. Mater. 2003. V. 48. P. 863 (2003).
8. Agudo P., Vázquez M. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 023901. <https://doi.org/10.1063/1.1825633>
9. Hirata A., Guan P., Fujita T., Hirotsu Y., Inoue A., Yavary A., Sakurai T., Chen M. // Nature Mater. 2011.

- V. 10. P. 28.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2897>
10. *Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A.* // Mater. Letters. 2016. V. 183. P. 131.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
  11. *Aronin A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G.* // J. Alloy. Compd. 2017. V. 715. P. 176.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305>
  12. *Foley J.C., Allen D.R., Perepezko J.H.* // Scripta Mater. 1996. V. 35. P. 655.
  13. *Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G.* // Scr. Mater. 2005. V. 53. P. 823.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.004>
  14. *Wilde G., Rösner H.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 251904.  
<https://doi.org/10.1063/1.3602315>
  15. *Louzguine-Luzgin D.V.* // J. Alloys Comp. 2014. V. 686. P. 52.
  16. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 6044.  
<https://doi.org/10.1063/1.342149>
  17. *Mehra M., Schulz R., Johnson W. L.* // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 61–62. P. 859.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90650-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90650-1)
  18. *Nagarajan T., Asari U.Ch., Srinivasan S., Sridharan V., Narayanasamy A.* // Hyperfine Interactions. 1987. V. 34. P. 491. <https://link.springer.com/search?query=Nagarajan&search-within=Journal&facet-journal-id=10751>
  19. *Pokatilov V.S.* // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1984. V. 275. P. 79.
  20. *Abrosimova G.E., Aronin A.S.* // Int. J. Rapid Solidif. 1991. V. 6. P. 29.
  21. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Асадчиков В.Е., Серебряков А.В.* // ФММ. 1986. Т. 62. С. 496.
  22. *Abrosimova G., Aronin A., Ignatieva E.* // Mater. Sci. Eng. 2007. V. A449–A451. P. 485.  
<https://doi.org/10.016/j.msea.2006.02.344>
  23. *Inoue A., Bizen Y., Kimura H.M., Yamamoto Y., Tsai A.P.* // J. Mater. Sci. Letters. 1987. V. 6. P. 811.
  24. *Kündig A.A., Ohnuma M., Ping D.H., Ohkubo T., Honno K.* // Acta Materialia. 2004. V. 52. P. 2441.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.01.036>
  25. *Mattern N., Kühn U., Gebert A., Gemming T., Zinkevich M., Wendrock H., Schultz L.* // Scripta Mater. 2005. V. 53. P. 271.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.04.018>
  26. *Han J.H., Mattern N., Vainio U., Shariq A., Sohn S.W., Kim D.H., Eckert J.* // Acta Mater. 2014. V. 66. P. 262.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.013>
  27. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 154.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783408010289>
  28. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1665.
  29. *A. Guinier.* Theorie et technique de la radiocristallographie. Paris: Dumond, 1956. 200 p.
  30. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Волков Н.А.* // ФТТ. 2019. Т. 61. С. 1352.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.07.47850.415>
  31. *Elliot P.R.* Constitution of Binary Alloys. First Supplement. NY: McGraw-Hill Book Company, 1970. 472 p.

## Devitrification of Heterogeneous Metallic Glasses

G. E. Abrosimova\*

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: [gea@issp.ac.ru](mailto:gea@issp.ac.ru)

The effect of the structure of alloying elements and their solubility in the main component of the alloy on the formation of nanocrystals in the amorphous phase has been investigated. The mechanism of the formation of nanocrystals based on the similarity of short-range order in ordered regions of a heterogeneous amorphous structure and the structure of a crystallizing phase is considered. It is shown that the presence of structurally related ordered regions provides a large number of potential nucleation sites for nanocrystals and facilitates the process of nanocrystallization. Since the fraction of the crystalline phase formed by the primary crystallization reaction is determined by the phase equilibrium diagram, an increase in the number of such regions leads to the formation of a structure with a smaller nanocrystal size. The parameters of the resulting nanostructure depend on the type of alloying element, its concentration, and also the solubility in the main metal component of the alloy. The results obtained indicate the possible realization of the mechanism of the formation of nanocrystals on ordered regions in the heterogeneous amorphous phase of metallic glasses.

**Keywords:** amorphous structure, crystallization, nanostructures, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, phase transformations.

УДК 538.911

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{In-CuPcF}_4$ В РЕЖИМЕ МИЛЛИСЕКУНДНОЙ ЗАПИСИ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

© 2021 г. В. Ю. Аристов<sup>a, b, c</sup>, О. В. Молодцова<sup>b, d</sup>, И. М. Аристова<sup>a, \*</sup>, С. В. Бабенков<sup>b, e</sup>,  
Д. В. Поторочин<sup>b, d, f, g</sup>, С. Л. Молодцов<sup>d, f, g</sup>

<sup>a</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>b</sup>Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg, D-22607 Germany

<sup>c</sup>Institut für Theoretische Physik, Universität Hamburg, Hamburg, 20148 Germany

<sup>d</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

<sup>e</sup>LIDYL, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, 91191 France

<sup>f</sup>Institut für Experimentelle Physik, Freiberg, D-09596 Germany

<sup>g</sup>European XFEL GmbH, Schenefeld, D-22869 Germany

\*e-mail: aristova@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 22.05.2021 г.

Представлено исследование процессов формирования и свойств нанокomпозитных материалов, состоящих из наночастиц индия, в тонкой пленке органического полупроводника тетрафторфталоцианина меди ( $\text{CuPcF}_4$ ). Результаты получены методом динамической фотоэлектронной спектроскопии (ДФЭС), которая позволяет регистрировать спектры в миллисекундном интервале, используя электронный спектрометр “ARGUS” (ОМИКРОН) и синхротронное излучение (PETRA III/DESY, Германия). Прослежена эволюция спектров глубоких уровней:  $\text{C}1s$ ,  $\text{N}1s$  и  $\text{In}3d_{5/2}$ , зарегистрированных непосредственно в процессе осаждения индия на поверхность  $\text{CuPcF}_4$  в условиях сверхвысокого вакуума. Толщина покрытия индия в процессе напыления увеличивалась от 0 до 5 нм. В этом диапазоне покрытий было зарегистрировано более 150 спектров для каждого глубокого уровня со скоростью записи 0.1 с/спектр. Установлено: наблюдается существенная диффузия атомов индия вглубь органической матрицы; фактически отсутствует химическое взаимодействие индия с атомами углерода; атомы индия располагаются в местах, близких к пиррольному азоту молекулы  $\text{CuPcF}_4$ . По-видимому, в процессе взаимодействия атомов  $\text{In}$  и атомов пиррольного азота происходит перенос отрицательного заряда от индия к молекуле  $\text{CuPcF}_4$ . Таким образом, получены данные о быстротекущих процессах формирования металлоорганических границ раздела  $\text{In-CuPcF}_4$ .

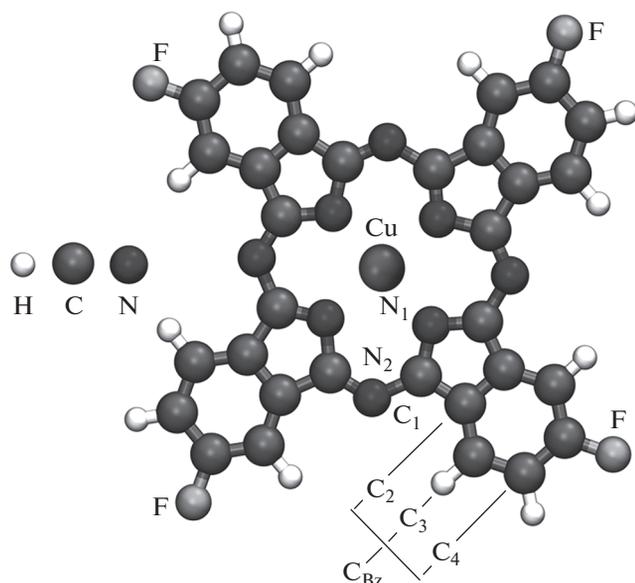
**Ключевые слова:** электронный спектрометр, динамическая фотоэлектронная станция, моментальный снимок, высокий вакуум, тонкая органическая пленка, индий, фторзамещенный фталоцианин меди  $\text{CuPcF}_4$ .

DOI: 10.31857/S1028096021110042

### ВВЕДЕНИЕ

Появление и развитие молекулярной электроники привлекло особое внимание к молекулярным полупроводникам – фталоцианинам металлов ( $\text{MePc}$ ). Они обладают уникальными свойствами и технологичны при получении пленок. Используя ультратонкие пленки в качестве матрицы можно создавать металлоорганические композиты, содержащие металлические наночастицы, самоорганизующиеся в  $\text{MePc}$ -матрице. Технологии для создания описанных нанокomпозитов достаточно просты и сравнительно дешевы, поэтому такие материалы могут занять достойное место

для практического применения в различных электронных приборах. Однако, несмотря на возрастающий интерес к гибридным системам, многочисленные вопросы об их свойствах и процессах, происходящих при их формировании, пока остаются без ответа. Например, интерфейсные явления могут радикально изменить электронные свойства органических широкозонных матриц. Следует также отметить, что процессы формирования металлоорганических границ раздела при изготовлении гибридных органико-неорганических систем являются быстротекущими. Поэтому регистрация экспериментальных данных в



**Рис. 1.** Плоская молекула  $\text{CuPcF}_4$ , состоящая из центрального атома меди, окруженного четырьмя атомами азота (пиррольными,  $\text{N}_1$ ), четырех других атомов азота (соединяющий мостик,  $\text{N}_2$ ), 32 атомов углерода (пиррольных  $\text{C}_1$  и бензольных  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ ). В отличие от  $\text{CuPc}$ , четыре атома водорода замещены на атомы фтора.

динамическом режиме могла бы выявить дополнительные свойства этих важных для электроники материалов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе описано создание модельных металлоорганических нанокompозитных материалов, состоящих из органической полупроводниковой матрицы  $\text{CuPcF}_4$  и атомов индия, а также исследование их характеристик. Уникальность свойств фторзамещенных фталоцианинов металлов, к которым относится  $\text{CuPcF}_4$ , заключается в том, что у них заметно меняются физические и химические свойства вещества за счет изменения ширины запрещенной зоны и относительного положения в ней уровня Ферми. Уровень Ферми в запрещенной зоне смещается в направлении дна зоны проводимости (LUMO), что является предпосылкой к смене дырочной проводимости у фталоцианина меди  $\text{CuPc}$  на электронную у  $\text{CuPcF}_4$  [1, 2]. Выбор индия в качестве металлического компонента обусловлен низкой температурой плавления, низким значением работы выхода, а также тем фактом, что этот металл является важным материалом для полупроводниковой промышленности [3–7].

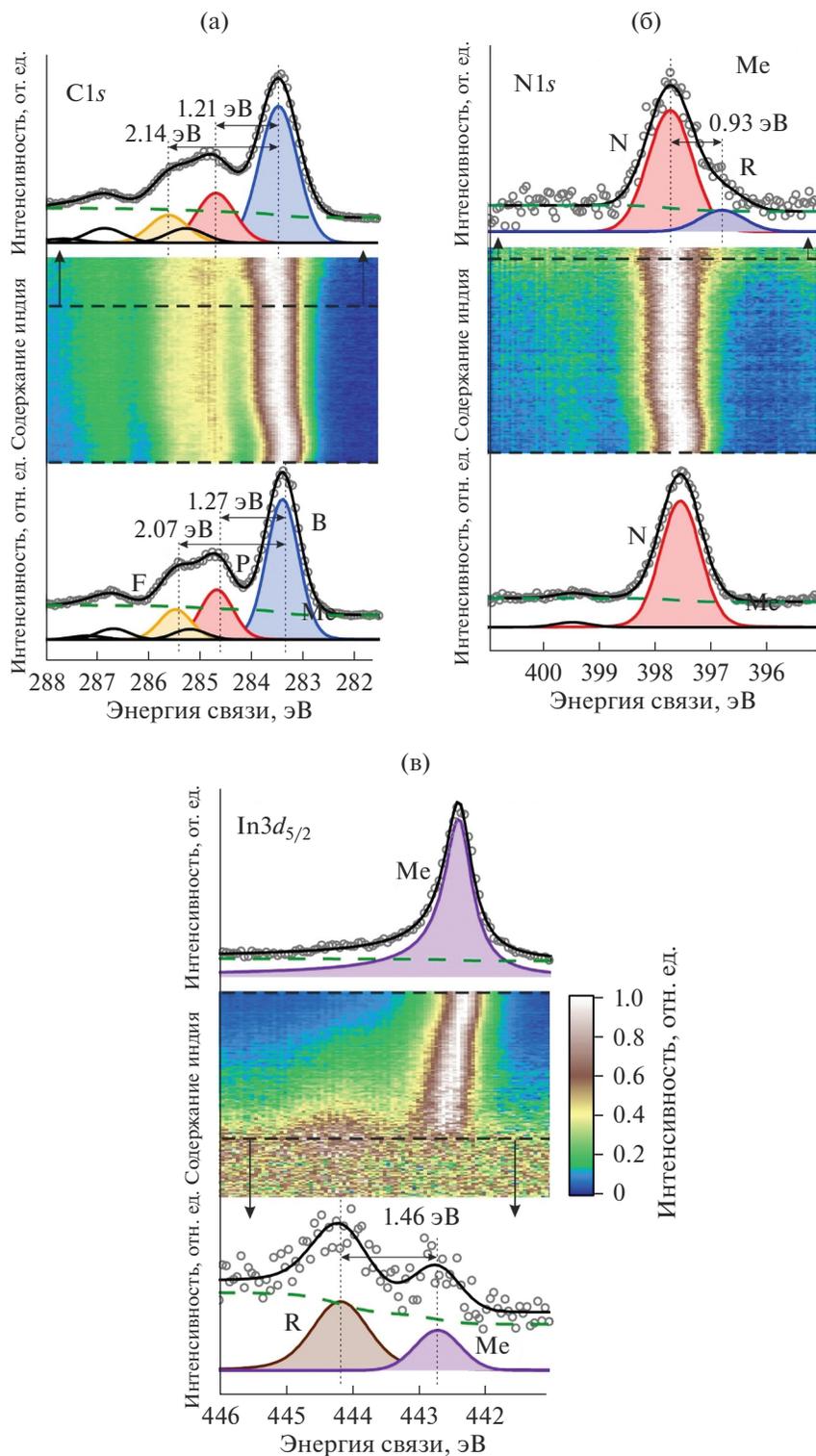
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является общепризнанным и широко используемым методом для получения инфор-

мации об электронной структуре поверхности и приповерхностных слоев различных материалов. Наблюдаемый прогресс в разработке и строительстве синхротронных источников рентгеновского излучения, а также в производстве электронных спектрометров и детекторов открывает возможность исследовать более сложные современные материалы, а также быстротекущие процессы. Контролировать и изучать такие процессы может позволить применение динамической фотоэлектронной спектроскопии со скоростью записи каждого спектра в течение нескольких миллисекунд. Одним из способов регистрации фотоэмиссионных спектров с достаточно быстрым временным разрешением является комбинирование синхротронного источника фотонов высокой яркости (например, PETRA III, Гамбург) с новым полусферическим анализатором “Argus” (Omicron Nano-Technology GMBH, Германия). “Argus” имеет 128-канальный мульти-анодный детектор, который может регистрировать фотоэлектронные спектры двумя способами: первый способ — традиционное сканирование по энергиям с последовательным разворачиванием спектра в данном диапазоне энергий, второй — так называемый режим моментального снимка (128 каналов электронного детектора охватывают одновременно весь спектральный диапазон энергий). Помимо двух способов регистрации, конструкция спектрометра обеспечивает возможность сканирования зондируемого участка поверхности микронного размера вдоль поверхности образца с одновременной регистрацией РФЭ-спектров без механического перемещения исследуемого образца. Этот режим позволяет разобрататься в сложных локальных химических реакциях и получить локальные РФЭ-спектры вдоль поверхности анализируемого образца с пространственным разрешением лучше, чем несколько микрометров [8]. Успешное использование динамической фотоэлектронной спектроскопии для исследования в реальном времени быстропротекающих процессов формирования наноструктурированных двумерных систем продемонстрировано в работах [9–11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное схематическое описание структуры органической молекулы  $\text{CuPcF}_4$ , представленной на рис. 1, может быть найдено, например, в работах [12, 13].

В настоящей работе прослежена эволюция спектров глубоких уровней (ГУ)  $\text{C}1s$ ,  $\text{N}1s$  и  $\text{In}3d_{5/2}$ , зарегистрированных непосредственно в процессе осаждения индия на поверхность  $\text{CuPcF}_4$  в условиях сверхвысокого вакуума (рис. 2). Все данные были получены в виде циклов последовательной записи в динамическом режиме. Для каждого из ГУ было получено более 150 спектров со скоро-



**Рис. 2.** Эволюция спектров глубоких уровней C1s (а), N1s (б) и In3d<sub>5/2</sub> (в), зарегистрированных в миллисекундном интервале непосредственно в процессе осаждения индия на поверхность  $\text{CuPcF}_4$  в условиях сверхвысокого вакуума.

стью записи 0.1 с/спектр. Толщина покрытия индия в процессе напыления увеличивалась от 0 до 5 нм. Исходные спектры глубоких уровней C1s и N1s до начала напыления индия представлены в

нижней части рис. 2а, 2б. Положение пиков и их спектральная форма соответствуют спектрам от чистой пленки  $\text{CuPcF}_4$ , измеренным ранее с помощью традиционной сканирующей спектроско-

пии. Тот факт, что положение спектров C1s на энергетической шкале не меняется в зависимости от осаждения индия, свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия металла с атомами углерода молекулы CuPcF<sub>4</sub>. Увеличение покрытия приводит к некоторому уширению спектров C1s и N1s, что дает основание предполагать диффузию атомов индия вглубь органической пленки и образование кластеров In. Появление реактивной составляющей в спектрах N1s, сдвинутой на 0.93 эВ в сторону меньших энергий связи по отношению к основному пику азота (R в верхней части рис. 2б), объясняется взаимодействием атомов In и N, переносом отрицательного заряда от индия к азоту. Это также указывает на то, что атомы индия, по-видимому, располагаются в местах, близких к пиррольному азоту молекулы CuPcF<sub>4</sub>, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее на аналогичной системе In/CuPc [14].

Благодаря возможности регистрации спектров в миллисекундном интервале обнаружена реактивная компонента в первых пятидесяти спектрах In3d<sub>5/2</sub> (R в нижней части рис. 2в). Это свидетельствует о диффузии атомов индия в объем органической пленки уже на самых начальных стадиях напыления металла и о химическом взаимодействии In с органической молекулой. Таким образом, обнаружено существенное химическое взаимодействие атомов индия с атомами азота молекулы CuPcF<sub>4</sub>. Кроме того, практически одновременно появляется металлическая компонента (Me в нижней части рис. 2в), которая свидетельствует о формировании металлических кластеров индия уже на самой ранней стадии осаждения атомов In на CuPcF<sub>4</sub>. При увеличении покрытия металлическая компонента становится доминирующей (Me в верхней части рис. 2в). Эти выводы подтверждаются также данными, полученными при исследовании структуры модельных наноконкомпозитных материалов с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При создании наноконкомпозитного материала путем напыления индия на тонкую пленку органического полупроводника CuPcF<sub>4</sub> регистрация фотоэлектронных спектров в миллисекундном интервале позволила получить убедительные данные о быстротекущих процессах формирования металлоорганических границ раздела In–CuPcF<sub>4</sub>. При этом установлено: 1) наблюдается сильная диффузия атомов индия вглубь органической пленки; 2) отсутствует химическое взаимодействие In с атомами углерода молекулы CuPcF<sub>4</sub>; 3) часть атомов индия, по-видимому, располагается в местах, близких к пиррольному азоту молекулы CuPcF<sub>4</sub>;

4) в процессе сильного взаимодействия атомов In и атомов пиррольного азота происходит перенос отрицательного заряда от индия к молекуле CuPcF<sub>4</sub>; 5) другая часть атомов индия самоорганизуется в металлические кластеры.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН и поддержана РФФИ (грант № 20-02-00489). Мы благодарим за поддержку коллектив синхротронной линии P04 при источнике синхротронного излучения PETRA III (DESY, Гамбург), а также все сервисные группы DESY-FS. Конфликта интересов нет.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuzumoto Y., Matsuyama H., Kitamura M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. № 4S. P. 04ER16. <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.04ER16>
2. *Ye R., Baba M., Suzuki K., Mori K.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 7885. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.048>
3. *Mikhailin N.Y., Romanov S.G., Kumzerov Y.A., Fokin A.V., Shamshur D.V.* // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 1942. <https://doi.org/10.1134/S1063783418100207>
4. *Schoeller H., Cho J.* // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 2. P. 386. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0040>
5. *Chen F., Kitai A.H.* // Nanotechnol. 2008. V. 8. № 9. P. 4488. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.300>
6. *Yarema M., Pichler S., Kriegner D., Stangl J., Yarema O., Kirchschrager R., Tollabimazraehno S., Humer M., Haringer D., Kohl M., Chen G., Heiss W.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 5. P. 4113. <https://doi.org/10.1021/nn3005558>
7. *Ye S., Rathmell A.R., Chen Z., Stewart I.E., Wiley B.J.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 6670. <https://doi.org/10.1002/adma.201402710>
8. *Babenkov S.V., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Winkler K., Glaser L., Shevchuk I., Scholz F., Seltmann J., Viehhaus J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2015. V. 777. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.12.065>
9. *Chaika A.N., Aristov V.Yu., Molodtsova O.V.* // Progress in Materials Science. 2017. V. 89. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.010>
10. *Chaika A.N., Aristov V.Yu., Molodtsova O.V.* // Handbook of Graphene, Volume 1: Growth, Synthesis, and Functionalization. WILEY-Scrivener Publishing USA. 2019. Ch. 5. P. 117. ISBN: 978-1-119-46855-4.
11. *Molodtsova O.V., Chaika A.N., Aristov V.Yu.* // Silicon Materials. Intech Open. 2019. P. 133. ISBN 978-1-78984-659-1.
12. *Babenkov S.V., Molodtsova O.V., Aristova I.M., Tchapyguine M., Molodtsov S.L., Aristov V.Yu.* // Organic

- Electronics. 2016. V. 32. P. 228.  
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.02.038>
13. *Molodtsova O.V., Aristova I.M., Potorochin D.V., Khodos I.I., Chaika A.N., Babenkov S.V., Molodtsov S.L., Makarova A.A., Smirnov D.A., Aristov V.Yu.* // Applied Surface Science. 2021. V. 546. P. 149136.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149136>
14. *Aristov V.Yu., Molodtsova O.V., Zhilin V.M., Vyalikh D.V., Knupfer M.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 165318.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165318>

## Study of Formation and Properties of In–CuPcF<sub>4</sub> Nanocomposite Materials in the Mode of Millisecond Recording of Photoelectronic Spectra

V. Yu. Aristov<sup>1, 2, 3</sup>, O. V. Molodtsova<sup>2, 4</sup>, I. M. Aristova<sup>1, \*</sup>, S. V. Babenkov<sup>2, 5</sup>,  
 D. V. Potorochin<sup>2, 4, 6, 7</sup>, and C. L. Molodtsov<sup>4, 6, 7</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg, D-22607 Germany*

<sup>3</sup>*Institut für Theoretische Physik, Universität Hamburg, Hamburg, 20148 Germany*

<sup>4</sup>*University ITMO, Saint-Petersburg, 197101 Russia*

<sup>5</sup>*LIDYL, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, 91191 France*

<sup>6</sup>*Institut für Experimentelle Physik, Freiberg, D-09596 Germany*

<sup>7</sup>*European XFEL GmbH, Schenefeld, D-22869, Germany*

\*e-mail: aristova@issp.ac.ru

A study of the formation processes and properties of nanocomposite materials consisting of indium nanoparticles in a thin film of the organic semiconductor copper tetrafluorophthalocyanine (CuPcF<sub>4</sub>) is presented. The results were obtained using the ARGUS electron spectrometer (OMICRON) and synchrotron radiation (PETRA III/DESY, (Germany)) by the method of dynamic X-ray photoelectron spectroscopy, which allows recording the spectra in the millisecond interval. The evolution of the core-level spectra (CLS) C1s, N1s, and In3d<sub>5/2</sub>, recorded directly during the indium deposition on the CuPcF<sub>4</sub> surface under ultrahigh vacuum conditions is traced. The thickness of the indium coating during the deposition process increased from 0 to 5 nm. In this coverage range, more than 150 spectra were recorded for each CLS at a recording rate of 0.1 s/spectrum. It is established that there is a significant diffusion of indium atoms into the organic matrix; in fact, there is no chemical interaction of indium with carbon atoms; indium atoms are located in places close to the pyrrole nitrogen of the CuPcF<sub>4</sub> molecule; apparently, during the interaction of in atoms and pyrrole nitrogen atoms, a negative charge is transferred from indium to the CuPcF<sub>4</sub> molecule. Thus, data on the fast – flowing processes of the formation of organometallic interfaces In–CuPcF<sub>4</sub> are obtained.

**Keywords:** electronic spectrometer, dynamic photoelectric station, snapshot, high vacuum, thin organic film, indium, fluorine-substituted copper phthalocyanine CuPcF<sub>4</sub>.

УДК 538.915

## БЕРНШТЕЙНОВСКИЕ МОДЫ В ДВУМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ

© 2021 г. А. А. Капустин<sup>а</sup>, \*, С. И. Дорожкин<sup>а</sup>, И. В. Кукушкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: kapustin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Для двумерных электронных систем без затвора, а также входящих в канал полевого транзистора, вычислены законы дисперсии  $\omega(k)$  бернштейновских мод. Эти моды представляют общий вид магнитоплазменных колебаний в таких системах. Установлены особенности законов дисперсии, включающие их параметризацию в координатах  $(kR_c, \omega/\omega_c)$  и немонотонную зависимость с универсальными положениями минимумов, определяемыми нулями функций Бесселя и целыми числами. Здесь  $\omega$  – круговая частота мод,  $\omega_c$  – циклотронная частота электронов,  $k$  – волновой вектор магнитоплазменной волны и  $R_c$  – циклотронный радиус электрона. Результаты расчета качественно согласуются с представленными экспериментальными данными о резонансном микроволновом поглощении, индуцированном в двумерной электронной системе гетероструктуры GaAs/AlGaAs поверхностными акустическими волнами. Проведено сравнение вычисленных законов дисперсии с широко известным спектром магнитоплазмонов и отмечено их частичное совпадение. Показано, что поглощение электромагнитных волн с волновым вектором  $k$ , лежащим в плоскости двумерной системы, имеет максимумы на линиях дисперсии бернштейновских мод, причем эти максимумы имеют наибольшую амплитуду на участках ветвей дисперсии, близких к спектру магнитоплазмонов.

**Ключевые слова:** магнитоплазмоны, микроволновое излучение, бернштейновские моды, закон дисперсии, гармоники циклотронного резонанса, гетероструктуры GaAs/AlGaAs, поверхностные акустические волны, полевой транзистор, поглощение, геометрические резонансы.

DOI: 10.31857/S1028096021110108

### ВВЕДЕНИЕ

В двумерных электронных системах спектр магнитоплазменных волн формируют бернштейновские моды [1, 2] с частотами в диапазоне между гармониками циклотронного резонанса и щелями вблизи этих гармоник. Первоначально предсказанные [1] для классической плазмы в отсутствие рассеяния электронов бернштейновские моды наблюдались в самых разных системах, включая установки термоядерного синтеза [3], а также регистрировались в спектрах космического излучения [4]. В двумерных электронных системах фрагменты закона дисперсии этих мод формируют широко известный спектр магнитоплазмонов:

$$\omega_{\text{мп}} = \sqrt{\omega_c^2 + e^2 m^* V_F^2 k^2 / \hbar^2 \epsilon_{\text{эф}}(k)}. \quad (1)$$

Здесь  $\omega_c = eB/m^*c$  – циклотронная частота электронов с эффективной массой  $m^*$  в магнитном поле с индукцией  $B$ , перпендикулярном двумерной электронной системе,  $V_F$  – фермиевская скорость электронов в вырожденной двумерной электронной системе,  $k$  – волновой вектор магнитоплазмона,  $\epsilon_{\text{эф}}(k)$  – эффективная диэлектрическая проницаемость среды вокруг двумерной электронной системы, в которую проникает

электрическое поле магнитоплазмона. Резонансному поглощению электромагнитного излучения магнитоплазмонами в двумерной электронной системе посвящено множество исследований (например, [5]). Выражение (1), однако, справедливо только в ограниченном диапазоне волновых векторов и на удалении от гармоник циклотронного резонанса. Наиболее убедительной идентификацией бернштейновских мод является их наблюдение вне области применимости этого выражения. Такие наблюдения [6, 7] были осуществлены при достаточно больших абсолютных значениях волнового вектора, для чего на поверхность полупроводника наносили периодическую систему металлических полосок с малым периодом, определяющую волновой вектор возбуждаемой излучением магнитоплазменной волны [8]. Недостатком этой методики является плохо определенная зависимость  $\epsilon_{\text{эф}}(k)$  для таких систем. Эксперименты [6, 7] были выполнены в дальней инфракрасной области спектра и соответствующих ей довольно сильных магнитных полях  $B \geq 1$  Тл, что определило область значений параметра  $kR_c \leq 1$ , где  $R_c = V_F/\omega_c$  – циклотронный радиус электрона на уровне Ферми. Более интересная область, соответствующая

$kR_c \gg 1$ , была достигнута в [9] при исследованиях резонансного микроволнового поглощения, индуцированного пропусканием поверхностной акустической волны, определяющей абсолютное значение волнового вектора. Свойства диэлектрического окружения были хорошо определены и не изменялись при пропускании поверхностной акустической волны. Однако эти результаты количественно с теорией не сравнивали. Для полноты картины отметим недавнее наблюдение размерных резонансов бернштейновских мод, соответствующих малым абсолютным значениям волнового вектора, определяемым латеральным размером образца [10].

В настоящей работе выполнено сравнение рассчитанного закона дисперсии бернштейновских мод с результатами измерений [9]. Особое внимание уделено области  $kR_c \gg 1$ , где закон дисперсии бернштейновских мод демонстрирует универсальные особенности. Кроме того, построены диаграммы интенсивности поглощения в зависимости от частоты и волнового вектора электромагнитного излучения, лежащего в плоскости двумерной электронной системы. Эти результаты демонстрируют резонансное поглощение излучения бернштейновскими модами, особенно сильное в областях волновых векторов и частот, близких к спектру магнитоплазмонов (1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала соотношение между спектром магнитоплазмонов (1) и законом дисперсии  $\omega(k)$  бернштейновских мод в квазистатическом пределе ( $\omega < ck/\epsilon_{\text{eff}}$ ), являющимся решением уравнения [11–13]:

$$1 - \frac{4e^2 m^*}{\hbar^2 \epsilon_{\text{eff}}(k) k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2 J_n^2(kR_c)}{(\omega/\omega_c)^2 - n^2} = 0. \quad (2)$$

Здесь  $J_n$  – функция Бесселя порядка  $n$ . Отметим, прежде всего, что уравнение (1) может быть получено из уравнения (2) при  $kR_c \ll 1$  вдали от гармоник циклотронного резонанса. Действительно, тогда при разложении функций Бесселя по малому параметру  $kR_c$  основным будет член, возникающий из разложения первого слагаемого суммы и пропорциональный  $(kR_c)^2$ . Легко проверить, что решение уравнения (2) с учетом только такого члена разложения приводит к выражению (1). Нетрудно видеть, что функция  $\omega(k)$ , возникающая в результате решения уравнения (2), не может пересекать уровни  $\omega = n\omega_c$ , так как знаменатель соответствующего члена в сумме обращается в ноль, однако может приближаться к ним сверху при значениях  $kR_c = j_{n,s}$ , где  $j_{n,s}$  – нули функции Бесселя  $J_n$  с порядковым номером  $s = 1, 2, \dots$ . Значит, решения  $\omega(k)$  уравнения (2) должны составить набор дисперсионных зависимостей, лежащих в интервалах частот  $(n\hbar\omega_c, (n+1)\hbar\omega_c)$ .

Дальнейшее сравнение бернштейновских мод и магнитоплазмона выполним для случая двумерной электронной системы в полевом транзисторе, т.е. для системы, находящейся внутри массивного полупроводника с диэлектрической проницаемостью  $\chi$  на расстоянии  $d$  от его поверхности, на которую нанесен металлический слой (затвор). В этом случае  $\epsilon_{\text{eff}}(k) = \chi(1 + \text{cth}(kd))/2$  [14]. При  $kd \ll 1$   $\epsilon_{\text{eff}}(k) = \chi/2kd$ , и множитель перед суммой перестает зависеть от волнового вектора. Очевидно, что в этом случае уравнение (2) определяет соотношение между  $\omega/\omega_c$  и  $kR_c$ , которое не зависит от абсолютных значений волнового вектора и магнитного поля по отдельности, т.е. закон дисперсии параметризуется в координатах  $(kR_c, \omega/\omega_c)$ . На рис. 1а представлены результаты расчета по формуле (2) закона дисперсии трех нижних по частоте бернштейновских мод и спектра магнитоплазмонов (1) для значений параметра  $kR_c < 3$ . Каждая из ветвей закона дисперсии лежит в одном из интервалов частот  $(\ell\omega_c, (\ell+1)\omega_c)$  с  $\ell = 1, 2, 3$  и может быть пронумерована числом  $\ell$  (индексы около обозначений  $B$  бернштейновских мод на рис. 1а). Бернштейновские моды имеют щели по частоте на гармониках циклотронного резонанса, наибольшая из которых возникает около второй гармоники  $\omega/\omega_c = 2$ . Спектр магнитоплазмонов, показанный штриховой кривой, таких щелей не описывает и перекрывается с небольшими участками законов дисперсии различных мод при  $\ell\omega_c < \omega < (\ell+1)\omega_c$  и  $kR_c < 1$ . Вне этих участков остается заметная часть закона дисперсии бернштейновских мод.

Для дальнейшего сравнения представляет интерес оценка силы осциллятора для магнитоплазменных волн соответствующей области закона дисперсии. Эта оценка может быть сделана на основе квазиклассической формулы [15] для поглощения высокочастотного электрического поля вида  $E_\omega = E \exp(i(kr - \omega t))$  с зависимостью от координаты  $r$  в плоскости двумерной электронной системы, соответствующей полю магнитоплазменной волны:

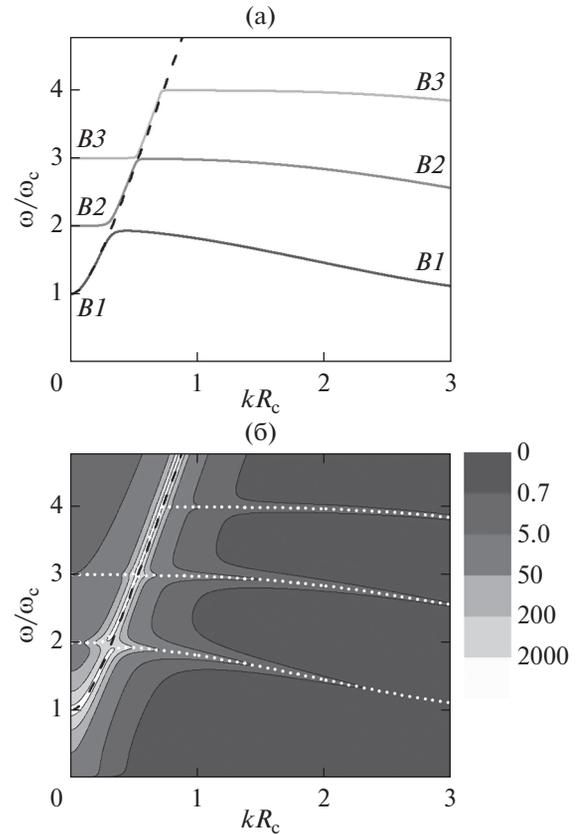
$$Q = E^2 \text{Im} \frac{m^* e^2 \omega}{2\pi (\hbar k)^2} \times \left( \frac{1 - iN/\omega_c \tau}{1 - N(\omega + i/\tau)/\omega_c} + \frac{2m^* e^2}{\hbar^2 k \epsilon_{\text{eff}}(k)} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$N = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{J_n^2(kR_c)}{(\omega + i/\tau)/\omega_c + n}.$$

Отметим, что в формуле (3) учтено рассеяние электронов за счет введения времени их импульсной релаксации  $\tau$ . Результаты расчета интенсивности поглощения представлены на рис. 1б для той же области на плоскости  $(kR_c, \omega/\omega_c)$ , что и законы дисперсии на рис. 1а. Эти результаты, однако, теперь не полностью параметризуются в выбранных координатах. Такая параметризация

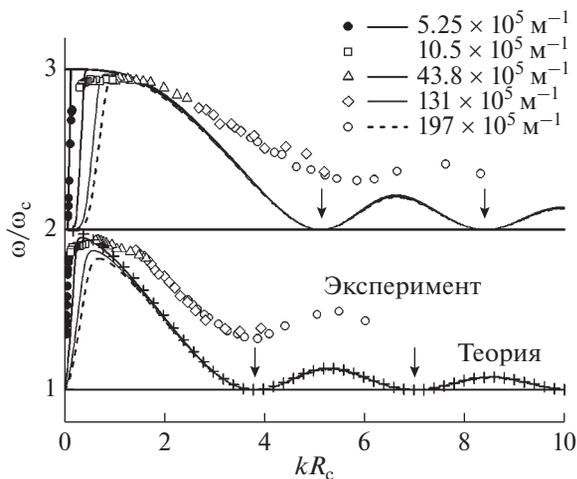
имеет место только при  $\omega_c \tau \rightarrow \infty$ . При выбранных для расчета значениях  $\tau = 80 \times 10^{-12}$  с и  $B = 0.1$  Тл  $\omega_c \tau \approx 20$ , и требуемое соотношение неплохо выполняется. Отметим, что вычисленные максимумы поглощения совпадают с линиями дисперсии бернштейновских мод (2). Более того, уравнение (2) можно получить из (3), приравняв к нулю производную  $\partial Q/\partial \omega$ , а затем перейдя к пределу  $\omega \tau \rightarrow \infty$ . Важным результатом расчета на рис. 1б является сильное поглощение около областей перекрытия бернштейновских мод с магнитоплазмой. Этот факт определяет доминирование этих областей в поглощении и более простое экспериментальное наблюдение спектра магнитоплазмона по сравнению с другими участками дисперсии бернштейновских мод. Необходимо, однако, отметить существование локальных минимумов поглощения на линии, соответствующей спектру (1), возникающих около гармоник циклотронного резонанса. Такой минимум хорошо различим на рис. 1б около второй гармоники ( $\omega/\omega_c = 2$ ). Все отмеченные особенности (локальные максимумы поглощения на бернштейновских модах, частичное перекрытие спектра магнитоплазмов с дисперсией бернштейновских мод, а также максимальное поглощение в областях перекрытия) сохраняются и в случае двумерной электронной системы без затвора, хотя в этом случае параметризация законов дисперсии в координатах  $(kR_c, \omega/\omega_c)$  выполняется только приближенно и при достаточно больших значениях  $kR_c$ , как это будет видно ниже.

Перейдем к анализу результатов для двумерной электронной системы без затвора. В образцах гетероструктур с двумерной электронной системой, находящейся вблизи поверхности, достаточно хорошим приближением для эффективной диэлектрической проницаемости является выражение  $\epsilon_{\text{eff}}(k) = (\chi + 1)/2$ , где  $\chi$  — диэлектрическая проницаемость материала гетероструктуры. Будем рассматривать гетероструктуру на основе GaAs, для которой  $\chi = 12.8$ . Расчеты выполнены для абсолютных значений волновых векторов, реализованных в [9]. В этой работе были обнаружены и исследованы пики микроволнового магнитопоглощения, возникающие при генерации поверхностной акустической волны в образцах гетероструктур GaAs/AlGaAs с двумерной электронной системой без затвора. Очевидно, что возникновение таких пиков связано с возбуждением магнитоплазменной волны с волновым вектором, равным волновому вектору поверхностной акустической волны. Длина этого вектора определялась периодом встречно-штыревого преобразователя, использовавшегося для генерации поверхностной акустической волны. Исследования были выполнены на серии из пяти образцов, изготовленных из одной и той же гетероструктуры, но имеющих различные периоды преобразователя, соответствующие волновым векторам  $(5.25\text{--}197) \times 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Поверхностные акустические волны возбуждали на частоте, соответствующей их



**Рис. 1.** Дисперсия (а) трех нижних по частоте бернштейновских мод (линии B1, B2 и B3 различной интенсивности), полученная в результате решения уравнения (2) для случая  $\epsilon_{\text{eff}}(k) = \chi/2kd$  с параметрами полевого транзистора на основе GaAs:  $m^* = 0.067m_e$ ,  $\chi = 12.8$ ;  $d = 142 \times 10^{-9}$  м,  $V_F = 1.88 \times 10^5$  м/с, что соответствует электронной плотности  $n_s = 1.9 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Диаграмма (б) интенсивности микроволнового поглощения двумерной электронной системой в полевом транзисторе, эквивалентном представленному на рис. (а), полученная по формуле (3) в магнитном поле 0.1 Тл,  $\tau = 80 \times 10^{-12}$  с. Белые точки воспроизводят законы дисперсии бернштейновских мод, представленные на рис. (а). Темными штриховыми линиями показан спектр (1) для тех же значений параметров.

резонансу в конкретном преобразователе. Диапазон частот возбуждения составил от 0.24 до 9 ГГц. Микроволновое поглощение измеряли на более высоких частотах — от 20 до 180 ГГц. Основная часть данных получена в магнитных полях с индукцией 0.1–0.3 Тл. Преобразователь изготавливали на части поверхности образца вне области, в которой проводили измерения поглощения методом фотолуминесценции. Плотность электронов во всех образцах  $n_s = 3.9 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Более подробная информация о деталях эксперимента дана в [9]. Возбуждение поверхностных акустических волн приводило к модуляции свойств двумерной электронной системы, а также к возникновению периодического электрического поля в силу пьезоэлектрических свойств материала гетероструктуры. Появление периодического возмущения в

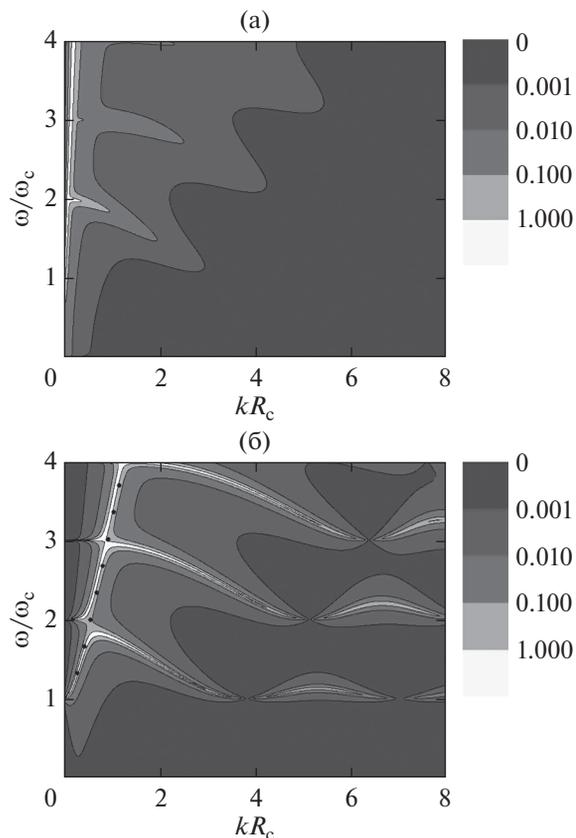


**Рис. 2.** Сравнение результатов эксперимента [9] (символы, за исключением крестиков) с расчетом, выполненным по формуле (2) для двумерной электронной системы с параметрами, соответствующими экспериментальным  $n_s = 3.9 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ,  $V_F = 0.85 \times 10^5 \text{ м/с}$ , и теми же указанными абсолютными значениями волновых векторов  $k$ . Стрелками около нижнего (верхнего) семейства вычисленных кривых отмечены положения нулей функции Бесселя  $J_1(kR_c)$  ( $J_2(kR_c)$ ).

двумерной электронной системе обеспечивает связь между падающей электромагнитной волной и магнитоплазменной волной с соответствующим волновым вектором, аналогично тому, как это было установлено в структурах с затвором, образованном периодической системой металлических полосок [8]. Индуцированные поверхностными акустическими волнами пики микроволнового поглощения ожидаются на линиях дисперсии магнитоплазменных волн, т.е. бернштейнских мод.

Результаты расчетов закона дисперсии, полученные в ходе решения уравнения (2) для различных фиксированных абсолютных значений волнового вектора, использованных в [9], и изменяющегося магнитного поля, показаны на рис. 2 сплошными линиями. Отметим почти полное совпадение рассчитанных кривых при  $kR_c > 1$ , т.е. их приближенную параметризацию в этой области. Анализ уравнения (2) показывает, что эта параметризация обусловлена большим фактором перед суммой для всех рассмотренных значений  $k$ . Действительно, минимальная величина этого фактора, получаемая при самом большом волновом векторе, равна 37. В таком случае в уравнении (2) можно пренебречь единицей. Закон же дисперсии, полученный в результате решения такого упрощенного уравнения, очевидно, параметризуется в координатах  $(kR_c, \omega/\omega_c)$ . Такое решение для нижней бернштейновской моды показано на рис. 2 крестиками. Оно действительно хорошо совпадает с решениями полного уравнения (2).

Еще одной особенностью решений уравнения (2) является универсальное положение минимумов на каждой ветви бернштейнских мод. Для моды



**Рис. 3.** Диаграммы распределения интенсивности поглощения микроволнового излучения в координатах  $(kR_c, \omega/\omega_c)$ , вычисленные по формуле (3) для двумерной электронной системы в гетероструктуре GaAs/AlGaAs без затвора ( $\epsilon_{\text{eff}} = 6.9$ ) и двух абсолютных значений волнового вектора: а –  $5.25 \times 10^5$ ; б –  $197 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Вычисления выполнены для  $\tau = 380 \times 10^{-12} \text{ с}$ . Темными точками на рис. (б) показан спектр (1) при соответствующих значениях параметров.

с номером  $\ell$  эти минимумы находятся в точках  $(j_{\ell,s}, \ell)$ , где значения  $j_{\ell,s}$  являются нулями функции Бесселя порядка  $\ell$ , и  $s = 1, 2, \dots$ . Очевидно, эти универсальные значения – результат нелокальной связи между высокочастотным полем и током и отражают эффект соизмеримости волнового вектора плазменного возбуждения с циклотронным радиусом электронов на поверхности Ферми [15]. Сравним результаты расчета и эксперимента. Отметим, что в расчете фактически отсутствуют подгоночные параметры. Экспериментальные данные подтверждают параметризацию закона дисперсии бернштейнских мод в координатах  $(kR_c, \omega/\omega_c)$  при  $kR_c > 1$ , где точки, полученные при разных абсолютных значениях волнового вектора, совпадают. В этой области экспериментальные и теоретические кривые демонстрируют немонотонную зависимость от  $kR_c$ , причем в случае нижней моды все они имеют минимум, находящийся вблизи  $kR_c \approx 3.8$ , где обращается в ноль функция  $J_1(kR_c)$ . Однако экспериментальное значение величины

$\omega/\omega_c$  в этом минимуме заметно отличается от вычисленного, что может быть связано с необходимостью более тщательного учета факторов реального эксперимента. Для второй моды также наблюдается немонотонная зависимость с минимумом, однако здесь различаются и положение, и глубина минимума. Таким образом, расчет и эксперимент демонстрируют хорошее качественное согласие.

На рис. 3 приведены результаты расчета поглощаемой микроволновой мощности для минимального и максимального экспериментальных абсолютных значений волнового вектора. Так же, как и на рис. 1б, положения максимумов поглощения совпадают с линиями дисперсии соответствующих бернштейновских мод, представленных на рис. 2. Из сравнения рис. 3а и 3б нетрудно видеть, что возможность наблюдения поглощения бернштейновскими модами, включая все его особенности, в области  $kR_c > 1$  сильно возрастает при увеличении длины волнового вектора. Этот результат также коррелирует с наблюдениями [9].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ законов дисперсии бернштейновских мод и силы их осциллятора. Установлены основные характерные особенности этой дисперсии, которые качественно подтверждаются экспериментальными результатами.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bernstein I.B.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.10>
2. *Chiu K.W., Quinn J.J.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. № 11. P. 4724. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.4724>
3. *Ono M.* // Physics Fluids. B. 1993. V. 5. № 2. P. 241. <https://doi.org/10.1063/1.860569>
4. *Kuznetsov A.A.* // Astronomy Astrophysics. 2005. V. 438. № 1. P. 341. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20052712>
5. *Хусамеева А.П., Шенетильников А.В., Муравьев В.М., Нефёдов Ю.А., Кукушкин И.В.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. № 4. С. 707. <https://doi.org/10.31857/S0044451020040148>
6. *Batke E., Heitmann D., Kotthaus J.P., Ploog K.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. № 21. P. 2367. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.2367>
7. *Batke E., Heitmann D., Tu C.W.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 10. P. 6951. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.6951>
8. *Allen S.J., Tsui D.C., Logan R.A.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. № 17. P. 980. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.38.980>
9. *Кукушкин И.В., Волков В.А.* Двумерная электронная жидкость в сильном магнитном поле. Магнитоплазмы, магниторотоны, композитные фермионы. М.: Физматкнига, 2016. 96 с.
10. *Дорожкин С.И., Капустин А.А., Уманский В., Смет Ю.Х.* // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. № 10. С. 697. <https://doi.org/10.31857/S1234567821100116>
11. *Aïzin G.R., Gumbs G.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 3. P. 1890. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1890>
12. *Волков В.А., Тахтамиров Э.Е.* // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. № 4. С. 681. <https://doi.org/10.1134/S1063776107040115>
13. *Дорожкин С.И., Капустин А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. № 2. С. 101. <https://doi.org/10.7868/S0370274X1502006X>
14. *Chaplik A.V.* // Sov. Phys. JETP. 1972. V. 35. № 2. P. 395. [http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e\\_035\\_02\\_0395.pdf](http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_035_02_0395.pdf)
15. *Chaplik A.V., Heitmann D.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. № 17. P. 3357. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/17/012>

## Bernstein Modes in Two-Dimensional Electron Systems

A. A. Kapustin<sup>1, \*</sup>, S. I. Dorozhkin<sup>1</sup>, and I. V. Kukushkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

\*e-mail: [kapustin@issp.ac.ru](mailto:kapustin@issp.ac.ru)

The dispersion laws  $\omega(k)$  of Bernstein modes have been calculated for ungated 2D electron systems, as well as those incorporated in the channel of a field-effect transistor. These modes represent the general type of magnetoplasma oscillations in such systems. The peculiarities of the dispersion laws have been pointed out, which include their parametrization in  $(kR_c, \omega/\omega_c)$  coordinates and non-monotonic dependence with universal positions of minima, determined by the zeros of the Bessel functions and integers. Here,  $\omega$  is the angular frequency of the mode,  $\omega_c$  is the electron cyclotron frequency,  $k$  is the magnetoplasmon wave vector, and  $R_c$  is the electron cyclotron radius. The calculation results qualitatively agree with the presented experimental data on the resonant microwave absorption induced in a 2D electron system of the GaAs/AlGaAs heterostructure by surface acoustic waves. The calculated dispersion laws are compared with the well-known magnetoplasmon spectrum and their partial coincidence is pointed out. It is shown that the absorption of electromagnetic waves with a wave vector  $k$  lying in the plane of the 2D system has maxima on the dispersion lines of Bernstein modes, and these maxima have the largest amplitudes in the regions of dispersion branches close to the magnetoplasmon spectrum.

**Keywords:** magnetoplasmons, microwave radiation, Bernstein modes, dispersion law, cyclotron resonance harmonics, GaAs/AlGaAs heterostructures, surface acoustic waves, field-effect transistor, absorption, geometric resonances.

УДК 573.2.539.1.87

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ Fe В ЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$

© 2021 г. В. Д. Седых<sup>а, \*</sup>, О. Г. Рыбченко<sup>а</sup>, Н. В. Барковский<sup>а</sup>, А. И. Иванов<sup>а</sup>, В. И. Кулаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН им. Ю.А. Осипьяна, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 21.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии проведено исследование структурных особенностей и валентных состояний железа в замещенном феррите стронция  $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$  после ряда отжигов в вакууме при разных температурах (от 400 до 650°C). Рентгеновские данные показывают, что два образца с крайними по содержанию кислорода составами ( $Sr_2LaFe_3O_9$  и  $Sr_2LaFe_3O_8$ ) – однофазные и имеют ромбоэдрическую и ромбическую структуру соответственно. При появлении вакансий происходит изменение структурного состояния, появляется многофазность, образуется промежуточная ромбическая фаза, близкая по структуре к фазе  $Sr_4Fe_4O_{11}$  чистого феррита стронция. Соотношение количества фаз в смеси меняется по мере уменьшения содержания кислорода. При достижении концентрации кислородных вакансий, равной одной вакансии на три перовскитные ячейки, образуется конечная ромбическая фаза  $Sr_2LaFe_3O_8$ . Согласно полученным мессбауэровским данным, в образце с ромбоэдрической структурой  $Sr_2LaFe_3O_9$  ионы железа имеют два валентных состояния:  $Fe^{4+}$  с октаэдрическим симметричным кислородным окружением и усредненное валентное состояние  $Fe^{3.3+}$ . Образец с ромбической структурой  $Sr_2LaFe_3O_8$ , исходя из мессбауэровских данных, магнитный, железо имеет валентное состояние  $Fe^{3+}$  с двумя кислородными окружениями, октаэдрическим и тетраэдрическим, как и в браунмиллеритной фазе незамещенного  $Sr_2Fe_2O_5$ . Анализ полного набора валентных состояний железа, их перераспределения по мере уменьшения содержания кислорода, а также переходов из парамагнитного состояния в магнитно-упорядоченное позволил соотнести информацию о локальном окружении катионов железа со структурными данными.

**Ключевые слова:** замещенные перовскитоподобные оксиды, фазовые переходы, валентные состояния железа, рентгеновская дифракция, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021110170

### ВВЕДЕНИЕ

Замещенные перовскитоподобные оксиды имеют широкую область применения: от возможности их использования в качестве катодных материалов в топливной энергетике до спинтроники, опто- и микроэлектроники [1–3]. Недавно появились публикации о сильных антибактериальных свойствах этих соединений [4]. Как с научной, так и с прикладной точки зрения важно знать влияние содержания кислорода (появление вакансий) на структуру и свойства этих оксидов.

Частичное замещение  $Sr^{2+}$  на  $La^{3+}$  в базовом незамещенном оксиде  $SrFeO_{3-\delta}$  ( $Sr_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ ) изменяет содержание кислорода, приводит к повышению температуры Нееля [5]. Введение кислородных вакансий в решетку в ходе вакуумных отжигов может вызывать фазовые превращения, появление разнообразных магнитных структур. Магнитные свойства этих соединений являются

результатом суперобменного механизма, включающего  $3d$ - электроны ионов переходного металла и  $p$ -орбитали кислорода [6], т.е. кислород играет здесь очень важную роль.

Согласно [7], в  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  в зависимости от  $x$  существует три области фаз: ромбическая ( $0 < x < 0.2$ ), ромбоэдрическая ( $0.3 < x < 0.5$ ) и кубическая ( $0.6 < x < 1.0$ ). В других работах [5, 8–11] указывается, что при  $x = 2/3$  соединение имеет ромбоэдрическую структуру, т.е. единой точки зрения на структурное состояние этих соединений в литературе пока не существует. Это объясняется тем, что в ромбоэдрической модификации имеется небольшое сжатие вдоль одной из пространственных диагоналей кубической ячейки. Близость к кубической решетке (малость искажения), вероятнее всего, и есть причина неоднозначности в определении структуры.

**Таблица 1.** Структура  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$  после различных термообработок

Образец	Фазы, пространственная группа					
	$R-3c$		$Cmmm$ , близкая к $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$		$\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ , $Pmma$	
	параметры ячеек, Å	доли фаз, %	параметры ячеек, Å	доли фаз, %	параметры ячеек, Å	доли фаз, %
1300SC	$a = 5.483$ $c = 13.408$	100	—	—	—	—
400AV	$a = 5.489$ $c = 13.463$	64	$a = 11.048$ $b = 7.728$ $c = 5.510$	36	—	—
450AV	$a = 5.497$ $c = 13.567$	16	$a = 11.050$ $b = 7.729$ $c = 5.534$	52	$a = 5.519$ $b = 11.899$ $c = 5.605$	32
500AV	$a = 5.529$ $c = 13.509$	10	$a = 11.056$ $b = 7.728$ $c = 5.520$	36	$a = 5.516$ $b = 11.895$ $c = 5.605$	54
650AV	—	—	—	—	$a = 5.516$ $b = 11.894$ $c = 5.603$	100

Анализ литературных данных показывает, что методы приготовления образцов, как правило, отличаются [5, 8, 10–13], поэтому очень трудно сопоставлять результаты.

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии проведено исследование структурных особенностей и валентных состояний железа в замещенном феррите стронция  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$  после разных условий термообработки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический образец  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$  получен золь-гель методом на воздухе. В качестве исходных реагентов использовались нитраты стронция, железа и лантана в стехиометрическом соотношении и глицин. Детали синтеза описаны в работе [14]. После синтеза на воздухе при температуре 1300°C образец медленно охлаждался вместе с печью (slow cooling, SC) до комнатной температуры. Затем проводился отжиг в вакууме (AV)  $10^{-3}$  Торр при температурах 400, 450, 500 и 650°C. Обозначения: 1300SC – образец, синтезированный при 1300°C, 400AV – образец, отожженный в вакууме при 400°C.

Структурная аттестация образцов проводилась на дифрактометре Siemens-D500 с использованием  $\text{FeK}_\alpha$ - и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения. Фазовый анализ, расчет рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек выполнены с помощью программ Powder Cell 2.4 и Match3.

Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре CM 1101, работающем в режиме по-

стоянного ускорения, с использованием радиоактивного источника  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Мессбауэровские спектры обрабатывались с помощью программ MossFit (версия 3.1) и SpectrRelax [15].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный образец  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ , синтезированный с медленным охлаждением (1300SC), имеет, согласно рентгеновским данным, ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R-3c$ ) с параметрами ячейки  $a = 5.483$  Å,  $c = 13.408$  Å в гексагональной установке (табл. 1) или,  $a = 5.475$  Å,  $\alpha = 60.07^\circ$  в ромбоэдрической установке, дифракционная картина приведена на рис. 1. Близость угла  $\alpha$  к  $60^\circ$  свидетельствует о том, что ячейка является результатом очень слабого искажения кубической структуры.

Мессбауэровский спектр образца  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$  1300SC, измеренный при комнатной температуре, показан на рис. 2а. Разложение спектра на два синглета, а не представление его одним синглетом, как может показаться на первый взгляд, дает наименьшую погрешность. Изомерный сдвиг одного синглета типичен для  $\text{Fe}^{4+}$  в симметричной октаэдрической координации. Второй подспектр соответствует усредненному валентному состоянию железа  $\text{Fe}^{3.5+}$ , или его можно рассматривать как степень окисления, которая может быть дробной. Его значение изомерного сдвига находится между значениями соответствующих сдвигов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ . Согласно работам [5, 12] такое усредненное валентное состояние Fe обусловлено быстрой передачей электрона (временная

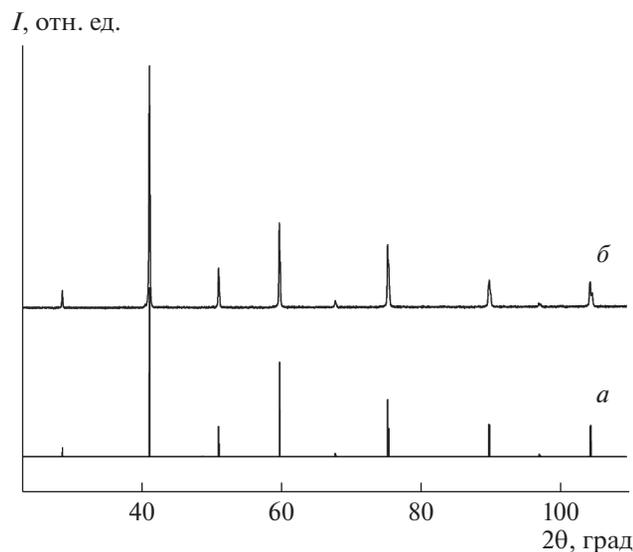


Рис. 1. Расчетная дифракционная картина  $R-3c$  (а), дифрактограмма образца  $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ , 1300SC (б).

константа  $<10^{-8}$  с). Параметры полученных подспектров приведены в табл. 2. Оценка количества кислорода в синтезированном соединении из мессбауэровских данных дает состав  $Sr_2LaFe_3O_{9.04}$ , т.е. в пределах ошибки имеем практически стехиометрическое соотношение по кислороду (табл. 2).

Мессбауэровский спектр синтезированного образца, измеренный при 90 К (рис. 2б), показывает переход в магнитно-упорядоченное состояние при понижении температуры: спектр обрабатывался двумя магнитными подспектрами (табл. 2). Сравнение значений изомерного сдвига подспектров при 300 и 90 К (табл. 2) показывает, что подспектр с большей величиной эффективного магнитного поля можно приписать ионам  $Fe^{3+}$ , а подспектр с меньшей величиной ионам  $Fe^{4+}$ . Переход  $Fe^{3.5+}$  в  $Fe^{3+}$  при понижении температуры можно объяснить “замораживанием” процесса быстрой передачи электрона.

Отжиг образцов в вакууме 400AV приводит к уширению некоторых линий на дифрактограмме со стороны малых углов и появлению слабых дополнительных линий (рис. 3з). Обработка данных показывает, что помимо ромбоэдрической фазы проявляется дополнительная ромбическая фаза, близкая к ромбической фазе  $Sr_4Fe_4O_{11}$  базового соединения. Такая же дополнительная фаза наблюдалась ранее в работе [5], которую авторы условно назвали “тетрагональной” ( $a = 3.910 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.867 \text{ \AA}$ ). Однако в нашем случае описание этой дополнительной фазы моделью, близкой к  $Sr_4Fe_4O_{11}$ , дает хорошее согласие с экспериментом. Параметры решетки этой фазы и ее доля в двухфазной смеси приведены в табл. 1. При уве-

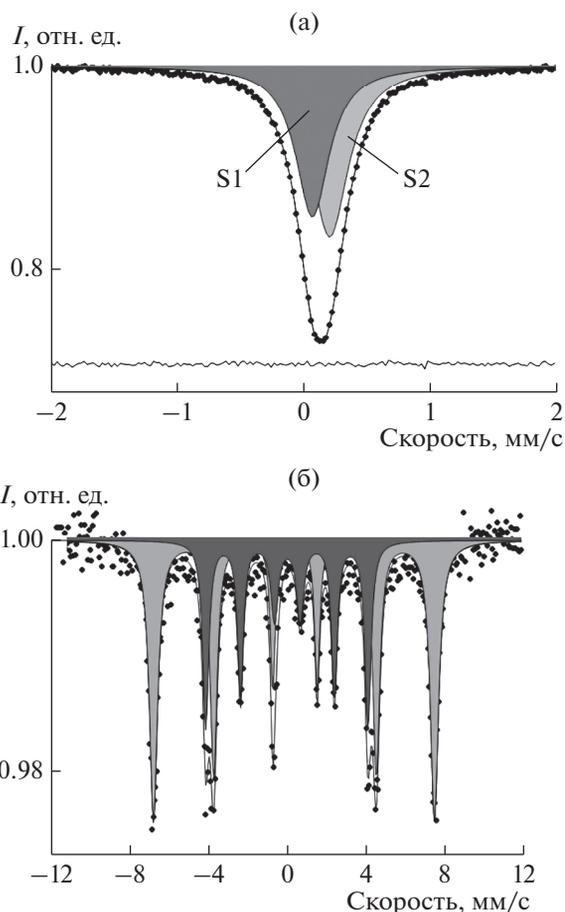


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образца  $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$  1300SC, измеренные при 300 (а) и 90 К (б).

личении температуры отжига в вакууме 450AV и 500AV дифракционная картина показывает появление третьей фазы, ромбической фазы  $Sr_2LaFe_3O_8$ , известной в литературе [16], количество которой растет с температурой (табл. 1, рис. 3д, е).

Мессбауэровский спектр образца 400AV показан на рис. 4а. Кроме парамагнитной части появляется магнитный секстет с эффективным магнитным полем  $H_n = 42.3 \text{ Т}$ , который, согласно изомерному сдвигу, соответствует  $Fe^{3+}$ , т.е. происходит частичный переход в магнитное состояние, температура Нееля повышается. Спектр также был получен на малых скоростях, чтобы выявить тонкую структуру парамагнитной части. Наименьшую погрешность показало разложение спектра на пять подспектров: синглет  $S1$  и дублет  $D1$ , соответствующие  $Fe^{4+}$ , и дублеты  $D2$  и  $D2'$ , соответствующие  $Fe^{3.5+}$  с разными степенями искажения окружения, дублет  $D3$ , соответствующий  $Fe^{3+}$ , и незначительный вклад (3%)  $D4$  от двух внутренних линий секстета. Параметры подспектров приведены в табл. 2. Учитывая полученные рентгеновские данные, подспектры, соответствую-

**Таблица 2.** Мессбауэровские параметры подспектров при температуре 300 и 90 К образцов  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ 

Образец	Валентность Fe	$T = 300 \text{ K}$				Содержание кислорода, $9 - \delta$
		IS	$\Delta$	$H_n$	A	
1300SC	4 + (S1)	0.04	—	—	46	9.04(2)
	3.5 + (S2)	0.18	—	—	54	
400AV	4 + (S1)	0.07	—	—	15	8.73(2)
	4 + (D1)	0.05	0.23	—	23	
	3.5 + (D2)	0.16	0.77	—	16	
	3.5 + (D2')	0.17	1.18	—	6	
	3 + (D3)	0.32	0.17	—	18	
	3 + (Sx1)	0.34	0.77	423	22	
	450AV	4 + (D1)	−0.02	0.53	—	
3 + (Sx1)	0.30	0.82	424	35		
3 + (O) (Sx2)	0.34	0.37	508	24		
3+ (T) (Sx3)	0.26	−0.84	388	11		
500AV	4 + (D1)	−0.01	0.65	—	15	8.33(2)
	3 + (Sx1)	0.27	0.81	424	31	
	3 + (O) (Sx2)	0.31	0.38	510	36	
	3 + (T) (Sx3)	0.14	−0.71	376	18	
650AV	4 + (D1)	0.09	0.35	—	3	8.00(2)
	3 + (O) (Sx2)	0.33	0.39	510	65	
	3 + (T) (Sx3)	0.15	−0.71	375	32	
$90 \text{ K}$						
1300SC	4+	0	0.03	255	36	—
	3+	0.37	0.05	442	64	—

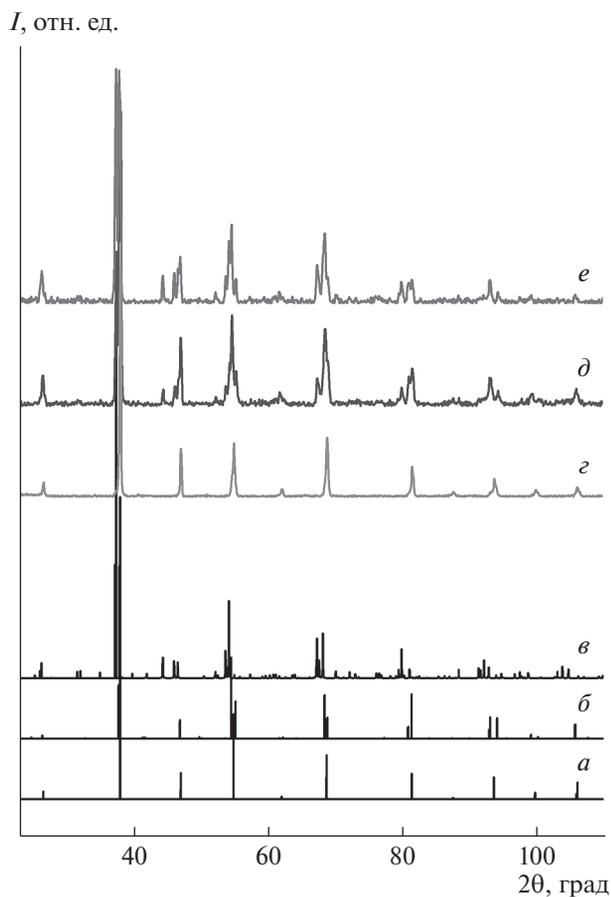
IS — изомерный сдвиг (относительно ОЦК Fe при 300 К), мм/с;  $\Delta$  — квадрупольное расщепление, мм/с;  $H_n$  — эффективное магнитное поле на ядре  $^{57}\text{Fe}$ , кЭ; A — вклад данного подспектра, %. S, D, Sx — синглет, дублет, секстет соответственно, (O) — октаэдрическое окружение, (T) — тетраэдрическое окружение.

ющие  $\text{Fe}^{3+}$ , можно отнести к ромбической фазе, близкой к  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ . С повышением температуры количество парамагнитной фазы в образцах значительно уменьшается (рис. 4б). Магнитная часть состоит из трех подспектров: магнитного секстета с  $H_n = 42.4 \text{ T}$ , соответствующего  $\text{Fe}^{3+}$ , и двух секстетов, похожих на соответствующие спектры браунмиллеритной фазы незамещенного  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , в которой  $\text{Fe}^{3+}$  имеет два локальных кислородных окружения: октаэдрическое и тетраэдрическое [14] (табл. 2). Учитывая рентгеновские данные, эти два секстета можно отнести к ромбической фазе  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ , количество которой сильно растет с температурой. Исходя из мессбауэровских данных, оценка количества кислорода в образцах 400AV, 450AV и 500AV дает  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.73}$ ,  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.46}$  и  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.33}$  соответственно представлена в табл. 2.

Дифрактограмма образца, отожженного в вакууме 650AV (рис. 5), показывает образование чистой ромбической фазы  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$  с параметрами решетки  $a = 5.516 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.894 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.603 \text{ \AA}$ .

Мессбауэровский спектр образца 650AV приведен на рис. 6. Спектр состоит из двух магнитных подспектров и небольшой (4%) парамагнитной добавки, параметры которых приведены в табл. 2, т.е. при отжиге в вакууме 650AV происходит переход в магнитно-упорядоченную фазу, в которой трехвалентное железо  $\text{Fe}^{3+}$  имеет два кислородных окружения: октаэдрическое и тетраэдрическое, как и в  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (табл. 2). Оценка количества кислорода в образце 650AV дает  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ .

Таким образом, из полученных данных следует, что два образца с крайними составами по содержанию кислорода  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$  и  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$  однофазные, т.е. когда появляется одна вакансия на три перовскитные ячейки, образуется фаза  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ . Остальные образцы с промежуточными кислородными состояниями являются не однофазными и представляют собой смесь фаз. Количество дополнительной ромбической фазы, близкой к фазе  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ , достигает максимума в области состава  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.5}$ , затем начинает па-



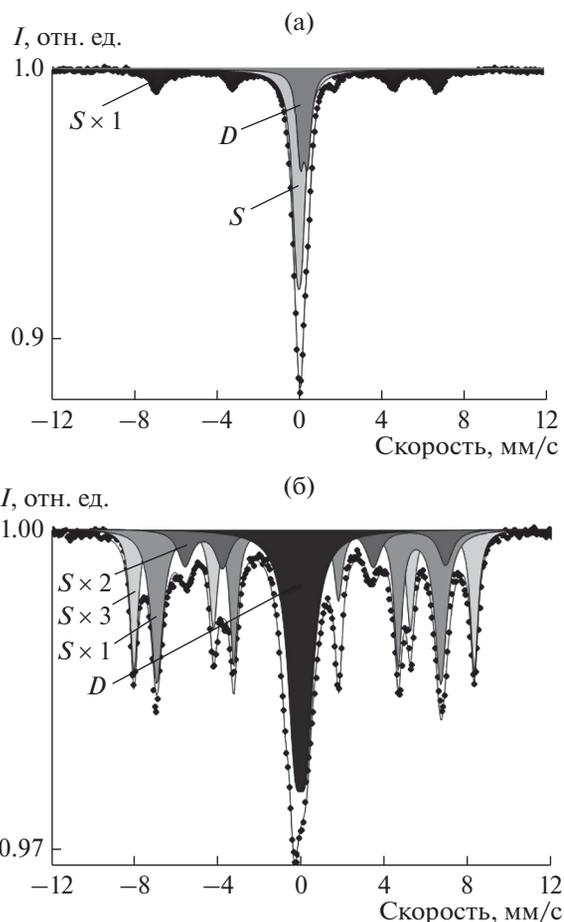
**Рис. 3.** Расчетные дифрактограммы: *a* –  $R\text{-}3c$ , *б* –  $Cmmm$ , близкая к  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ , *в* –  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ ; дифрактограммы образца, отожженного в вакууме: *z* – 400AV, *д* – 450AV, *е* – 500AV.

дать. В этой же области состава появляется ромбическая фаза  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ .

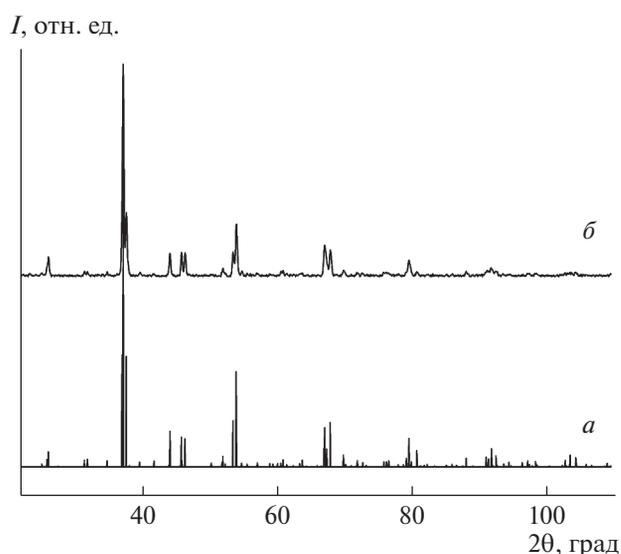
С помощью мессбауэровских данных можно достаточно точно идентифицировать только фазу  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ , в которой валентности железа, его окружение и сверхтонкие поля на ядрах железа отличаются от всех других фаз. Трудности в идентификации других фаз возникают из-за того, что в разных фазах могут быть одинаковые валентные состояния железа, и ошибка при идентификации фазового состава возрастает.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии исследованы структурные особенности и валентные состояния железа в замещенном феррите стронция  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$  в зависимости от условий термообработки (отжиг в вакууме  $10^{-3}$  Торр) при температурах 400–650°C. Замещение 33% Sr на La приводит к росту количества кислорода в синтезированном образце до



**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры образцов: *a* – 400AV, *б* – 450AV.



**Рис. 5.** Расчетная дифрактограмма  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ ,  $Pnma$  (*a*), дифрактограмма образца 650AV (*б*).

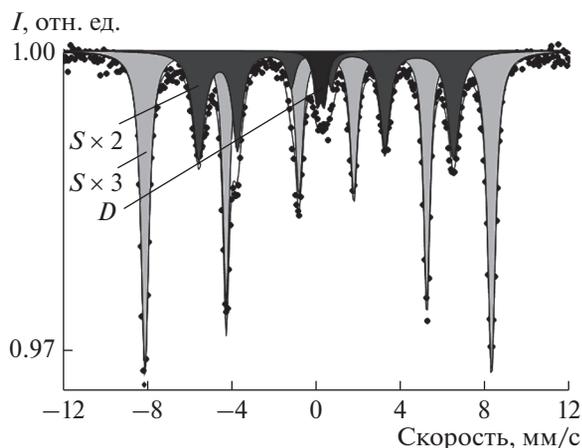


Рис. 6. Мессбауэровский спектр образца 650AV.

стехиометрического состава и, следовательно, к уменьшению искажения окружения атомов железа.

Серия отжигов в вакууме при разных температурах позволила проследить характер перехода из одной однофазной структуры  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$  в другую  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$  с изменением содержания кислорода, изучить перераспределение валентных состояний железа, магнитные переходы из парамагнитного состояния в магнитно-упорядоченное.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lan A., Mukasyan A.S. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 9573.
2. Wang Y., Chen J., Wu X. // Mater. Lett. 2001. V. 49. P. 361.
3. Yin C., Liu Q., Decourt R., Pollet M. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 3228.
4. Abdel-Khalek E.K., Rayan D.A., Askar Ahmed. A., Abdel Maksoud M.I.A., El-Bahnasawy H.H. // J. Sol-Gel Sci. and Technology. Online 10 November 2020, <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05431-8>
5. Battle P.D., Gibb N.C., Nixon S. // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. P. 75.
6. Goodenough J.B. In Progress in Solid State Chemistry, ed. by H. Reiss. London: Pergamon, 1971. V. 5. P. 145.
7. Gallagher P.K., MacChesney J.B. // Symp. Faraday Soc. 1967. V. 1. P. 40.
8. Battle P.D., Gibb T.C., Lightfoot P. // J. Solid State Chem. 1990. V. 84. P. 271.
9. Takano M., Kawachi J., Nakanishi N., Takeda Y. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 75.
10. Yang J.B., Yelon W.B., James W.J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184415.
11. Saha-Dasgupta T., Popovic Z.S., Satpathy S. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 045143.
12. Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S. // J. Solid State Chem. 1988. V. 77. P. 124.
13. Da Silva R.B., Soares J.M., da Costa José. A.P., de Araújo J.H., Rodrigues A.R., Machado F.L.A. // JMMM. 2018. V. 466. P. 306.
14. Седых В.Д., Рыбченко О.Г., Некрасов А.Н., Конева И.Е., Кулаков В.И. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 6. С. 1162.
15. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proceed. 2012. V. 1489. P. 178.
16. Battle P.D., Gibb T.C., Lightfoot P. // J. Solid State Chem. 1990. V. 84. P. 237.

## Structural Transformations and Fe Valence States in Substituted Strontium Ferrite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$

V. D. Sedykh<sup>1</sup>\*, O. G. Rybchenko<sup>1</sup>, N. V. Barkovskii<sup>1</sup>, A. I. Ivanov<sup>1</sup>, and V. I. Kulakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

\*e-mail: sedykh@issp.ac.ru

Structural features and Fe valence states in substituted strontium ferrite  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$  after a series of annealing in vacuum at different temperatures from 400 to 650°C have been studied by XRD and Mössbauer spectroscopy. According to X-ray data, two samples with extreme (on oxygen content) compositions ( $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$  и  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ ) are single phase and have rhombohedral and orthorhombic structure, respectively. When a vacancy appears the structural state changes, multiphase states are formed, the intermediate orthorhombic phase close to the structure of non-substituted  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  arises. Relation of phase contents in a mixture changes as oxygen content decreases. When an oxygen vacancy concentration reaches one vacancy per three perovskite unit cell the final orthorhombic phase  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$  is formed. According to the obtained Mössbauer data, Fe ions in the sample  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$  with a rhombohedral structure have two valence states:  $\text{Fe}^{4+}$  with an octahedral symmetric oxygen environment and an averaged-valence state  $\text{Fe}^{3.5+}$ . The sample  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$  with an orthorhombic structure, according to Mossbauer data, is magnetic one; an iron ion has the  $\text{Fe}^{3+}$  valence state with two oxygen environments, octahedral and tetrahedral like in a brownmillerite phase of non-substituted  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Analysis of a total data set of Fe valence states, of their redistribution as an oxygen concentration decreases, and of transitions from paramagnetic state to magnetic-ordering one allows us to correlate the information on a local environment of Fe cations with the structural data.

**Keywords:** substituted perovskite-like oxides, phase transitions, Fe valence states, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy.

УДК 543.062

## РОЛЬ ВЫСОКОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ Fe(IV), Cu(III) И Bi(V) В ПРОЦЕССАХ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

© 2021 г. Н. В. Барковский\*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: barkov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 28.03.2021 г.

С использованием методов рентгенофазового анализа, потенциометрии и химического анализа изучено влияние высоковалентных форм Fe(IV), Cu(III) и Bi(V) на процессы фазообразования в системах Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O. Показано, что в зависимости от условий отжига (температуры и парциального давления кислорода) синтезируются сложные оксиды, в которых содержание кислорода определяется “смешанно-валентным” состоянием железа, меди или висмута. Синтезы оксидов в рассматриваемых системах происходят однотипно – через образование при высокотемпературных отжигах обедненных кислородом фаз. В процессе медленного охлаждения или низкотемпературной обработки в кислородсодержащей атмосфере эти фазы насыщаются кислородом с окислением Fe(III) → Fe(IV), Cu(I) → Cu(II) → Cu(III) и Bi(III) → Bi(V) и образуют фазы с магнитными (Sr–Fe–O) и сверхпроводящими (Y(Eu)–Ba–Cu–O и K–Ba–Bi–O) свойствами. Методами химического анализа установлено, что окислительная способность Bi(V) по отношению к восстановителям выше, чем окислительные способности Fe(IV) и Cu(III), у которых они сопоставимы.

**Ключевые слова:** системы Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O, K–Ba–Bi–O, валентное состояние, дифракция рентгеновских лучей, дифракционные картины, потенциометрия.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110066

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов с переменной валентностью представляют собой многочисленный класс соединений с интересными физико-химическими свойствами, среди которых известны сегнетоэлектрики (BaTiO<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, LiNbO<sub>3</sub>), мультиферроики (BiFeO<sub>3</sub>), высокотемпературные сверхпроводники (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>), оксиды с колоссальным магнитосопротивлением (LaMnO<sub>3</sub>), топологические изоляторы, фотокатализаторы (BaBiO<sub>3</sub>) и прочие соединения. Оксиды металлов являются не только объектами научного исследования (в фундаментальной физике конденсированного состояния вещества, в химии твердого тела), но и перспективными материалами для практического применения. Современный уровень развития техники требует создания новых материалов с функциональными свойствами, необходимых для энергетики, космонавтики, электротехники, микроэлектроники, спинтроники, поэтому поиск, синтез и изучение свойств оксидов металлов с переменной валентностью актуальны на сегодняшний день.

Оксид SrFeO<sub>3-x</sub> [1–4] привлекает внимание многих исследователей из-за высокой смешанной кислородной и электронной проводимости, что позволяет рассматривать его как потенциальный материал для создания различных электрохимических устройств (газовых сенсоров, электродов для кислородных датчиков, кислородных насосов, топливных элементов и других). Оксид SrFeO<sub>3-x</sub> анионно-дефицитный и находится на сечении фазовой диаграммы тройной системы SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO<sub>2</sub> (SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–O<sub>2</sub> [5]), соответствующих различному парциальному давлению кислорода, т.е. разным соотношениям Fe(IV)/Fe(III) и различной средней степени окисления железа  $\bar{Fe}$ .

Исследование процессов фазообразования в системе Sr–Fe–O для центрального оксида состава Sr : Fe = 1 : 1 показывает, что кроме стехиометрического по содержанию кислорода оксида SrFeO<sub>3</sub> (пр. гр. *Pm3̄m*) получены обедненные кислородом фазы SrFeO<sub>2.875</sub> (Sr<sub>8</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>23</sub>) (пр. гр. *I4/mmm*, *a* = 10.929, *c* = 7.698 Å, *V* = 919.473 Å<sup>3</sup>) [3], SrFeO<sub>2.75</sub> (Sr<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) (пр. гр. *Cmmm*, *a* = 10.974, *b* = 7.702, *c* = 5.473 Å, *V* = 462.588 Å<sup>3</sup>) [3] и SrFeO<sub>2.5</sub>

( $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), являющиеся членами гомологической серии  $\text{SrFeO}_{3-1/n}$  при  $n = \infty, 8, 4, 2$  соответственно [1].

Насыщение обедненной кислородом фазы  $\text{SrFeO}_{3-x}$  до  $\text{SrFeO}_3$  с кубической структурой перовскита происходит при высоком давлении кислорода (34 МПа, 550°C [6], 30 МПа, 400°C, 24 ч, медленное охлаждение до температуры 200°C [3]) или в процессе электролиза [7]. Содержание кислорода в  $\text{SrFeO}_3$  определено методами термogrавиметрического анализа [3] и цериметрического [6] или дихроматометрического [7] титрования и соответствует формуле  $\text{SrFeO}_{2.998(5)}$  [3],  $\text{SrFeO}_{3.0}$  [6],  $\text{SrFeO}_{3.00(2)}$  [7]. Приведенные параметры кубической ячейки попадают в интервал  $a = 3.845\text{--}3.851(1) \text{ \AA}$  [7, 3].

Фаза с ромбической структурой браунмиллерита (минерал состава  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), представляющая собой оксид железа(III)-стронция  $\text{SrFeO}_{2.50}$ , формируется в условиях низкого парциального давления кислорода – в атмосфере аргона (1000°C, 2 ч) [7] и в восстановительных условиях (смесь аргона с 5%  $\text{H}_2$ , 500°C, 12 ч) [3].

Оксид  $\text{SrFeO}_{3-x}$  ( $3-x = 2.43\text{--}2.5$ ) образуется при пониженном давлении кислорода ( $P(\text{O}_2) = 1.4\text{--}286 \text{ Па}$ ) и  $T = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$  [8]. Могут быть получены образцы с 14% Fe(II) от общего содержания железа.

Дальнейшее восстановление в присутствии  $\text{CaH}_2$  позволяет получить слоистый  $\text{SrFe}^{2+}\text{O}_2$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $a = 3.991(1)$ ,  $c = 3.474(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 55.334 \text{ \AA}^3$ ) с необычной квадратно-плоскостной кислородной координацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [9]. Оксид  $\text{SrFe}^{2+}\text{O}_2$  обратимо окисляется до  $\text{SrFeO}_{2.5}$  и затем до  $\text{SrFeO}_{2.87}$  в мягких условиях ( $T = 130^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 0.1 \text{ МПа}$ ).

Как показывает анализ литературы, явления, наблюдаемые при получении оксидов Sr–Fe–O, характерны и для систем, содержащих другие элементы с переменной валентностью, в частности медь (Ba–Cu–O [10], Y–Ba–Cu–O [11], Eu–Ba–Cu–O [12]) и висмут (Ba–Bi–O [13], K–Ba–Bi–O [14]). Оксиды системы  $\text{BaO–CuO}_x$  состава 60.0–66.7 моль. % BaO, являющиеся матрицами для сверхпроводящих оксидов Y–Ba–Cu–O и Eu–Ba–Cu–O, характеризуются значениями  $\overline{\text{Cu}} = 2.10\text{--}2.17$  [10]. В [15] синтезирована низкотемпературная ромбическая фаза  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.45}$  (пр. гр.  $Immm$ ) с параметрами  $a = 4.0959$ ,  $b = 3.9047$ ,  $c = 12.9427 \text{ \AA}$ ,  $V = 206.996 \text{ \AA}^3$ , характеризующаяся средней степенью окисления меди  $\overline{\text{Cu}} = 2.90$ . Полностью окисленным можно получить центральный оксид системы Ba–Cu–O. В условиях низкотемпературного отжига в кислороде (550°C) [16] или на воздухе (580°C) [17] синтезирован ок-

сид  $\text{BaCuO}_{2.5}$  с сильно различающимися параметрами ячейки:  $a = 8.550$ ,  $b = 10.560$ ,  $c = 7.620 \text{ \AA}$ ,  $V = 687.994 \text{ \AA}^3$  и  $a = 8.564$ ,  $b = 7.415$ ,  $c = 20.827 \text{ \AA}$ ,  $V = 1336.456 \text{ \AA}^3$ . Причины не выявлены. По всей вероятности, химический состав синтезированных в [16, 17] оксидов различен.

Обогащенные медью оксиды Ba–Cu–O [10], как и обогащенные висмутом фазы Ba–Bi–O [13], формируются без участия, соответственно, Cu(III) и Bi(V): так, тетрагональный оксид  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  (пр. гр.  $P222$ ,  $a = 5.722$ ,  $c = 10.064 \text{ \AA}$ ,  $V = 329.508 \text{ \AA}^3$ ) [18] содержит только Cu(I), а оксиды ряда  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1\text{--}9$ ;  $n = 0\text{--}3, 5, 7, 9$ ) образуются только при участии Bi(III).

В системах Y(Eu)–Ba–Cu–O известны тетрагональные несверхпроводящие, обедненные кислородом оксиды  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  (Y-123) [11] и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  (Eu-123) [12]. По данным [19] при 700°C состав тетрагональной фазы  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , что соответствует значению  $\overline{\text{Cu}} = 1.67$ . При медленном охлаждении на воздухе или низкотемпературном отжиге в атмосфере кислорода тетрагональные оксиды Y(Eu) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  насыщаются кислородом и претерпевают фазовые превращения в ромбические сверхпроводящие фазы Y(Eu) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ . В [19] показано, что тетрагонализация  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  наступает, когда кислородный индекс  $y = 6.35$ , что соответствует  $\overline{\text{Cu}} = 1.90$ . Эти значения существенно ниже  $y = 6.5$  ( $\overline{\text{Cu}} = 2.00$ ), при котором наступает тетрагонализация оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  [20]. Полностью окисленные фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , содержащие только Cu(III), в литературе не описаны.

В системе Ba–Bi–O установлено [13] существование гомологических рядов изоструктурных оксидов бария-висмута  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1\text{--}9$ ;  $n = 0\text{--}3, 5, 7, 9$ ),  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  ( $m = 1\text{--}10$ ;  $n = 0\text{--}5, 7\text{--}9, 11, 13, 17$ ) с перовскитоподобной структурой и средней степенью окисления висмута  $\overline{\text{Bi}} = 3.0\text{--}5.0$ .

При термическом разложении оксида  $\text{BaBiO}_3$ , являющегося центральным в системе Ba–Bi–O, образуются обедненные кислородом фазы ряда  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21]. В отличие от вакансионно-упорядоченных оксидов  $\text{SrFeO}_{3-1/n}$  ( $n = \infty, 8, 4, 2$ ) [3] члены ряда  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) катионно-упорядочены, изоструктурны и имеют близкие параметры тетрагональных перовскитоподобных ячеек, что затрудняет их идентификацию по дифракционным картинам. Однако идентификация обедненных кислородом фаз стала возможной благодаря наличию картин электронной дифракции для отдельных членов ряда  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  [21]. В структуре

оксидов  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  упорядочены плоскостями  $\text{Bi-O}$ , содержащие  $\text{Bi(V)}$  и  $\text{Bi(III)}$  и только  $\text{Bi(III)}$ .

Оксиды гомологического ряда  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1-9$ ;  $n = 0-3, 5, 7, 9$ ) [13] являются матрицами, из которых строятся катионно-упорядоченные перовскитоподобные несверхпроводящие фазы ряда  $\text{KBa}_{m-1}\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 4-7$ ;  $n = 1-6$ ) [22]. Эти фазы обогащены  $\text{Bi(III)}$  и характеризуются средней степенью окисления висмута  $\overline{\text{Bi}} = 3.06-3.32$ . Они образуются в атмосфере аргона или на воздухе при  $T = 800-970^\circ\text{C}$ . В условиях низкотемпературного ( $450^\circ\text{C}$ ) отжига в атмосфере кислорода или в процессе электролиза формируются фазы ряда  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , производного от  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1-9$ ;  $n = 0-3, 5, 7, 9$ ) [13], обладающие сверхпроводящими свойствами ( $T_c = 35-4.2\text{ K}$ ) [14]. Сверхпроводящие оксиды  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  больше обогащены кислородом по сравнению с членами рядов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  и  $\text{KBa}_{m-1}\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ . Вхождение каллия в матрицы оксидов бария-висмута  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , в которых  $\overline{\text{Bi}} = 3.00-3.06$  [13], сопровождается окислением  $\text{Bi(III)} \rightarrow \text{Bi(V)}$  до  $\overline{\text{Bi}} = 4.35-4.56$ . Эти значения характерны для сверхпроводящих оксидов ряда  $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  и получены на наиболее качественных кристаллах этих оксидов, выращенных методом электролиза [14].

Целью настоящей работы было выявление роли высоковалентных металлов –  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$  и  $\text{Bi(V)}$  – в формировании сложных оксидов в системах  $\text{Sr-Fe-O}$ ,  $\text{Ba-Cu-O}$ ,  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$ ,  $\text{Ba-Bi-O}$  и  $\text{K-Ba-Bi-O}$  и поиск общих закономерностей в процессах фазообразования в этих системах. Интерес представляет сравнение окислительно-восстановительных свойств редокс-систем с участием  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$  и  $\text{Bi(V)}$ , которое в настоящей работе выполнено впервые. Показано, что в зависимости от температуры отжига и парциального давления кислорода синтезируются сложные оксиды, в которых содержание кислорода определяется “смешанно-валентным” состоянием железа, меди или висмута. При синтезе сложных оксидов важную роль играет атмосферный кислород, обеспечивающий в определенных интервалах температур окисление  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$  и формирование в оксидах оптимального соотношения, соответственно,  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(IV)/Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  и  $\text{Bi(V)/Bi(III)}$  и, как следствие, оптимального содержания кислорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы образцов проводили в алундовых тиглях в высокотемпературной лабораторной печи Nabertherm NTCT 03/15 (Германия) или в горизонтальной трубчатой печи сопротивления, осна-

щенной прецизионным программным терморегулятором РИФ-101. Для отжига в атмосфере аргона ( $P(\text{O}_2) = 1\text{ кПа}$ ) и кислорода ( $P(\text{O}_2) = 101\text{ кПа}$ ) использовали проточный кварцевый реактор.

Оксид  $\text{SrFeO}_{2.87}$  получен твердофазным синтезом из  $\text{SrCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч. 2-4) по методике, близкой к [1, 2, 7]. Таблетки из шихты стехиометрического состава после двухэтапного отжига при  $1000$  (47 ч с одной промежуточной гомогенизацией и прессованием) и  $1300^\circ\text{C}$  (12 ч) медленно ( $220\text{ град/ч}$ ) охлаждали до  $200^\circ\text{C}$  и закаливали на воздухе.

Для синтеза оксидов  $\text{Eu-Ba-Cu-O}$  использовали  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ТУ 48-4-194-72),  $\text{BaO}_2$  (Acros Organics) и  $\text{CuO}$  (ос.ч. 9-2). Оксиды  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  для получения массовых форм отжигали на воздухе при  $1000$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение 24 и 3 ч соответственно.

Оксиды  $\text{Ba-Bi-O}$  получены отжогом стехиометрических смесей  $\text{Ba(NO}_3)_2$  (х.ч.) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч. 13-3). Оксид  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  – член гомологического ряда оксидов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  [13] ( $m = 2$  и  $n = 1$ ) – синтезирован в атмосфере аргона при последовательном отжиге шихты начиная с  $600^\circ\text{C}$ . Гомогенизацию закаленных образцов измельчением и прессованием проводили после каждого отжига с шагом в  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

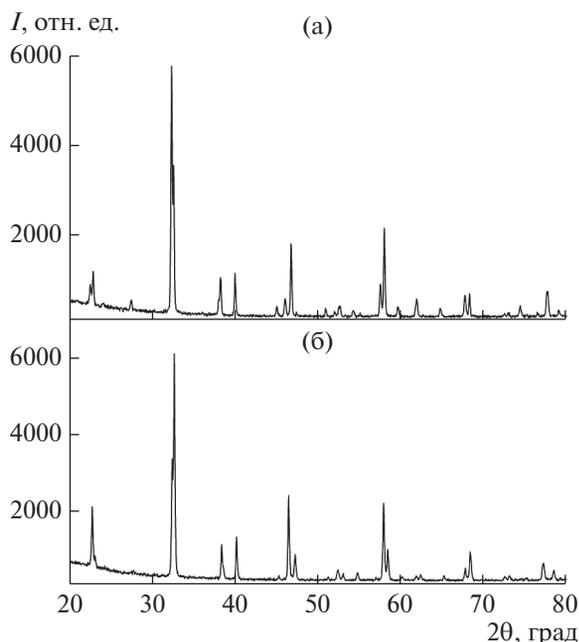
Для синтеза оксидов  $\text{K-Ba-Bi-O}$  использовали двухступенчатый отжиг смеси предварительно синтезированного  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  и  $\text{KNO}_3$  (х.ч.). Определение средней степени окисления висмута  $\overline{\text{Bi}}$ , меди  $\overline{\text{Cu}}$  и железа  $\overline{\text{Fe}}$  в синтезированных оксидах проводили методом йодометрического титрования [12, 13, 23].

В качестве эталона по  $\text{Bi(V)}$  использовали оксид  $\text{NaBiO}_3$  (ч.д.а.), для которого йодометрическое и обратное перманганатометрическое титрование дали согласующиеся значения  $\overline{\text{Bi}} = 5.00(2)$ . Примерно  $0.1\text{ M}$  раствора диперйодатокупрата(III) калия  $\text{K}_7\text{Cu(IO}_6)_2$  (ДПК(III)) синтезировали окислением соли  $\text{Cu(II)}$  персульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (ч.д.а.) по методике [24]. Его использовали как эталон  $\text{Cu(III)}$ . Органические реагенты готовили в соответствии с [25]. Реагенты для химических тестов приготовлены аналогично [26].

Картины рентгеновской дифракции снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ ). Расчет параметров ячеек с погрешностью  $\pm 0.002\text{ \AA}$  осуществляли методом профильного анализа.

Потенциометрические измерения проводили на иономере И-135М.1. Индикаторным электродом служил платиновый электрод марки ЭПВ-1, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3.1.

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) образцов  $\text{K-Ba-Bi-O}$  и  $\text{Eu-Ba-Cu-O}$



**Рис. 1.** Дифрактограммы, демонстрирующие превращение тетрагональной фазы  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  в сверхпроводящую ( $T_c = 88$  К) ромбическую фазу  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  в процессе отжига в атмосфере кислорода при  $450^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

оценивали по началу диамагнитного отклика на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной бесконтактным методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированного образца  $\text{SrFeO}_{2.87}$  исследован в [23]. Основная фаза (92 мас. %) соответствует оксиду  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $\text{SrFeO}_{2.88}$ ) с тетрагональной структурой (пр. гр.  $I4/mmm$  [3],  $a = 10.932$ ,  $c = 7.700$  Å). По данным йодометрического титрования средняя степень окисления железа  $\overline{\text{Fe}} = 3.74$ . В соответствии с этим значением ионный состав образца  $\text{SrFeO}_{2.87}$  можно представить как  $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{Fe}_{0.74}^{4+}\text{O}_{2.87}^{2-}$ . Полученное значение кислородного индекса в исследуемом образце согласуется с его фазовым составом.

Тетрагональную фазу  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  (Eu-123) с параметрами  $a = 3.881$ ,  $c = 11.814$  Å,  $V = 177.94$  Å<sup>3</sup> и  $\overline{\text{Cu}} = 1.78$  (рис. 1а) синтезировали на воздухе при  $940^\circ\text{C}$  в течение 6 ч с двумя промежуточными гомогенизациями (через 1 и 3 ч отжига) [12]. Сверхпроводящая ( $T_c = 88$  К) ромбическая фаза  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  с параметрами  $a = 3.904$ ,  $b = 3.844$ ,  $c = 11.705$  Å,  $V = 175.65$  Å<sup>3</sup> ( $\overline{\text{Cu}} = 2.24$ ) (рис. 1б) получена отжигом тетрагональной фазы  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  в атмосфере кислорода при температуре  $450^\circ\text{C}$

(5 ч). Во избежание окисления закалку тетрагональной и ромбической фаз от температуры отжига осуществляли в жидком азоте.

В работе использованы два образца оксидов Ва–Ви–О. Оксид  $\text{BaBiO}_3$  получен при  $600^\circ\text{C}$  в течение 72 ч с измельчением и прессованием через 24 ч. Дифрактограмма полученного  $\text{BaBiO}_3$  соответствовала моноклинной структуре [27]. Температура окончательного отжига керамического оксида  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  в атмосфере аргона составила  $850^\circ\text{C}$ . Согласно дифрактограмме (рис. 2а) оксид  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.376$ ,  $c = 4.493$  Å,  $V = 86.04$  Å<sup>3</sup>. Средняя степень окисления висмута  $\overline{\text{Bi}} = 3.03$ .

Для синтеза оксидов К–Ва–Ви–О на первом этапе смесь  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  с  $\text{KNO}_3$  в соотношении 1 : 1 (мол. %) отжигали в атмосфере аргона при  $800^\circ\text{C}$  (1 ч) с целью получения тетрагональных оксидов гомологического ряда  $\text{KBa}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  [22]. Дифрактограмма полученного образца приведена на рис. 2б и соответствует тетрагональной структуре с параметрами  $a = 4.332$ ,  $c = 4.511$  Å,  $V = 84.65$  Å<sup>3</sup>. По данным йодометрического титрования  $\overline{\text{Bi}} = 3.32$ .

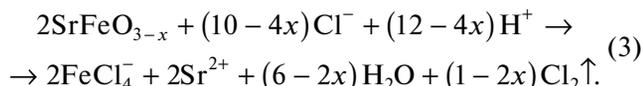
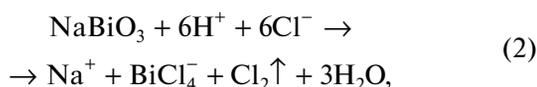
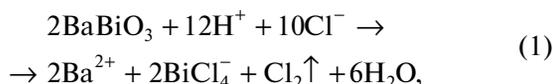
На втором этапе отжига полученный прекурсор выдерживали в атмосфере кислорода при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. В результате формировались сверхпроводящие оксиды ( $T_c = 20$  К) ряда  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  с  $m/(m+n) = 0.40\text{--}0.67$ ,  $x < n$  [14], характеризующиеся усредненной кубической ячейкой ( $a = 4.306$  Å,  $V = 79.84$  Å<sup>3</sup>) (рис. 2в) и средней степенью окисления  $\overline{\text{Bi}} = 4.16$ . Рефлексы, расположенные слева от основных, свидетельствуют о присутствии примесной фазы с параметром  $a = 4.330$  Å. Такой параметр характерен для обогащенных барием оксидов  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  с  $m/(m+n) = 0.72\text{--}0.95$ .

### Потенциометрические измерения в процессе растворения сложных оксидов, содержащих Bi(V), Fe(IV), Cu(III) и Cu(I)

Измерения ЭДС в системе Pt–хлоридсеребряный электрод в процессе растворения оксидов позволяет обнаружить в них окислитель или восстановитель [26]. При растворении в 1 М HCl трех висмутсодержащих оксидов –  $\text{BaBiO}_3$ , сверхпроводящего ( $T_c = 20$  К)  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  и  $\text{NaBiO}_3$ , используемого в качестве эталона Bi(V) при исследовании валентного состояния висмута, – наблюдается однотипное поведение, а именно увеличение ЭДС на  $\approx 220$  мВ (рис. 3, кривые 1–3). Растворение оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  не сопровождается изменением потенциала (рис. 3, кривая 4).

Растворение оксида  $\text{SrFeO}_{2.87}$  в 1 М HCl происходит при большем повышении ЭДС на  $\sim 500$  мВ (рис. 3, вставка). Совершенно очевидно, что по-

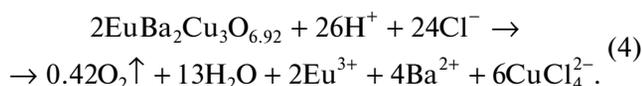
вышение ЭДС связано с образованием при растворении оксидов окислителя, которым в первую очередь является хлор, возможно, и кислород:



Хлор в продуктах растворения обнаружен с помощью двух реакций: с *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамином по появлению розового окрашивания и с *o*-толидином (желтое пятно на фильтровальной бумаге). Снижение потенциала на заключительном этапе растворения (рис. 3) во всех случаях обусловлено удалением хлора из раствора потоком аргона.

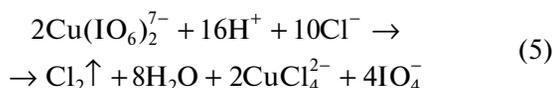
В отличие от оксидов висмута при растворении  $\text{SrFeO}_{2.87}$  в измеряемом смешанном потенциале присутствуют как минимум две составляющие, обусловленные наличием в растворе двух окислителей – хлора ( $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1.3583 \text{ В}$ ) и железа(III) ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771 \text{ В}$ ) [28].

Такой же характер изменения потенциала во времени наблюдается при растворении в аналогичных условиях сверхпроводящего ромбического оксида  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  и эталонного ДПК(III) (рис. 4, кривые 3 и 5):

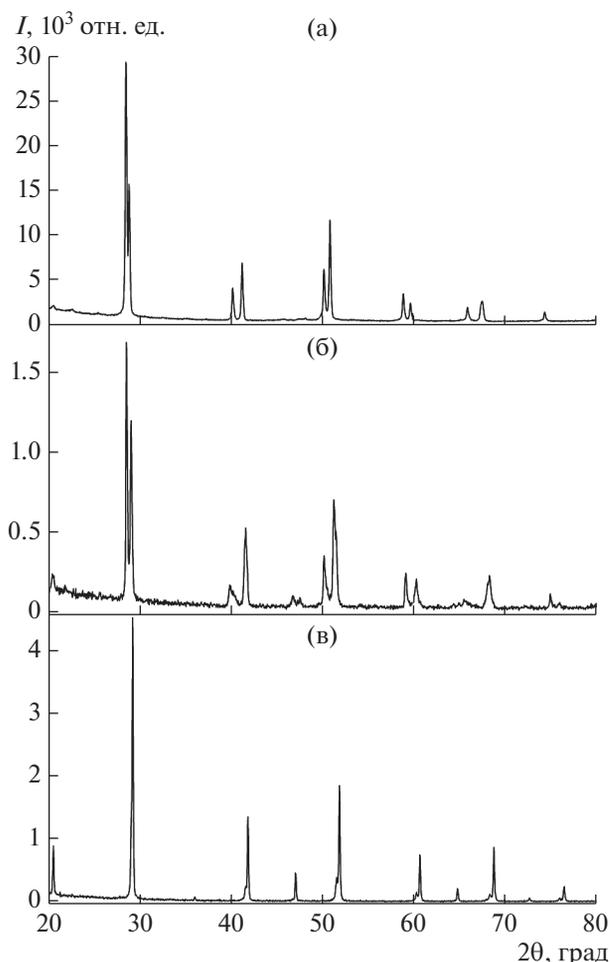


Образование кислорода ранее наблюдали [29] при растворении в 10%-ной  $\text{HCl}$  образцов ромбических фаз состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70-6.94}$  ( $\bar{\text{Cu}} = 2.13-2.29$ ) и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76-6.88}$  ( $\bar{\text{Cu}} = 2.17-2.25$ ).

Повышение ЭДС при растворении ромбической фазы  $\text{Eu-123}$  составляет  $\sim 300 \text{ мВ}$ , для ДПК(III) еще выше ( $\sim 450 \text{ мВ}$ ). При высокой концентрации  $\text{Cu(III)}$  в растворе окисляются хлорид-ионы:



При растворении эталонного по  $\text{Cu(II)}$  оксида  $\text{CuO}$  (рис. 4, кривая 1) ЭДС, измеренная в 1 М  $\text{HCl}$ , не меняется во времени, значит, в раствор не переходят ни окислители, ни восстановители, как



**Рис. 2.** Дифрактограммы, демонстрирующие фазовые превращения материнского оксида  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$  (а), члена гомологического ряда  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 2, n = 1$ ), полученного в атмосфере аргона при  $T = 850^\circ\text{C}$ , в прекурсор  $\text{KBa}_{m-1}\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  (б) при отжиге смеси исходного  $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{O}_{6.55}$ :  $\text{KNO}_3$  (1 : 1) в той же атмосфере при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При последующем низкотемпературном отжиге ( $450^\circ\text{C}$ , 1 ч) в атмосфере кислорода формируется сверхпроводящий оксид  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $T_c = 20 \text{ К}$ ) (в) с кубической ячейкой. Рефлексы, расположенные слева от основных, принадлежат примесной кубической фазе  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  с  $m/(m+n) = 0.72-0.95$ .

и в случае растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 3, кривая 4). Этот эксперимент опровергает выводы [30], где наблюдали образование  $\text{Cu(I)}$  при растворении  $\text{CuO}$  в  $\text{HCl}$ . В работе отсутствует информация о характеристиках используемого образца оксида и его предыстории.

Растворение  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит с резким снижением потенциала на  $\sim 600 \text{ мВ}$ , что объясняется образованием в растворе сильного восстановителя –  $\text{Cu(I)}$  ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.159 \text{ В}$ ) в виде хлоридных комплексов:

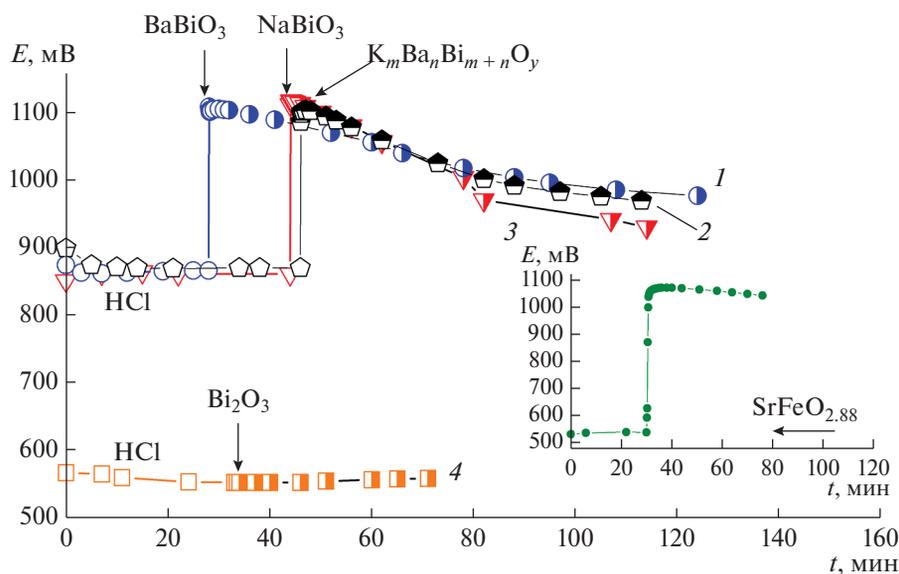


Рис. 3. Изменение потенциала Pt электрода от времени в процессе растворения BaBiO<sub>3</sub> (1), сверхпроводящего ( $T_c = 20$  K)  $K_xBa_nBi_{m+n}O_y$  (2), эталонных NaBiO<sub>3</sub> (3), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) и SrFeO<sub>2.88</sub> (вставка) в 1 М HCl в атмосфере аргона. Момент введения оксидов показан стрелкой.

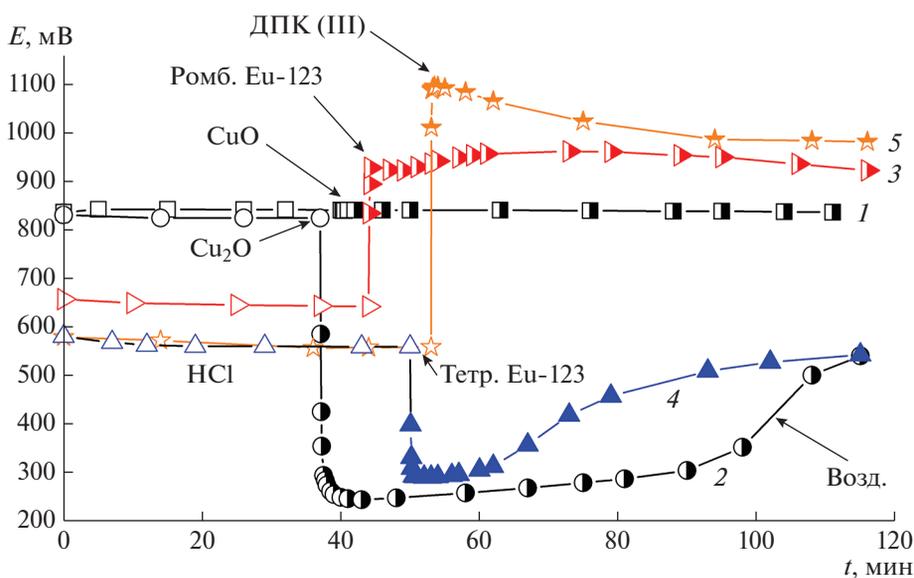
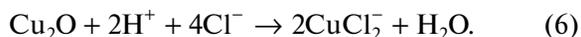


Рис. 4. Изменение потенциала Pt электрода от времени в процессе растворения CuO (1), Cu<sub>2</sub>O (2), ромбического (3), тетрагонального Eu-123 (4) и эталонного ДПК(III) (5) в 1 М HCl в атмосфере аргона. Момент введения ДПК(III) и оксидов показан стрелкой.



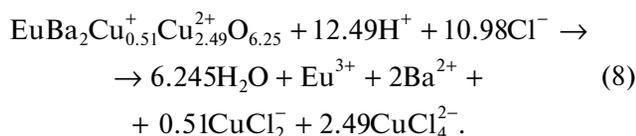
Подъем потенциала на заключительном этапе растворения обусловлен окислением Cu(I) в Cu(II) примесью кислорода в аргоне:



что подтверждается повышением потенциала, когда аргон прекращали барботировать через раствор (рис. 4, кривая 2).

С учетом средней степени окисления меди, рассчитанной по результатам йодометрического титрования, ионный состав несверхпроводящей тетрагональной фазы Eu-123 может быть представ-

лен как  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{0.51}\text{Cu}_{2.49}^{2+}\text{O}_{6.25}$ . Растворение этой фазы идет со снижением потенциала на  $\sim 300$  мВ (рис. 4, кривая 4), что обусловлено образованием в растворе хлоридных комплексов  $\text{Cu(I)}$ :



Наличие  $\text{Cu(I)}$  доказано положительным тестом с батокупроином.

Таким образом, продукты растворения тетрагональной и ромбической фаз  $\text{Eu-123}$  в 1 М  $\text{HCl}$  отличаются своими окислительно-восстановительными свойствами: тетрагональная фаза в растворе образует восстановитель, а ромбическая фаза – окислитель (рис. 4).

*Роль кислорода в процессах фазообразования в системах  $\text{Ba-Bi-O}$ ,  $\text{K-Ba-Bi-O}$ ,  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  и  $\text{Sr-Fe-O}$*

В процессе синтеза оксидов  $\text{SrFeO}_{3-x}$  атмосферный кислород обеспечивает окисление  $\text{Fe(III)}$ , благодаря чему формируются различные по содержанию кислорода, соотношению  $\text{Fe(IV)/Fe(III)}$  и по структуре фазы.

В ряде работ [1, 7, 31] независимо от используемого метода (золь-гель, твердофазный синтез) температура окончательного отжига составляет  $1300^\circ\text{C}$ . Закаленный от  $1300^\circ\text{C}$  образец имеет состав  $\text{SrFeO}_{2.68}$  [7] со средней степенью окисления  $\overline{\text{Fe}} = 3.36$  и, по всей вероятности, представляет собой смесь фаз  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , которые при медленном охлаждении на воздухе окисляются до тетрагональной фазы  $\text{SrFeO}_{2.87}$  [3]. Содержание  $\text{Fe(IV)}$  увеличивается от 36 до 74%.

Как показано во введении, в оксиде с катионным соотношением  $\text{Sr} : \text{Fe} = 1 : 1$  реализуется широкий спектр валентных состояний железа – II, III и IV. Структура и свойства образующихся оксидов зависят от соотношения “разновалентных” форм железа, задающих определенное содержание кислорода в оксиде. С более высокой валентностью, чем  $\text{Fe(IV)}$ , известен оксид  $\text{SrFe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ , который теряет кислород в интервале  $80-600^\circ\text{C}$  с восстановлением  $\text{Fe(VI)}$  до низких степеней окисления [32]. Проследить характер изменения валентного состояния железа в оксидах системы  $\text{Sr-Fe-O}$  других катионных составов не представляется возможным из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

В системах  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  тетрагональные несверхпроводящие, обедненные кислородом оксиды  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  ( $\text{Y-123}$ ) [11] и  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  ( $\text{Eu-123}$ ) [12] формируются при отжиге на воздухе

в области  $T \approx 900-1000^\circ\text{C}$ . Средняя степень окисления меди  $\overline{\text{Cu}}$  в тетрагональных фазах составляет, соответственно, 1.86 и 1.73–1.83, что предполагает наличие в их структуре 14 и 17–27%  $\text{Cu(I)}$  от общего количества меди.

При медленном охлаждении на воздухе или низкотемпературном отжиге в атмосфере кислорода ( $400-500^\circ\text{C}$ ) тетрагональные оксиды  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$  претерпевают фазовые превращения в ромбические сверхпроводящие фазы  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ , содержащие часть меди в формальной степени окисления + 3 и характеризующиеся значениями  $\overline{\text{Cu}}$ , равными 2.26 для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  [13] и 2.24–2.29 для  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  [14].

В матричной системе  $\text{Ba-Cu-O}$  [10], так же как и в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  [13], с обогащением оксидов щелочноземельным металлом увеличивается доля меди в высшей степени окисления и, соответственно, доля  $\text{Bi(V)}$  в оксидах  $\text{Ba-Bi-O}$ . Обогащенные барием члены гомологического ряда  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  ( $m = 1-10$ ;  $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ ) [13] состава ( $\text{Ba} : \text{Bi}$ ) 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4 и 5 : 2 содержат близкое к 100% количество  $\text{Bi(V)}$ .

В системе  $\text{Ba-Bi-O}$  центральный оксид  $\text{BaBiO}_{2.5}$  с наибольшим дефицитом кислорода, не содержащий  $\text{Bi(V)}$ , синтезируется в инертной атмосфере и при высокой температуре [13, 21, 33]. Как показано в [33], образец состава  $\text{Ba} : \text{Bi} = 1 : 1$  при охлаждении от  $1100^\circ\text{C}$  в присутствии кислорода в области ликвидус–солидус претерпевает фазовые превращения в оксиды гомологического ряда  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  состава ( $\text{Ba} : \text{Bi}$ ) 17 : 9, 9 : 5, 3 : 2, 4 : 3 и 5 : 4 с последующими твердофазными превращениями с участием оксидов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1-9$ ;  $n = 0-3, 5, 7, 9$ ) [13, 33] и обедненных кислородом фаз  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21], характеризующихся различным содержанием кислорода и  $\text{Bi(V)}$ . Процесс окисления заканчивается образованием перовскита  $\text{BaBiO}_3$ , в котором средняя степень окисления висмута  $\overline{\text{Bi}} = 4.0$  [27]. Аналогичного состояния железа в центральном оксиде системы  $\text{Sr-Fe-O}$  экспериментально достичь труднее: как указывалось выше, оксид  $\text{SrFeO}_3$  ( $\overline{\text{Fe}} = 4.0$ ) можно синтезировать только в особых условиях [3, 6, 7]. Если обедненные кислородом фазы  $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21] легко окислить до  $\text{BaBiO}_3$ , то  $\text{SrFeO}_{2.87}$  невозможно окислить до  $\text{SrFeO}_3$  в условиях длительного (240 ч) низкотемпературного ( $360^\circ\text{C}$ ) отжига в потоке кислорода [31]. Оксид  $\text{SrFeO}_{2.87}$  является одной из наиболее термодинамически устойчивых фаз  $\text{SrFeO}_{3-x}$ .

**Таблица 1.** Окислительно-восстановительные свойства Bi(V), Fe(IV) и Cu(III)

№	Реагент	Аналитический признак		
		Bi(V)	Fe(IV)	Cu(III)
1	1 M HCl	$\uparrow \text{Cl}_2$	$\uparrow \text{Cl}_2$	$\uparrow \text{O}_2$
2	Mn(II) в среде HNO <sub>3</sub>	$\text{MnO}_4^-$ красно-фиолетовый	Mn(II)	Mn(II)
3	Ce(III) в среде HNO <sub>3</sub>	Ce(IV) желтый	Ce(III)	Ce(III)
4	$\text{IO}_4^-$ в щелочной среде	$\text{IO}_4^-$	$\text{IO}_4^-$	ДПК(III) желто-коричневый
5	ДПК(II)	ДПК(III) желто-коричневый	ДПК(II)	ДПК(III) желто-коричневый
6	Метиловый красный	Бесцветные продукты окисления		
7	Основание Арнольда	Синие продукты окисления		

Примечательно, что промежуточные по содержанию кислорода ( $2.5 < (3 - x) < 3.0$ ) фазы SrFeO<sub>3-x</sub> и BaBiO<sub>3-x</sub> по составу близки между собой. В первом случае состав SrFeO<sub>2.69</sub> [34], SrFeO<sub>2.73-2.77</sub> [1-3, 31], SrFeO<sub>2.80-2.81</sub> [31, 34], SrFeO<sub>2.86-2.87</sub> [1-3, 34], SrFeO<sub>2.93</sub> [31], SrFeO<sub>2.97</sub> [1, 2, 34]. По всей вероятности, каждая из фаз имеет область гомогенности по кислороду, в пределах которой ее структура остается неизменной. Во втором случае состав первых четырех членов ряда Ba<sub>2n</sub>Bi<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6n-1</sub> ( $n = 1, 2, \dots$ ) [21], BaBiO<sub>2.50</sub> ( $n = 1$ ), BaBiO<sub>2.75</sub> ( $n = 2$ ), BaBiO<sub>2.83</sub> ( $n = 3$ ) и BaBiO<sub>2.88</sub> ( $n = 4$ ) идеально совпадает с составом оксидов SrFeO<sub>2.50</sub>, SrFeO<sub>2.75</sub>, SrFeO<sub>2.83</sub> и SrFeO<sub>2.88</sub>. Оксид BaBiO<sub>2.97</sub> [21], идентичный по химическому составу SrFeO<sub>2.97</sub>, соответствует члену с  $n = 15$ . Если обедненные кислородом фазы SrFeO<sub>3-x</sub>, характеризующиеся разными картинами дифракции, легко синтезируются в однофазном состоянии, то индивидуальные тетрагональные перовскитоподобные обедненные кислородом фазы ряда Ba<sub>2n</sub>Bi<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6n-1</sub> с близкими параметрами элементарных ячеек, за исключением оксида BaBiO<sub>2.50</sub>, не выделены [21].

Свойства и структура оксидов Ba-Bi-O и K-Ba-Bi-O зависят от валентного состояния висмута и содержания кислорода. Зависимость структуры фаз от состояния висмута наглядно демонстрирует рис. 2, на котором представлены типичные дифрактограммы оксидов Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>, KBa<sub>m-1</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub> и K<sub>x</sub>Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>. На каждой стадии синтеза происходит поглощение кислорода, о чем свидетельствует увеличение значений  $\bar{V}$ : 3.03 в исходном (Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>), 3.32 в KBa<sub>m-1</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub> и 4.16 в конечном (K<sub>x</sub>Ba<sub>m</sub>Bi<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub>) оксиде. Примечательно, что с увеличением доли Bi(V) в оксиде

объем элементарной ячейки  $\bar{V}$  закономерно уменьшается: 86.04 Å<sup>3</sup> в исходном матричном оксиде, 84.65 Å<sup>3</sup> в промежуточном и 79.84 Å<sup>3</sup> в сверхпроводящей фазе.

*Окислительная способность Bi(V), Fe(IV) и Cu(III)*

Свойства сложных оксидов Ba-Bi-O и K-Ba-Bi-O, содержащих Bi(V), детально ранее описаны в [25, 26]. Поведение в окислительно-восстановительных реакциях Fe(IV), присутствующего в оксиде SrFeO<sub>2.87</sub>, исследовано в [23]. Все рассматриваемые высоковалентные формы Bi(V), Fe(IV) и Cu(III) способны окислять метиловый красный и основание Арнольда, о чем свидетельствует обесцвечивание первого и образование синих продуктов окисления во втором (табл. 1). Из неорганических ионов они окисляют Cl<sup>-</sup> (Cu(III) только при высокой концентрации). Сравнение окислительно-восстановительных свойств рассматриваемых систем показывает, что наиболее сильным окислителем является Bi(V), способный окислять Mn(II) с образованием перманганат-ионов и Ce(III) → Ce(IV). Эти свойства характеризуют Bi(V) как более сильный окислитель, чем Fe(IV) и Cu(III). Только Cu(III) способен образовывать ДПК(III) с щелочным раствором перйодата, который в присутствии Cu(II) окисляется оксидами, содержащими Bi(V), до ДПК(III) [26].

В литературе не прекращается дискуссия о природе окислительных свойств сложных висмутатов, ферратов, купратов. Альтернативой Bi(V), Fe(IV) и Cu(III) могут быть необычные валентные формы кислорода, отличные от O<sup>2-</sup>, такие как O<sub>4</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>0</sup> [35, 36]. Выполненные в ряде работ [23, 25, 26] исследования показывают, что окислителем в исследуемых оксидах SrFeO<sub>3-x</sub>,

$\text{BaBiO}_3$ ,  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  не могут быть дипероксид-ионы. Эти ионы способны к образованию из других необычных валентных форм кислорода в результате реакций диспропорционирования [35]. Тесты на дипероксид-ионы с известными реагентами ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $\text{Ti(IV)}$  в кислых средах) отрицательны. Потенциометрические измерения показывают: растворение оксидов  $\text{SrFeO}_{2.87}$ ,  $\text{BaBiO}_3$ ,  $\text{K}_x\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ,  $\text{NaBiO}_3$  и ромбической фазы  $\text{Eu-123}$  в 1 М  $\text{HCl}$  происходит с повышением потенциала Pt-электрода (рис. 1 и 2), что характерно для окислителей. Пероксид-ионы наряду с окислительными свойствами обладают и восстановительными [35]. В процессе растворения пероксида  $\text{BaO}_2$  в кислой среде наблюдается резкое снижение ЭДС [26], характерное для восстановителей. Исследуемые оксиды, за исключением тетрагональной фазы  $\text{Eu-123}$ , восстановительные свойства не проявляют. Как показано выше, тетрагональная фаза  $\text{Eu-123}$  является восстановителем из-за наличия в его структуре  $\text{Cu(I)}$ .

В купратах ситуация более сложная [37–40], чем в ферратах и висмутатах. Однако можно привести данные работ, в которых доказывается наличие  $\text{Cu(III)}$  в сверхпроводящем оксиде  $\text{Y-123}$ . Так, в результате теста с перманганатом показано [41], что в этом оксиде отсутствуют дипероксид-ионы. Кроме того,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  с щелочным раствором перйодата образует ДПК(III) [42]. Пероксид восстанавливает ДПК(III) и при наличии дипероксид-ионов в оксиде реакция его с  $\text{KIO}_4$  была бы невозможной.

*Окислительно-восстановительные свойства редокс-систем  $\text{Bi(V)}/\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Fe(IV)}/\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$*

Высоковалентные состояния  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$ ,  $\text{Bi(V)}$  как в простых, так и в сложных оксидах достаточно стабильны при низких температурах. При нагревании оксидов, содержащих  $\text{Fe(IV)}$ ,  $\text{Cu(III)}$ ,  $\text{Bi(V)}$ , происходит восстановление, соответственно, до  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ .  $\text{Fe(IV)}$  обнаруживается в оксиде  $\text{SrFeO}_{3-x}$  до высоких температур (при  $1300^\circ\text{C}$  в образце состава  $\text{SrFeO}_{2.68}$  [7] содержится 36%  $\text{Fe(IV)}$ ). Авторы [2, 43] предполагали, что в атмосфере азота при  $1000^\circ\text{C}$  состав оксида  $\text{SrFeO}_{2.50}$ . В действительности для восстановления  $\text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)}$  в оксиде  $\text{SrFeO}_{3-x}$  с образованием  $\text{SrFeO}_{2.50}$  достаточно кратковременного (2 ч) отжига в атмосфере аргона ( $1000^\circ\text{C}$ ) [7] или более длительного (12 ч) при  $500^\circ\text{C}$  в смеси аргона с 5%  $\text{H}_2$  [3].

С повышением температуры до  $\sim 1350\text{--}1440^\circ\text{C}$  [4] в оксидах  $\text{Sr-Fe-O}$  начинается восстановление  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ . Полное восстановление  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$  в оксиде  $\text{SrFeO}_{3-x}$  происходит

только в присутствии  $\text{CaH}_2$  [9]. Таким образом, в отличие от  $\text{Cu(II)}$  в оксидах  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  восстановление  $\text{Fe(III)}$  до низшего  $\text{Fe(II)}$  в системе  $\text{Sr-Fe-O}$  происходит сложнее, поэтому оксид железа(II)-стронция  $\text{SrFeO}_2$  можно получить только с применением дополнительных восстановителей ( $\text{CaH}_2$ ).

В медьсодержащих системах  $\text{Ba-Cu-O}$  и  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  восстановление  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  происходит достаточно легко. Расплавы системы  $\text{Ba-Cu-O}$  в значительной степени обогащены  $\text{Cu(I)}$  (до  $\bar{\text{Cu}} = 1.35$  при температуре  $1000^\circ\text{C}$ ) [10]. Тетрагональные фазы  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$ , независимо от атмосферы синтеза (воздух, чистый кислород или аргон), обеднены кислородом и содержат  $\text{Cu(I)}$ : в атмосфере кислорода при  $800^\circ\text{C}$  средняя степень окисления в оксиде  $\text{Y-123}$   $\bar{\text{Cu}} = 1.96$ , а при  $950^\circ\text{C}$  в  $\text{Eu-123}$  составляет  $1.90\text{--}1.91$  [11, 12]. Если простой оксид меди(II)  $\text{CuO}$  восстанавливается до  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 1026\text{--}1100^\circ\text{C}$ , то в сложных оксидах меди, содержащих  $\text{Ba}$ ,  $\text{Y}$  или  $\text{Eu}$ , эта температура снижается на  $\sim 150\text{--}200^\circ\text{C}$ .

Данные об условиях синтеза и термической устойчивости простого оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  в литературе крайне противоречивы. По всей вероятности, оптимальные условия синтеза этого оксида не найдены.  $\text{Cu(III)}$  в ромбических сверхпроводящих фазах  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$  легко восстанавливается до  $\text{Cu(II)}$  при  $T \approx 700\text{--}800^\circ\text{C}$ , а затем до  $\text{Cu(I)}$  с образованием несверхпроводящих тетрагональных фаз  $\text{Y(Eu)Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\delta}$ .

Главным фактором, определяющим валентное состояние меди и висмута в сложных оксидах, является температура, а не парциальное давление кислорода. По аналогии с оксидами  $\text{Ba-Cu-O}$  и  $\text{Y(Eu)-Ba-Cu-O}$  в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  в области ликвидус–солидус независимо от  $P(\text{O}_2)$  формируются фазы, практически не содержащие  $\text{Bi(V)}$  [13]. Медленное охлаждение фаз, включающих  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Bi(III)}$ , в кислородсодержащей атмосфере приводит к окислению их в субсолидусной области. Это благоприятно для отдельных оксидов, таких как  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.45}$ ,  $\text{BaCuO}_{2.5}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.5}$ , и губительно для фазы  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ . Обогащенные барием оксиды  $\text{Ba-Bi-O}$  (ряд фаз  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ,  $\text{BaBiO}_3$ ) не разлагаются в аналогичных условиях в отличие от оксидов  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , существующих на воздухе только в области ликвидус–солидус.

Простые высшие оксиды висмута(V) ( $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) и висмута(III, V) ( $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ ) при нагревании легко теряют кислород с восстановлением  $\text{Bi(V)} \rightarrow \text{Bi(III)}$  [44–46]:  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  термически устойчив до  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  – до  $\sim 350^\circ\text{C}$ , а  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  – до  $380^\circ\text{C}$ . Таким образом, температура разложения простого оксида снижается с увеличением в нем доли  $\text{Bi(V)}$ .

Оксиды гомологического ряда  $Va_m + nBi_mO_y$  состава (Va : Bi) 15 : 4, 19 : 6, 25 : 8 и 3 : 1, обогащенные Bi(V), стабильны на воздухе до высоких температур (~850–1250°C) [13]. Обогащенные барием в меньшей степени фазы  $Va_m + nBi_mO_y$  состава (Va : Bi) 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, 9 : 4 и 2 : 1 не разлагаются только в субсолидусной области (ниже ~850°C). Таким образом, обогащение оксидов  $Va_m + nBi_mO_y$  барием, как правило, способствует расширению области термической устойчивости практически до области ликвидус–солидус, а это значит, что восстановление Bi(V)→Bi(III) происходит при более высокой температуре (фазы катионного состава (Va : Bi) 15 : 4 и 19 : 6 термически устойчивы, соответственно, до 1265 и 1235°C). Сложные оксиды системы K–Va–Bi–O термически менее устойчивы (до ~800°C), чем оксиды  $Va_m + nBi_mO_y$ , что, по всей вероятности, связано с высокой летучестью оксидов калия. Термическое разложение оксидов систем Va–Bi–O и K–Va–Bi–O происходит чаще всего с изменением катионного состава, потерей кислорода и сопровождается восстановлением Bi(V) до Bi(III) [13]. Расплавы оксидов Va–Bi–O в интервале составов 30–100 мол. %  $BiO_{1.5}$  и K–Va–Bi–O практически не содержат Bi(V) [13, 22].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ процессов фазообразования в системах Sr–Fe–O, Va–Cu–O, Y(Eu)–Va–Cu–O, Va–Bi–O и K–Va–Bi–O показывает, что синтезы сложных оксидов происходят однотипно через образование обедненных кислородом фаз в условиях высоких температур. Эти фазы в процессе медленного охлаждения или низкотемпературного отжига в кислородсодержащей атмосфере насыщаются кислородом с окислением Fe(III) → Fe(IV), Cu(I) → Cu(II) → Cu(III) и Bi(III) → Bi(V) и образуют оксиды с магнитными (Sr–Fe–O) и сверхпроводящими (Y(Eu)–Va–Cu–O и K–Va–Bi–O) свойствами. Большинство оксидов рассматриваемых систем нестехиометричны по кислороду. Не исключено, что обнаруженные закономерности будут наблюдаться и в других оксидных системах с металлами переменной валентности (титан, ванадий, марганец, никель).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания Института физики твердого тела РАН (№ 0032-2018-0005).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takano M., Okita T., Nakayama N., Bando Y., Takeda Y., Yamamoto O., Goodenough J.B. // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. P. 140. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90063-1)

2. Takeda Y., Kanno K., Takada T., Yamamoto O., Takano M., Nakayama N., Bando Y. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. № 2. P. 237. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90174-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90174-X)
3. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W. // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. P. 190. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8640>
4. Langhof N., Seifert D., Göebbels M., Töpfer J. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 9. P. 2409. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.039>
5. Brisi C., Rolando P. // Ann. Chim. (Rome). 1969. V. 59. № 5. P. 385.
6. MacChesney J.B., Sherwood R.C., Potter J.F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 6. P. 1907. <https://doi.org/10.1063/1.1697052>
7. Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., Bernaben N., Grenier J. C., Pouchard M. // Solid State Commun. 1991. V. 77. № 7. P. 489. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(91\)90726-C](https://doi.org/10.1016/0038-1098(91)90726-C)
8. Ващук В.В., Кохановский Л.В., Юшкевич И.И. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 1. С. 90.
9. Tsujimoto Y., Tassel C., Hayashi N., Watanabe T., Kageyama H., Yoshimura K., Takano M., Ceretti M., Ritter C., Paulus W. // Nature. 2007. V. 450. P. 1062. <https://doi.org/10.1038/nature06382>
10. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Ван К.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 553.
11. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1278.
12. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 3. С. 232. <https://doi.org/10.7868/S0015323018030038>
13. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2081.
14. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 5. С. 715.
15. Zhang W., Osamura K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. № 7A. P. L1092. <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L1092>
16. Wu M., Su Q., Hu G., Ren Y., Wang H. // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 2. P. 389. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1184>
17. Rao Y., Sunandana C. // J. Solid State Chem. 1995. V. 114. № 2. P. 585. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1088>
18. Dubé D., Champagne B. // Mater. Lett. 1990. V. 9. № 10. P. 353. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90065-T](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90065-T)
19. Чесноков Г.А., Стебунов А.А., Новичков В.А., Сабиров М.Х., Стукан Р.А., Книжник А.Г., Макаров Е.Ф. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 4. С. 725.
20. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H., Rietman E.A., Zahurak S.M., Werder D. // Nature. 1987. V. 329. P. 423. <https://doi.org/10.1038/329423a0>
21. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 6. С. 905.

22. Клиноква Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 10. С. 1605.
23. Барковский Н.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 6. С. 5. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-5-13>
24. Jenšovský L. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1957. V. 22. № 5. P. 1564. <https://doi.org/10.1135/ccsc19571564>
25. Барковский Н.В. // Журн. аналитической химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1171. <https://doi.org/10.7868/S0044450215090030>
26. Барковский Н.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 16. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28>
27. Cox D.E., Sleight A.W. // Solid State Commun. 1976. V. 19. № 10. P. 969. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90632-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90632-3)
28. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
29. Dou S.X., Liu H.K., Bourdillon A.J., Savvides N., Zhou J.P., Sorrell C.C. // Solid State Commun. 1988. V. 68. № 2. P. 221. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)91104-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)91104-0)
30. Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Шаплыгин И.С., Яшкичев В.И., Егорова О.А. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 1. С. 74.
31. Седых В.Д., Рыбченко О.Г., Некрасов А.Н., Конева И.Е., Кулаков В.И. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 6. С. 1099. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.06.47694.372>
32. Кокаровцева И.Г., Беляев И.Н., Семенякова Л.В. // Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 1978.
33. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. № 2. P. 439. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8390>
34. Adler P., Lebon A., Damjanović V., Ulrich C., Bernhard C., Boris A.V., Maljuk A., Lin C.T., Keimer B. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 9. P. 094451. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094451>
35. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Oxford: School of Chemistry University of Leeds, 1997. 1342 p.
36. Hegde M.S., Barboux P., Chang C.C., Tarascon J.M., Venkatesan T., Wu X.D., Inam A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 7. P. 4752. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4752>
37. Liang N.T., Lii K.H., Chou Y.C., Tai M.F., Chen T.T. // Solid State Commun. 1987. V. 64. № 5. P. 761. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90695-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)90695-8)
38. Bianconi A., Comgiu Castellano A., De Santis M., Delogu P., Gargano A., Giorgi R. // Solid State Commun. 1987. V. 63. № 12. P. 1135. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)91063-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)91063-5)
39. Shafer M.W., De Groot R.A., Plechaty M.M., Scilla G.J. // Physica C. 1988. V. 153–155. № 2. P. 836. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(88\)80113-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(88)80113-8)
40. Hiratani M., Miyauchi K., Kudo T. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. № 1–2. P. 347.
41. Harris D.C., Vanderah T.A. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 6. P. 1198. <https://doi.org/10.1021/ic00305a037>
42. Dousek F.P. // Physica C. 1990. V. 171. № 1–2. P. 156. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(90\)90469-U](https://doi.org/10.1016/0921-4534(90)90469-U)
43. Mizusaki J., Okayasu M., Yamauchi S., Fueki K. // J. Solid State Chem. 1992. V. 99. № 1. P. 166. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90301-B](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90301-B)
44. Gattov G., Klipel W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. B. 470. H. 1. S. 25. <https://doi.org/10.1002/zaac.19804700104>
45. Begemann B., Jansen M. // J. Less Common Met. 1989. V. 156. № 1–2. P. 123. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90412-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90412-8)
46. Kinomura N., Kumada N. // Mat. Res. Bull. 1995. V. 30. № 2. P. 129. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)00123-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)00123-5)

## Role of High-Valence Fe(IV), Cu(III) and Bi(V) Forms in the Processes of Phase Formation of Complex Oxides

N. V. Barkovskii\*

*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*E-mail: barkov@issp.ac.ru*

The effect of high-valence Fe(IV), Cu(III) and Bi(V) forms on phase formation in the Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O systems was studied using X-ray phase analysis, potentiometry and chemical analysis. It is shown that, depending on the annealing conditions (temperature and oxygen partial pressure), complex oxides are synthesized, in which the oxygen content is determined by the “mixed-valence” state of iron, copper, or bismuth. Oxides in the systems under consideration are synthesized in the same way through the formation of oxygen-deficient phases during high-temperature annealing. During slow cooling or low-temperature treatment in an oxygen-containing atmosphere, these phases are saturated with oxygen with oxidation Fe(III) → Fe(IV), Cu(I) → Cu(II) → Cu(III) and Bi(III) → Bi(V) and form phases with magnetic (Sr–Fe–O) and superconducting (Y(Eu)–Ba–Cu–O and K–Ba–Bi–O) properties. It is determined using chemical analysis that the oxidizing power of Bi(V) with respect to reducing agents is higher than oxidizing powers of Fe(IV) and Cu(III), in which they are comparable.

**Keywords:** Sr–Fe–O, Ba–Cu–O, Y(Eu)–Ba–Cu–O, Ba–Bi–O, K–Ba–Bi–O systems, valence state, X-ray diffraction patterns, potentiometry.

УДК 538.9:539.3

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ( $\alpha$ + ИНТЕРМЕТАЛЛИД) И КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. А. С. Горнакова<sup>а, \*</sup>, Б. Б. Страумал<sup>а, б, \*\*</sup>, Ю. И. Головин<sup>с</sup>, Н. С. Афоникова<sup>а</sup>,  
Т. С. Пирожкова<sup>с</sup>, А. И. Тюрин<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Черноголовский научный центр РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>с</sup>Научно-исследовательский институт “Нанотехнологии и наноматериалы” ТГУ им. Г.Р. Державина,  
Тамбов, 392000 Россия

\*e-mail: alenahas@issp.ac.ru

\*\*e-mail: straumal@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 20.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

Были измерены нанотвердость ( $H$ ) и модуль Юнга ( $E$ ) для трех сплавов: Ti–2.5 мас. % Ni, Ti–2 мас. % Cr и Ti–2.2 мас. % Fe, предварительно отожженных в двухфазной области фазовой диаграммы ( $\alpha$ Ti + интерметаллид) и подвергнутых затем кручению под высоким давлением. Титановый сплав с добавлением никеля показал самые высокие значения  $H$  и  $E$ , они изменяются равномерно от центра к краю образца, и сплав после кручения под высоким давлением содержит две фазы:  $\alpha$  и  $\omega$ . Нанотвердость сплава Ti–2.5 мас. % Ni вдоль радиуса образца по поверхности меняется незначительно – от минимального 4.8 до максимального значения 5.2 ГПа, как и модуль Юнга (от 121 до 155 ГПа). Максимумы значений  $H$  и  $E$  приходятся на середину радиуса образца. Сплав Ti–2.2 мас. % Fe ведет себя по-другому: наличие в нем четырех фаз –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  и TiFe – приводит к сильному разбросу измеряемых значений  $H$  и  $E$ : от 4.4 до 2.0 ГПа и от 131 до 12 ГПа соответственно. Обработка диаграмм  $P$ – $h$  позволила связать нанотвердость материала с его ползучестью.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, интерметаллиды, кручение под высоким давлением, наноиндентирование, модуль Юнга, нанотвердость, режим термообработки.

DOI: 10.31857/S102809602111008X

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к титану и его сплавам не уменьшается [1–6]. Благодаря удачному сочетанию механических и технологических характеристик эти материалы имеют широкий спектр применения [7, 8]. Наномеханические свойства материалов очень важны для анализа процессов трения и абразивного износа. Однако закономерности фазовых превращений в двухкомпонентных сплавах на основе  $\alpha$ -титана, упрочненных частицами интерметаллических соединений, таких как TiFe, Ti<sub>2</sub>Ni, TiCr<sub>2</sub>, под воздействием сдвиговой деформации под высоким давлением в настоящее время изучены слабо и представляют большой интерес. Наличие в системе интерметаллидов, их свойства и структура обусловлены положением компонен-

тов в периодической системе элементов, а также их атомными радиусами [9]. Атомы никеля, железа и хрома могут замещать атомы титана и образовывать с ним ограниченные твердые растворы. В работе [10] был подробно исследован интерметаллид TiFe, который занимает особое место среди гидридообразующих сплавов, так как он способен образовывать гидриды, характеризующиеся давлением диссоциации, близким к атмосферному при комнатной температуре. Интерметаллическое соединение TiFe обладает кубической структурой. Благодаря сильному упрочняющему действию железо используется в некоторых титановых сплавах как легирующая добавка обычно в количествах 0.5–1.5%, хотя известен сплав на основе  $\beta$ -фазы, содержащий 5%

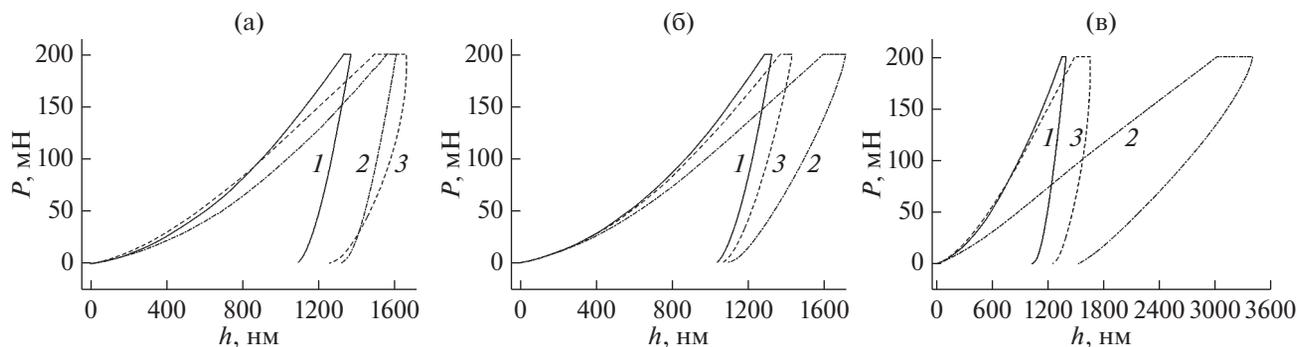


Рис. 1. Диаграммы  $P-h$  ( $P$  – величина нагрузки,  $h$  – глубина отпечатка) для: а – центра  $R_0$ ; б – середины радиуса  $R_{1/2}$ ; в – края  $R_1$  образцов сплавов Ti–2.5 мас. % Ni (1), Ti–2.2 мас. % Fe (2) и Ti–2 мас. % Cr (3).

Fe [11]. Интерес к интерметаллидам в системе Ti–Ni вызван их многими полезными технологическими свойствами, такими как пластичность, деформируемость в широком интервале температур, высокая механическая прочность и эффект памяти формы [12]. В системе Ti–Ni существуют три интерметаллида: TiNi, Ti<sub>2</sub>Ni и TiNi<sub>3</sub> [13]. Интерметаллид Ti<sub>2</sub>Ni образуется по перитектической реакции и имеет кубическую структуру. Упрочняющий эффект легирования титана никелем при комнатной температуре невелик [11]. По влиянию на полиморфное превращение титана хром относится к сильным β-стабилизаторам. Растворимость хрома в α-титане не превышает 0.5%. Хром обеспечивает в сплавах с титаном высокую прочность при хорошей пластичности и повышает эффективность упрочняющей термообработки [11]. Однако при повышенных температурах происходит эвтектоидный распад β-фазы, сопровождающийся выделением TiCr<sub>2</sub> и вследствие этого потерей пластичности. При температурах ниже 1150°C TiCr<sub>2</sub> имеет гранцентрированную кубическую решетку. Интерметаллид TiCr<sub>2</sub> отличается высокой хрупкостью. Присутствие его в сплавах, даже в небольших количествах, резко снижает их пластичность. Целью работы было исследовать влияние кручения под высоким давлением и доли интерметаллида на фазовые превращения, нанотвердость и модуль Юнга в сплавах Ti–2.5 мас. % Ni, Ti–2 мас. % Cr и Ti–2.2 мас. % Fe.

## МЕТОДЫ

Двухкомпонентные титановые сплавы Ti–2.5 мас. % Ni, Ti–2 мас. % Cr и Ti–2.2 мас. % Fe были получены из титана марки ТИ-1 (иодидный титан 99.98%), хрома (99.99%), железа (99.97%) и никеля (99.95%). Сплавы были приготовлены в индукционной печи в атмосфере чистого аргона.

Полученные слитки сплавов были структурно и химически однородными по всей длине и толщине. Из цилиндрических слитков сплавов диаметром 10 мм были нарезаны шайбы толщиной 0.7 мм. Затем образцы запаивали в кварцевые ампулы и отжигали в вакууме при остаточном давлении  $4 \times 10^{-4}$  Па. После отжига образцы закаливали в воде вместе с ампулой. Отжиг сплавов Ti–Ni и Ti–Cr проводился при температуре 600°C (2774 ч), а сплава Ti–Fe – при 470°C (673 ч). Полученные образцы подвергали кручению под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре при 7 ГПа, скорости деформации 1 об./мин и 5 об. плунжера. После КВД толщина образцов составила 0.35 мм. Нанотвердость поверхности образцов измеряли на приборе TI-950 Triboindenter, оснащенный индентором Берковича. Измерения проводили в центре ( $R_0$ ), на середине радиуса ( $R_{1/2}$ ) и около края ( $R_1$ ) образцов, скорость нагружения была постоянной:  $dP/dt = 40$  мН/с. Перед измерениями поверхность образцов полировали алмазной пастой с зернистостью 1 мкм. Численные значения нанотвердости ( $H$ ) и модуля Юнга ( $E$ ) исследованных образцов рассчитывали по методике Оливера–Фарра [14–16] на основе характерных диаграмм  $P-h$  (рис. 1), где  $P$  – величина нагрузки,  $h$  – глубина отпечатка. Исследования проводили при комнатной температуре и постоянной максимальной нагрузке, прикладываемой к индентору:  $P_{\max} = 200$  мН. Значения  $H$  и  $E$  получали путем усреднения результатов, полученных по 12 независимым экспериментам. Фазовый анализ образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Siemens D-500 ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Параметры решетки рассчитывали с помощью программы PowderCell для Windows V.2.4.08.03.2000. Для определения химического состава образцов был использован растровый электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50VP с системой микроанализа INCA Energy+, оснащенный при-

**Таблица 1.** Параметры решеток, фазы и их содержание в сплавах после термообработки в области  $\alpha$ Ti + интерметаллид

Сплав	Область фазовой диаграммы	$\alpha$ Ti		TiMe	
		объемная доля, %	<i>a, c</i> , нм	объемная доля, %	<i>a</i> , нм
Ti–2.5 мас. % Ni	$\alpha$ Ti + Ti <sub>2</sub> Ni	96	0.2944, 0.4688	4	1.1318
Ti–2 мас. % Cr	$\alpha$ Ti + TiCr <sub>2</sub>	98	0.2950, 0.4689	2	0.6933
Ti–2.2 мас. % Fe	$\alpha$ Ti + TiFe	97	0.2950, 0.4687	3	0.2978
Чистый Ti	–	–	0.2955, 0.4686	–	–

Примечание. Me = Ni, Cr, Fe.

**Таблица 2.** Параметры решеток, фазы и их содержание в сплавах после термообработки и кручения под высоким давлением

Сплав	$\alpha$ Ti		$\beta$ Ti		$\omega$ Ti		TiMe	
	объемная доля, %	<i>a, c</i> , нм	объемная доля, %	<i>a</i> , нм	объемная доля, %	<i>a, c</i> , нм	объемная доля, %	<i>a</i> , нм
Ti–2.5 мас. % Ni	37	0.2951, 0.4688	–	–	63	0.4625, 0.2812	–	–
Ti–2 мас. % Cr	43	0.2950, 0.4690	–	–	55	0.4628, 0.2813	2 (TiCr <sub>2</sub> )	0.6943
Ti–2.2 мас. % Fe	8	0.2950, 0.4690	16	0.3255	76	0.4626, 0.2814	≥2 (TiFe)	0.2979
Чистый Ti	–	0.2959, 0.4690	–	–	–	0.4627, 0.2830	–	–

Примечание. Me = Cr, Fe.

ставкой для энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments.

распределению материала, а, следовательно, и к близким значениям нанотвердости и модуля Юнга после КВД в центре и на краю образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

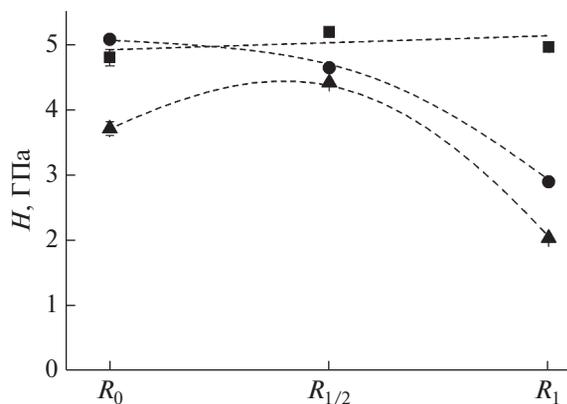
### Фазовый состав образцов до и после КВД

Фазовый состав трех исследованных сплавов представлен в табл. 1. Основной объем материала приходится на фазу  $\alpha$ -Ti. По сравнению с параметрами решетки  $\alpha$ -фазы чистого титана в двухкомпонентных сплавах параметр решетки *a* меньше, а, следовательно, отношение *c/a* больше. Ячейка в ГПУ-решетке в двухкомпонентных сплавах “сжата”, т.е. титан обогащен вторым компонентом, поэтому период решетки уменьшился. Фазовый состав после отжига в трех исследованных сплавах отличается долей и типом структур интерметаллида.

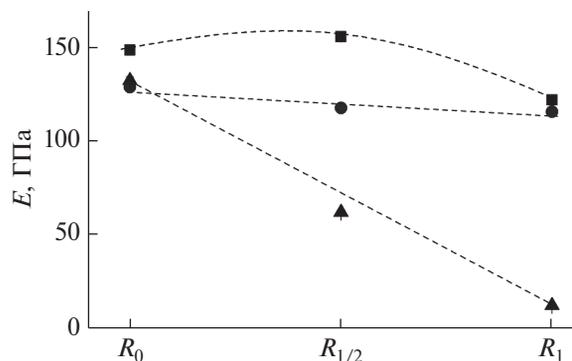
В табл. 2 представлены данные об объемной доле каждой фазы и параметры решеток этих фаз после отжига и КВД, полученные со всей поверхности образцов. Все три образца отличаются фазовым составом. В титановом сплаве с никелем присутствуют только две фазы:  $\alpha$  и  $\omega$ . В сплаве с хромом был найден еще и интерметаллид. Легирование титана железом в сочетании с КВД приводит к образованию четырех фаз:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  и TiFe. Возможно, большая доля интерметаллида в сплаве после отжига приводит к более равномерному

### Нанотвердость сплавов

Для сплава Ti–Ni значения нанотвердости *H* изменялись слабо – от  $4.8 \pm 0.1$  в центре до  $5.0 \pm 0.1$  ГПа на краю образца (рис. 2), значения модуля Юнга изменялись от 148 до 121 ГПа. Для сплавов Ti–Fe и Ti–Cr разброс значений нанотвердости и модуля Юнга был более широким. Рассмотрим более подробно три области измерения образцов: при  $R_0$ ,  $R_{1/2}$  и  $R_1$  для каждого сплава. Значения нанотвердости в центральной части образцов сплавов с никелем и железом различаются на  $1.3 \pm 0.2$  ГПа. Поскольку известно, что центральная область образца меньше всего подвергается деформации, можно предположить, что изначально сплав Ti–Ni был более твердым, чем Ti–Fe. На середине радиуса разброс значений нанотвердости у трех сплавов самый низкий по разнице – 0.8 ГПа. Эта область подвергается более интенсивной деформации, которая “выравнивает” нанотвердость образцов. На краю образцов наблюдается самый сильный разброс значений нанотвердости – 2.9 ГПа. Обычно центральная часть образца и ее край не используются для проведения дальнейших исследований, но все же хо-



**Рис. 2.** Зависимость нанотвердости сплавов Ti–2.5 мас. % Ni (квадраты), Ti–2.2 мас. % Fe (треугольники) и Ti–2 мас. % Cr (кружки), предварительно отожженных и подвергнутых кручению под высоким давлением, от области измерения вдоль поверхности образца: в центре ( $R_0$ ), на середине радиуса ( $R_{1/2}$ ) и на крае ( $R_1$ ).



**Рис. 3.** Зависимость модуля Юнга для сплавов Ti–2.5 мас. % Ni (квадраты), Ti–2.2 мас. % Fe (треугольники) и Ti–2 мас. % Cr (кружки) от области измерения вдоль поверхности образца: в центре ( $R_0$ ), на середине радиуса ( $R_{1/2}$ ) и на крае ( $R_1$ ). Образцы были предварительно отожжены и подвергнуты кручению под высоким давлением.

телось бы понять, какие причины могут привести к такому разбросу значений. Первое предположение: размер канавки под плунжером 0.3 мм, а толщина исходного образца варьировалась от 0.6 до 0.7 мм. Возможно, вариации толщины исходных образцов, влияющие на степень сдвиговой деформации, сыграли отрицательную роль и привели к разбросу значений на краях. Второе предположение: это недостаточно качественная подготовка поверхности образцов перед измерениями, которая привела к разбросу данных. Обе эти причины возможны, но, так как КВД и подготовка поверхности проводились однообразно, ошибка должна быть одинаковой при измерениях. Есть другое более существенное предположение, которое не проверялось в настоящей работе, – это фазовый состав образцов в трех областях и микроструктурные составляющие, такие как размер или доля фаз или размер частиц фаз или доля межфазных границ и “выделение” частиц интерметаллида на границах зерен. Эти предположения открывают возможности дальнейших, более подробных исследований.

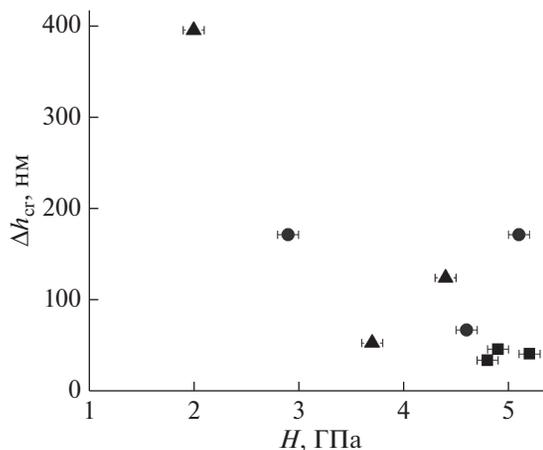
#### Модуль Юнга сплавов

Рассмотрим измеренные значения модуля Юнга ( $E$ ) (рис. 3). Видно, что в центральной части образцов различие в значениях  $E$  сплавов меньше 20 ГПа, в то время как на краях разброс более 100 ГПа. Можно сделать предположение, что разброс обусловлен тем, что модуль упругости является более чувствительной характеристикой, и наличие мелких неровностей на поверхности, границах зерен может внести свои коррективы в

механизмы пластичности. Но однообразность подготовки образцов исключает данное предположение. Сочетание  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз дает самые высокие значения нанотвердости и модуля Юнга, и, что немало важно, равномерное распределение этих значений от центра к краю образца в сплаве Ti–Ni. В литературе подобный разброс значений  $H$  и  $E$  не обсуждался [17–20], поэтому полученные данные представляют несомненный интерес.

#### Особенности диаграмм $P$ – $h$

На записанных во время эксперимента диаграммах  $P$ – $h$  (рис. 1) было отмечено сильное от-



**Рис. 4.** Зависимость приращения глубины отпечатка ( $\Delta h_{cr}$ ) при ползучести от нанотвердости образцов сплавов Ti–2.5 мас. % Ni (квадраты), Ti–2.2 мас. % Fe (треугольники) и Ti–2 мас. % Cr (кружки) после кручения под высоким давлением.

личие на участках  $\Delta h_{cr}$ , которые отвечают за приращение глубины отпечатка при ползучести. Рассчитав значения  $\Delta h_{cr}$  из рис. 1, мы построили зависимость приращения глубины отпечатка ( $\Delta h_{cr}$ ) при ползучести от нанотвердости для исследованных сплавов после КВД (рис. 4). Полученная зависимость демонстрирует, как неравномерно перемешиваются компоненты в образцах при КВД. Сплав с никелем имеет одинаковые значения  $\Delta h_{cr}$  вдоль всего образца, в то время как для сплавов с хромом и железом значения  $\Delta h_{cr}$  очень сильно различаются. Другая особенность заключалась в том, что для сплава с хромом при одном и том же значении  $\Delta h_{cr}$  наблюдались разные значения нанотвердости. Такое поведение может быть обусловлено неоднородностью самого образца, т.е. индентор попадал либо на границу зерен, либо на межфазную границу, либо в другую фазу.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были измерены нанотвердость и модуль Юнга для сплавов Ti–2.5 мас. % Ni, Ti–2 мас. % Cr и Ti–2.2 мас. % Fe, предварительно отожженных в двухфазной области ( $\alpha$ Ti + интерметаллид) и подвергнутых кручению под высоким давлением. Сплав Ti–2.5 мас. % Ni с большим содержанием фазы интерметаллида показал более высокие значения нанотвердости и модуля Юнга после КВД. Наноиндентирование является подходящим инструментом для изучения микронеоднородностей структуры и состава, возникающих при КВД.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН и грантов РФФИ (проекты № 18-29-17047 и № 19-58-06002), а также гранта ТГУ им. Г.П. Державина (приказ № 591-3 от 25.02.2020). Авторы выражают глубокую благодарность М.И. Егоркину (ЛФХОК, ИФТТ РАН) за изготовления титановых сплавов и А.Р. Кильмаметову (Институт нанотехнологий КИТ, Карлсруэ, Германия) за обработку образцов при кручении под высоким давлением.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asl M.S., Delbari S.A., Azadbeh M. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. P. 10647. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.066>*
2. *Moshokoa N., Raganya L., Obadele B.A., Machaka R., Makhatha M.E. // Int. J. Adv. Manufact. Technol. 2020. V. 111 P. 1237. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06208-7>*

3. *Verestiuc L., Spataru M.-C., Baltatu M.S. et al. // J. Mechan. Behavior Biomed. Mater. 2021. V. 113. P. 104198. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104198>*
4. *Deng G., Bhattacharjee T., Chong Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 822. P. 153604. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153604>*
5. *Chong Y., Deng G., Shibata A., Tsuji N. // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. P. 1900607. <https://doi.org/10.1002/ADEM.201900607>*
6. *Kao Y.L., Tu G.C., Huang C.A., Liu T.T. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 398. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.004>*
7. *Veiga C., Davim J.P., Loureiro A.J.R. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2012. V. 32. P. 133.*
8. *Lütjering G. Williams J.C. Titanium. 2nd ed. Berlin: Springer, 2007.*
9. <https://bigenc.ru/chemistry/text/2014495> (Большая российская энциклопедия).
10. *Задорожный М.Ю. Механосинтез и водородсорбционные свойства сплавов на основе нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe: Автореферат дис. ... канд. т. н.: 05.16.09. Москва: МИСиС, 2013. 24 с.*
11. <https://www.libmetal.ru/titan/titan%203.htm> (Справочник по цветным металлам).
12. *Куликова Т.М., Моисеев Г.К., Ильиных Н.И. // Известия Челябинского науч. центра. 2001. Вып. 1. С. 41.*
13. *Murray J.L. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1981. V. 2(3). P. 320.*
14. *Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 2004. V. 19(1). P. 3. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>*
15. *Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Aslanyan E.G., Pirozhkova T.S., Vasyukov V.M. // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 9. P. 1803. <https://doi.org/10.1134/S1063783417090104>*
16. *Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Iunin Yu.L. // Dokl. Phys. 2003. V. 48. № 9. P. 505. <https://doi.org/10.1134/1.1616061>*
17. *Deng G., Bhattacharjee T., Chong Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 82. P. 153604. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153604>*
18. *Nie M., Wang C.T., Qu M. et al. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 2824. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7988-z>*
19. *Gornakova A.S., Straumal A.B., Khodos I.I., Gnesin I.B., Mazilkin A.A., Afonikova N.S., Straumal B.B. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 082522. <https://doi.org/10.1063/1.5053937>*
20. *Straumal B.B., Korneva A., Kilmametov A.R., Litynska-Dobrzynska L., Gornakova A.S., Chulist R., Karpov M.I., Zieba P. // Materials. 2019. V. 12. P. 426. <https://doi.org/10.3390/ma12030426>*

## Phase Transformations and Mechanical Properties of Two-Component Titanium Alloys after Heat Treatment in the Two-Phase Region ( $\alpha$ + Intermetallic Compound) and High-Pressure Torsion

A. S. Gornakova<sup>1, \*</sup>, B. B. Straumal<sup>1, 2, \*\*</sup>, Yu. I. Golovin<sup>3</sup>, N. S. Afonikova<sup>1</sup>,  
T. S. Pirozhkova<sup>3</sup>, and A. I. Tyurin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ossipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>2</sup>Chernogolovka Scientific Center RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>3</sup>G.R. Derzhavin Research Institute "Nanotechnologies and Nanomaterials" TSU, Tambov, 392000 Russia

\*e-mail: alenahas@issp.ac.ru

\*\*e-mail: straumal@issp.ac.ru

The nanohardness ( $H$ ) and Young's modulus ( $E$ ) were measured for three alloys: Ti–2.5 wt % Ni, Ti–2 wt % Cr, and Ti–2.2 wt % Fe. They were pre-annealed in the two-phase region ( $\alpha$ Ti + intermetallic compound) of the phase diagram and then subjected to high-pressure torsion. The titanium alloy with the addition of nickel showed the highest values of  $H$  and  $E$ , they varied evenly from the center to the edge of the sample, and the alloy after high-pressure torsion contained two phases:  $\alpha$  and  $\omega$ . The nanohardness of the Ti–2.5 wt % Ni alloy along the radius of the sample over the surface varied slightly – from a minimum 4.8 to a maximum 5.2 GPa, as did Young's modulus (from 121 to 155 GPa). The maximum values of  $H$  and  $E$  were in the middle of the sample radius. The Ti–2.2 wt % Fe alloy behaved differently: four phases in its composition, namely  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  and TiFe, led to a strong scatter in the measured values of  $H$  and  $E$ : from 4.4 to 2.0 GPa and from 131 to 12 GPa, respectively. The processing of the  $P$ – $h$  diagrams allowed us to relate the nanohardness of the material with its creep.

**Keywords:** titanium alloys, intermetallic compounds, high-pressure torsion, Young's modulus, nanohardness, heat treatment mode.

УДК 537.622:544.015.4:548.5:538.9

## КИНЕТИКА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР СВЕРХПРОВОДНИК–ФЕРРОМАГНЕТИК В ПРОДОЛЬНЫХ И ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОМ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2021 г. Л. С. Успенская\*

*Институт физики твердого тела РАН, Черногловка, 142432 Россия*

*\*e-mail: uspenska@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 22.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

Исследована кинетика перемагничивания гибридных наноструктур LSMO/YBCO при температурах выше и ниже температуры сверхпроводящего перехода в продольных и перпендикулярном магнитных полях. Показано, что в перпендикулярном магнитном поле наличие в структуре ферромагнитного слоя приводит лишь к возрастанию локального пиннинга вихрей и неоднородности проникающего магнитного потока из-за его дендритного вхождения в YBCO. Однако в продольном поле наблюдаются многообразные картины проникновения магнитного потока в YBCO, которые определяются магнитной предысторией, т.е. видом и типом магнитной доменной структуры LSMO, сформировавшейся после перемагничивания при температуре выше критической для сверхпроводника. В частности, приложенное к структуре продольное магнитное поле трансформируется либо в макроскопические капли с перпендикулярным магнитным потоком, в которых чередуются направления индукции, либо в протяженные продольные волны перпендикулярного потока, затухающие по мере продвижения вглубь сверхпроводника, т.е. в обоих случаях в сверхпроводник входят вихри–антивихри, перпендикулярные плоскости пленки сверхпроводника. Полученные результаты качественно объясняются искажением конфигурации продольного магнитного поля, приложенного к гетероструктуре, ферромагнитным слоем, напыленным под сверхпроводящим слоем.

**Ключевые слова:** манганиты, высокотемпературные сверхпроводники, структуры сверхпроводник–магнетик, магнитная доменная структура, коэрцитивность, вихревая структура, дендриты, пиннинг.

DOI: 10.31857/S1028096021110224

### ВВЕДЕНИЕ

Гибридные структуры ферромагнетик–сверхпроводник уже на протяжении десятилетий широко исследуют в силу их интересных физических свойств и множества возможных приложений [1–7]. К фундаментальным вопросам в первую очередь относится вопрос сосуществования сверхпроводимости и магнетизма. Проблема включает такие вопросы, как подавление сверхпроводимости полем Зеемана и обменным полем ферромагнетика, подавление сверхпроводимости при отражении сверхпроводящих пар от границы раздела сверхпроводник–ферромагнетик, роль спин-орбитального взаимодействия на границе раздела, проникновение сверхпроводимости в ферромагнетик и многое другое [2, 5, 7–17]. Многочисленные ссылки по теме могут быть найдены в недавних обзорах [5, 6, 18–21]. На основе структур ферромагнетик–сверхпроводник предложены такие низкотемпературные устройства, как фазовраща-

тели, спиновые клапаны, магниторезистивные переключатели и другие приборы. В основе работы таких устройств лежит перемагничивание ферромагнитного слоя [3, 6, 22–24]. В настоящей работе исследуется кинетика перемагничивания двухслойных гибридных структур LSMO/YBCO и показано влияние ферромагнитного слоя на картину проникновения магнитного потока в сверхпроводник и изменение процесса перемагничивания ферромагнетика из-за наличия сверхпроводящего слоя, происходящее в магнитных полях различных ориентаций.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на эпитаксиальных пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) и двухслойных пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (LSMO/YBCO), изготовленных на монокристаллических подложках  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) ориентации (100) методом магне-

тронного распыления на горячую подложку ( $\sim 700^\circ\text{C}$  при напылении LSMO,  $\sim 780^\circ\text{C}$  при напылении YBCO). Пленки LSMO были ферромагнитными в области температур 15–336 К. Пленки YBCO/LAO переходили в сверхпроводящее состояние при температуре 88 К с шириной перехода  $\sim 1$  К, а в структурах YBCO/LSMO/LAO переход начинался при 87 К, но был значительно шире –  $\sim 4$  К. Подробно условия изготовления пленок, их связь с кристаллической структурой и усредненной по площади образца электропроводностью изложены в [25–27].

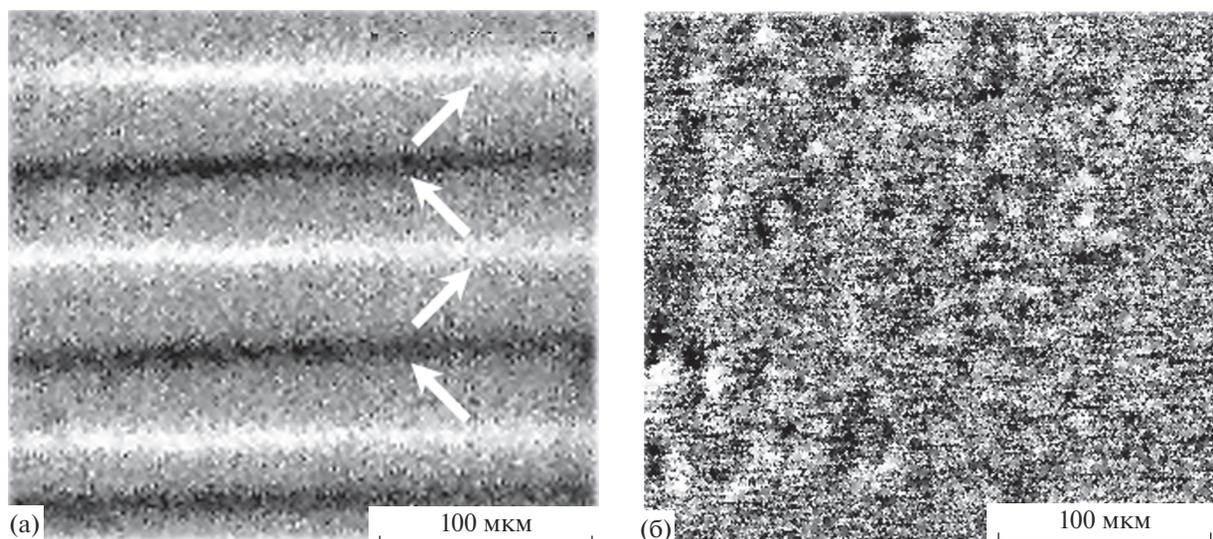
Исследования магнитных свойств пленок и кинетики перемагничивания структур выполняли методом магнитооптической визуализации распределения магнитного потока в сверхпроводящих слоях структур и визуализации магнитной доменной структуры в магнитных слоях с помощью пленок иттрий-железистого граната (ИЖГ) с плоскостной намагниченностью, с углом вращения плоскости поляризации света около  $0.01^\circ$  на 1 Э магнитного поля, перпендикулярного поверхности пленки. Наблюдения проводили в поляризационно-оптическом микроскопе при раскращенных на угол порядка  $6^\circ$  поляризаторе и анализаторе. Поэтому наличие перпендикулярной компоненты индукции в одном направлении приводило к просветлению изображения исследуемого образца, а в противоположном – к его затемнению. Пленку ИЖГ помещали непосредственно на плоскую поверхность исследуемого образца. Поскольку перпендикулярная компонента магнитной индукции сохраняется на границе раздела двух сред, в том числе на границе ферромагнетика (или сверхпроводника) с ИЖГ, то именно ее пространственное распределение удается наблюдать с оптическим пространственным разрешением и чувствительностью к полю не хуже 1 Гс. Визуализация магнитной доменной структуры и анализ полей рассеяния над доменными границами и на краях образцов позволяли определять направления векторов намагниченности в доменах и тип магнитных доменных границ [28]. Следует заметить, что обычно для повышения чувствительности магнитооптической визуализации на поверхность гранатовой пленки напыляют слой, отражающий свет. В данном случае этот слой применялся не всегда. В частности, при наблюдении захвата магнитного потока в структуру YBCO/LAO был использован прозрачный индикатор. Вследствие прозрачности граната можно было одновременно видеть границы двойников в LAO и распределение магнитного потока в YBCO. Но поскольку LAO тоже прозрачен, на изображение образца наслаивалось отражение от шероховатой поверхности холодного

пальца криостата, на который был приклеен образец, что значительно ухудшало качество изображения, накладывая на него рябь. Во всех остальных экспериментах был использован стандартный подход. Метод магнитооптической визуализации позволяет исследовать не только квазистатику, но и динамику перемагничивания структур. Для этого проводят синхронизированную с разверткой поля (плавной или импульсной) покадровую съемку картин распределения магнитного потока с заданным интервалом времени между кадрами, а затем сравнивают (вычитают попиксельно) изображения. Из разностных картин извлекают информацию о расстоянии, пройденном границей за заданный интервал времени, т.е. о скорости смещения или дрейфа магнитных доменных границ, о стабильности или релаксации потока в сверхпроводнике.

Магнитное поле создавали с помощью катушек Гельмгольца, что обеспечивало хорошую однородность поля  $\sim 0.5\%$  в области исследуемого образца. Совпадение с плоскостью образца при исследованиях процессов перемагничивания под действием плоскостного поля проверяли по отсутствию перпендикулярной компоненты индукции с помощью магнитооптической визуализации, чувствительность которой не хуже 1 Э. При приложении плоскостного поля  $\sim 1000$  Э это обеспечивало контроль параллельности с точностью до  $0.2^\circ$ . Как правило, в экспериментах по исследованию кинетики перемагничивания структур использовали пилообразную развертку поля за время от 1 до 1000 с. Эксперименты проводили в области температур 15–340 К в оптическом проточном гелиевом криостате, изготовленном в ИФТТ РАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно рентгеновским исследованиям [25] пленки LSMO были монокристаллическими. Однако поляризационно-оптические наблюдения позволили установить, что небольшие участки исследуемых пленок манганита были задвойникованы. Двойники были сосредоточены в полосах шириной  $\sim 0.5$  мм. Границы двойников были ориентированы параллельно одной из сторон прямоугольного образца (размер образца  $\sim 5 \times 10$  мм). Двойниковая структура наследовалась от подложки LAO. Остальная, большая часть образца была свободна от двойников. Магнитная доменная структура пленок LSMO в значительной степени определялась кристаллографией пленок. При охлаждении от температуры Кюри без магнитного поля в области двойников формировались домены с плоскостной намагниченностью, ориентированной вдоль направлений типа [110].



**Рис. 1.** Спонтанная магнитная доменная структура пленки LSMO в задвойникованной (а) и свободной от двойников (б) областях. Белые стрелки показывают направление намагниченности в доменах.

Границы доменов совпадали с границами двойников, направление намагниченности в соседних доменах чередовалось, совпадая с  $[011]$  и  $[0\bar{1}1]$  (рис. 1). Домены были разделены  $90^\circ$ -ми границами, разворот векторов намагниченности в которых происходил в плоскости границ. Направление разворота в соседних границах чередовалось, при этом векторы средней намагниченности в соседних границах были направлены противоположно. На магнитооптическом изображении доменной структуры (рис. 1а) это видно, как чередование черных и белых доменных границ.

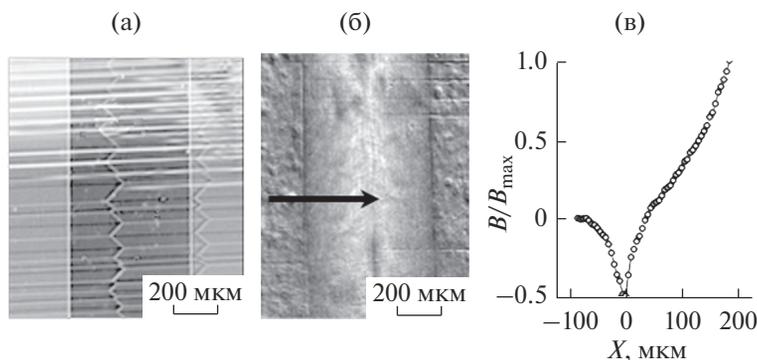
В свободной от двойников области спонтанно формировалась структура из бесформенных мелкомасштабных доменов с перпендикулярной намагниченностью (рис. 1б), которая после перемагничивания плоскостным полем преобразовывалась в монодомен с намагниченностью в плоскости вдоль одного из легких плоскостных направлений намагниченности.

Пленки YBCO, изготовленные на подложках LAO, также были монокристаллическими [25]. Наличие двойников в LAO (рис. 2а) практически не сказывалось на однородности проникновения и захвата магнитного потока вдоль сверхпроводящей полосы (рис. 2б). Профиль распределения потока по образцу был типичным для тонких пленок сверхпроводника (рис. 2в). Отдельные двойниковые границы, просматривающиеся на рис. 2б в виде тонких полос справа и слева от изображения YBCO с захваченным магнитным потоком, были декорированы вихрями. Это свидетельствует о том, что пленка YBCO наследует некоторые из

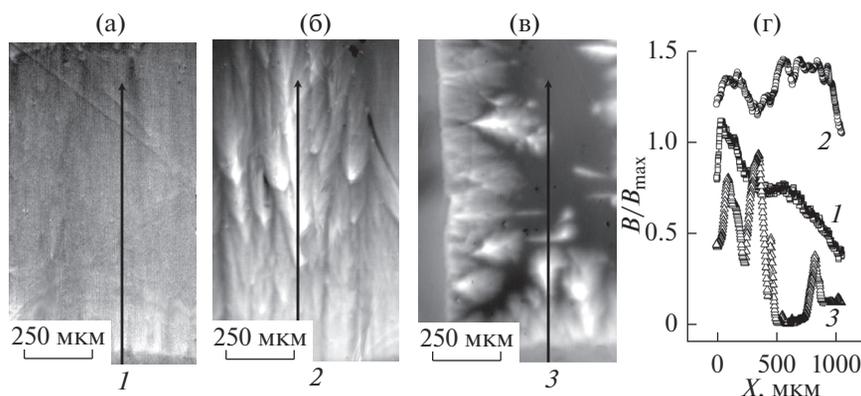
двойников LAO. Аналогичное декорирование двойниковых границ, но с гораздо лучшим разрешением, наблюдалось ранее на образцах YBCO с помощью метода высокоразрешающего декорирования [29, 30].

Картина проникновения и захвата потока в структуре YBCO/LSMO/LAO оказалась намного сложнее (рис. 3). Вдоль двойников магнитный поток входил в сверхпроводник на меньшую глубину, чем в областях, свободных от двойников (рис. 3а). Поперек двойников поток как бы “упирался” в двойниковые границы и “впрыскивался”, преодолевая их, прорываясь вглубь через слабые места барьеров (рис. 3б). Совершенно неожиданным оказалось, что на свободных от двойников участках образцов поток также входил в сверхпроводник не однородным фронтом, а “впрысками”, причем картины проникновения потока с двух взаимно перпендикулярных сторон выглядели идентичными (рис. 3в). Масштаб неоднородностей в распределении потока виден из профилей индукции, приведенных на рис. 3г.

Совершенно необычной оказалась картина проникновения в структуру YBCO/LSMO/LAO плоскостного магнитного поля (рис. 4). Проникая в сверхпроводник, оно преобразовывалось в перпендикулярный знакопеременный поток (рис. 4в). При достаточно высокой температуре  $T = 85$  К фронт входящего перпендикулярного потока был довольно ровным. За полосой потока с одним перпендикулярным направлением индукции следовала полоса с противоположным направлением индукции. Затем, с затухающей амплитудой, продолжалось чередование полос с изменяющимся



**Рис. 2.** Фотография двойниковой структуры образца YBCO/LAO (а), картины распределения магнитного потока (б) и профиль распределения вертикальной компоненты индукции в YBCO, снятый в направлении, указанном черной стрелкой (в). Сквозь тонкую пленку YBCO и прозрачную подложку LAO (б) просвечивает шероховатая поверхность холодного пальца криостата, давая подобную шуму рябь. Справа и слева от полоски YBCO на фоне ряби различимы тонкие горизонтальные полоски, соответствующие границам двойников в LAO, наследуемых YBCO.



**Рис. 3.** Картины проникновения перпендикулярного магнитного потока в образец YBCO/LSMO/LAO в направлении вдоль (а), поперек двойников (б), а также в области образца, свободной от двойников (в), и профили распределения проникающего в образец магнитного потока (г), снятые в направлениях, показанных стрелками 1–3 (для удобства сравнения кривые 1 и 2 смещены по вертикали).

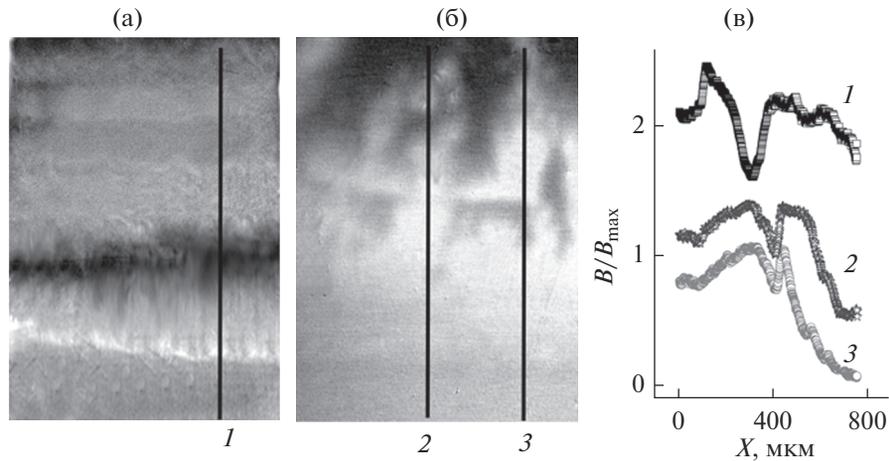
направлением индукции (кривая 1). В двойниковую область (рис. 4а, правая половина образца) поток проникал примерно на 20% глубже, чем в область, свободную от двойников, но принципиальных изменений в характере проникновения потока не наблюдалось. При низкой температуре (рис. 4б) картина проникновения плоскостного поля качественно воспроизводилась. Но поток входил не ровным фронтом, а “впрысками”, образуя чередующиеся капли магнитного потока с противоположным направлением индукции (рис. 4в, кривые 2, 3).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований кинетики перемагничивания гибридных структур YBCO/LSMO/LAO было установлено, что двойниковую структуру LAO наследуют пленки

LSMO и YBCO, изготовленные на LAO. Было показано, что наличие двойников определяет вид доменной структуры LSMO и влияет на проникновение перпендикулярного магнитного потока в YBCO, но наличие двойников несущественно для проникновения плоскостного поля.

Рассмотрим, в чем может заключаться принципиальная разница при проникновении перпендикулярного и плоскостного магнитного поля в гибридную структуру сверхпроводник–магнетик. В экспериментах ферромагнетик – это тонкая магнитная пленка, латеральные размеры которой в  $10^7$  раз отличаются от ее толщины. Поэтому размагничивающий фактор  $N \sim 4\pi M_s$ , где  $M_s$  – намагниченность насыщения манганита, т.е. прикладываемое к пленке перпендикулярное магнитное поле ослаблено полями рассеяния. И, как следствие, перемагничивание такой пленки в перпен-



**Рис. 4.** Картины проникновения плоскостного магнитного поля в образец YBCO/LSMO/LAO при температуре 85 (а) и 27 К (б) и профили распределения проникающего в образец перпендикулярного магнитного потока (в), снятые в направлениях, показанных стрелками 1–3 (для удобства сравнения кривые 1 и 2 смещены по вертикали).

дикулярном поле затруднено. Напротив, фактор  $N$  для плоскостного поля пренебрежимо мал, т.е. экранировка приложенного поля отсутствует.

В области двойниковых границ в LSMO формируется доменная структура с плоскостной намагниченностью в доменах и перпендикулярной в доменных границах. Поэтому уже при охлаждении гетероструктуры LSMO/YBCO ниже  $T_c$  сверхпроводника над границами спонтанно зарождается вихревая фаза с направлением вектора индукции, соответствующим направлению полей рассеяния над доменными границами в магнетике (рис. 1). Входящие в сверхпроводник под действием перпендикулярного магнитного поля вихри свободно движутся вдоль границ по свободному от “вмороженных” вихрей пространству, но их движение поперек затруднено, так как в области границ уже имеется большая плотность вихрей, и их плотную цепочку надо преодолеть. Отсюда должно возникать сначала скопление вихрей вблизи двойниковых границ, а затем их прорыв. При прорыве вихрей можно ожидать их ускорения, а значит и повышения локальной температуры, т.е. образования локальной области с пониженными сверхпроводящими свойствами. В таком случае вихри из соседних областей, в соответствии с образовавшимся градиентом, устремятся в образовавшуюся брешь и будут проскальзывать туда до установления нового локального равновесия. Так появляются локальные “впрыски” вихрей в направлении, перпендикулярном двойниковым границам.

В области, свободной от двойников, в пленке манганита находится либо доменная структура, состоящая из мелких доменов с перпендикуляр-

ной намагниченностью (рис. 1), либо метастабильная структура с плоскостной намагниченностью, которая легко рассыпается на мелкие домены при перемагничивании [28]. Естественно предположить, что перпендикулярный магнитный поток будет проникать в сверхпроводник, взаимодействуя с полями рассеяния на этих доменах, и это будет причиной неоднородности фронта потока.

Теперь рассмотрим проникновение плоскостного поля. Как уже упоминалось, для плоскостного поля размагничивающий фактор практически нулевой. Прикладываемое плоскостное магнитное поле “втягивается” в магнитный слой. Отсюда вблизи края магнетика возникает перпендикулярная компонента индукции. Она экранируется сверхпроводником, напыленным на магнетик, т.е. на некотором расстоянии  $l$  от вдоль края сверхпроводника течет ток, создающий экранирующее магнитное поле. Но в области, удаленной от края более чем на  $l$ , этот ток, в свою очередь, создает поле обратного знака, которое подмагничивает ферромагнитный слой и тем самым вводит в сверхпроводник некоторое количество вихрей с обратной намагниченностью. По мере намагничивания ферромагнетика фронт перпендикулярного входа поля продвигается вглубь структуры. Но нормальная, характерная для магнетика узкая доменная граница на фронте перемагничивания не формируется из-за взаимодействия с вихрями. Поэтому в сверхпроводник “вползает” широкая полоса перпендикулярного потока, а перед ним — не менее широкая, но меньшая по интенсивности поля полоса потока обратного знака.

При низкой температуре имеет место тот же самый эффект, но критический ток там намного

выше. Соответственно, полоса, по которой течет экранирующий ток, становится уже и оказывается сравнимой с характерным размером доменов. Поэтому становится возможным локальное перемагничивание манганита, образование новых или расширение существующих доменов, что может приводить к фрагментарности магнитного потока. Надо отметить, что в случае магнитомягкого ферромагнетика и сильного сверхпроводника [31] аналогичных эффектов не наблюдается. Там сверхпроводник изменяет вид и тип доменных границ и приводит к эффекту “bias”, т.е. к асимметрии полей перемагничивания, а при охлаждении структур в присутствии доменных границ отчетливо наблюдается взаимодействие входящего потока с вихрями, зародившимися на границах, и появляется память исходного состояния.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследована кинетика перемагничивания гибридных наноструктур LSMO/YBCO, изготовленных на монокристаллической подложке LAO в магнитных полях различной ориентации. Выявлен ряд специфических черт проникновения магнитного потока в сверхпроводник, объяснить которые удастся при учете влияния полей рассеяния жесткого ферромагнетика на сверхпроводник.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены в ИФТТ РАН в рамках госзадания. Образцы были изготовлены в группе профессора Т. Нургалиева (ИЭ БАН) в рамках программы сотрудничества между Академиями наук России и Болгарии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hauser J.J. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. P. 374.
2. Буздин А.И., Буячич Б., Куприянов М.Ю. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. Вып. 1. С. 231.
3. Рязанов В.В. // УФН. 1999. Т. 169. С. 920.
4. Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. // УФН. 2002. Т. 172. С. 113.
5. Blamire M.G., Robinson J.W.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 453201.
6. Kushnir V.N., Sidorenko A., Tagirov L.R., Kupriyanov M.Y. Basic Superconducting Spin Valves // Functional Nanostructures and Metamaterials for Superconducting Spintronics. NanoScience and Technology / Ed. Sidorenko A. Cham: Springer, 2018. P. 1. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-90481-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-90481-8_1)
7. Martinez I., Högl P., Gonzalez-Ruano C., Cascales J.P., Tiusan C., Lu Y., Hehn M., Matos-Abiad A., Fabian Ja., Žutić I., Aliev F.G. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 13. P. 014030.
8. Fulde P., Ferrell R. // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. 550.
9. Ларкин И., Овчиников Ю.Н. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. Вып. 9. С. 1136.
10. Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 527.
11. Vas'ko V.A., Larkin V.A., Kraus P.A., Nikolaev K.R., Grupp D.E., Nordman C.A., Goldman A.M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1134.
12. Cottet A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 224505.
13. Upadhyay S.K., Palanisami A., Louie R.N., Buhrman R.A. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 10. P. 3247.
14. Bobkova I.V., Bobkov A.M. // Pis'ma v ZhETF. 2015. V. 101. Iss. 2. P. 124.
15. Bobkova I.V., Bobkov A.M. // Pis'ma v ZhETF. 2014. V. 99. Iss. 6. P. 382.
16. Beckmann D., Weber H.B., v. Löhneysen H. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 197003.
17. Edelstein V.M. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 094507.
18. Golubov A.A., Kupriyanov M.Yu., Il'ichev E. // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 411.
19. Heikkilä T.T., Silaev M., Virtanen P., Bergeret F.S. // Progress Surf. Sci. 2019. V. 94. P. 100540.
20. Bergeret F.S., Silaev M., Virtanen P., Heikkilä T.T. // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. P. 041001.
21. Eschrig M. // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 104501.
22. Рязанов В.В., Обознов В.А., Большинов В.В., Прокофьев А.С., Феофанов А.К. // УФН. 2004. Т. 174. С. 795.
23. Fominov Ya.V., Golubov A.A., Karminskaya T.Yu., Kupriyanov M.Yu., Deminov R.G., Tagirov L.R. // Pis'ma v ZhETF. 2010. V. 91. Iss. 6. P. 329.
24. Большинов В.В., Столяров В.С., Собанин Д.С., Карпович А.Л., Рязанов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. Вып. 7. С. 408.
25. Nurgaliev T., Strbik V., Miteva S., Blagoev B., Mateev E., Neshkov L., Benacka S., Chromik S. // Cent. Eur. J. Phys. 2007. V. 5. P. 637.
26. Štrbik V., Blagoev B., Mateev E., Nurgaliev T. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 514. P. 012042.
27. Nurgaliev T., Blagoev B., Donchev T., Miteva S., Mozhaev P.B., Mozhaeva J.E., Ovsyannikov G.A., Kotelyanskii I.M., Jacobsen C. // J. Phys.: Conf. Ser. 2006. V. 43. P. 329.
28. Uspenskaya L.S., Tikhomirov O.A., Nurgaliev T. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 113901.
29. Винников Л.Я., Гуревич Л.А., Емельченко Г.А., Окупьян Ю.А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. Вып. 2. С. 109.
30. Винников Л.Я., Григорьева И.В., Гуревич Л.А., Кошелев А.Е. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. Вып. 7. С. 1434.
31. Uspenskaya L.S., Egorov S.V. // Physica B. 2014. V. 435. P. 160.

## Kinetics of Magnetization Reversal in Superconductor–Ferromagnet Heterostructures in Longitudinal and Perpendicular Magnetic Fields

L. S. Uspenskaya\*

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: uspenska@issp.ac.ru*

The kinetics of magnetization reversal in hybrid LSMO/YBCO nanostructures in longitudinal and perpendicular magnetic fields is studied at temperatures above and below the temperature of superconducting transition. It is shown that, in a perpendicular magnetic field, a ferromagnetic layer causes only an increase in the local pinning of vortices and some inhomogeneity of the penetrating magnetic flux due to its dendritic penetration into YBCO. However, in a longitudinal field, various patterns of magnetic flux penetration into YBCO are observed, which are determined by the magnetic prehistory, i.e. by the type of magnetic domain structure formed in LSMO after magnetization reversal above the critical temperature of the superconductor. In particular, the longitudinal magnetic field applied to the structure is transformed either into macroscopic droplets with an alternating perpendicular magnetic flux or into extended longitudinal waves of the perpendicular flux, decaying as they propagate deeper into the superconductor. Thus, vortices and antivortices oriented perpendicular to the superconductor film plane, in any case, enter the superconductor under the action of an in-plane field. The results obtained are qualitatively explained by the distortion of the configuration of the longitudinal magnetic field applied to the heterostructure by a ferromagnetic layer deposited under the superconducting layer.

**Keywords:** manganites, high-temperature superconductors, superconductor–ferromagnet structures, magnetic domain structure, coercivity, vortices, dendrites, pinning.

УДК 537.2:548

## АСМ-ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ 2-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА $C_8H_8N_2$

© 2021 г. Е. В. Балашова<sup>а, \*</sup>, Б. Б. Кричевцов<sup>а</sup>, Т. С. Кункель<sup>а, b</sup>, А. В. Анкудинов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Долгопрудный, 141701 Россия

\*e-mail: balashova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.04.2021 г.

После доработки 07.06.2021 г.

Принята к публикации 14.06.2021 г.

Исследуется доменная структура на поверхности кристаллов 2-метилбензимидазола (МВИ) с использованием различных режимов атомно-силовой микроскопии, позволяющих визуализировать распределение поверхностного потенциала. Кристаллы МВИ были выращены методом испарения из насыщенного раствора этанола. В режиме сканирующей кельвин-зондовой микроскопии на сколах (001) монокристалла визуализировано распределение потенциала на поверхности, представляющее собой периодическую структуру заряженных полос, ориентированных вдоль оси  $\langle 110 \rangle_{\text{тетр}}$ . Подобную картину можно объяснить присутствием на поверхности системы сегнетоэластических доменов с заряженными доменными стенками, которая компенсирует деформацию в приповерхностных слоях, возникающую при сколе. На поверхности {110} микрокристалла в режиме сканирующей кельвин-зондовой микроскопии была обнаружена равновесная структура сегнетоэлектрических доменов с компонентой поляризации, перпендикулярной поверхности, а режим электростатической силовой микроскопии позволил визуализировать сегнетоэластические доменные стенки. Было показано, что в случае микрокристалла действие локально приложенного электрического импульса вызывает перемещение как сегнетоэлектрических, так и сегнетоэластических доменных стенок. Распределение потенциала по поверхности скола (001) монокристалла после внешнего воздействия оставалось неизменным.

**Ключевые слова:** органические сегнетоэлектрики, 2-метилбензимидазол, кристалл, атомно-силовая микроскопия, сканирующая кельвин-зондовая микроскопия, поверхностный потенциал, визуализация доменной структуры, доменные стенки, сегнетоэлектрические домены, сегнетоэластические домены, перемещение доменных стенок.

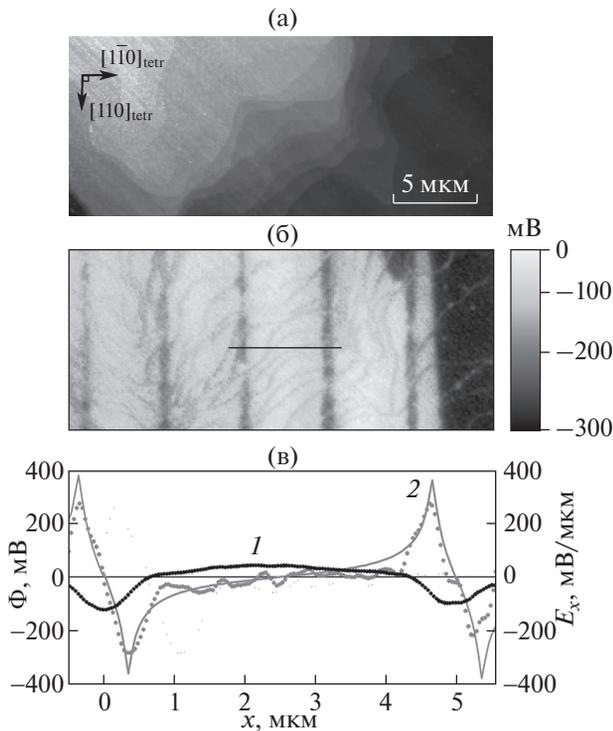
**DOI:** 10.31857/S1028096021110054

### ВВЕДЕНИЕ

2-Метилбензимидазол (МВИ)  $C_8H_8N_2$  является представителем органических молекулярных сегнетоэлектриков [1–3], повышенный интерес к которым в настоящее время связан с перспективами их применений в устройствах памяти и обработки информации, в электромеханических преобразователях, в нелинейно-оптических устройствах [4–6]. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов и пленок МВИ сохраняются вплоть до температуры плавления  $T_m \cong 450$  К, причем важным свойством МВИ является возможность переключать поляризацию ( $P_s \sim 5\text{--}7$  мкК/см<sup>2</sup>) в различных направлениях небольшими полями ( $E_c \sim 30$  кВ/см) [7–11]. Особенностью этого молекулярного кристалла, состоящего из гетероциклических молекул, является

эффективная генерация терагерцового излучения, позволившая исследовать трехмерное распределение спонтанной поляризации [12].

Кристаллическая структура МВИ обладает псевдосимметрией и описывается тетрагональной пространственной группой  $P4_2/n$  (реальная группа  $Pn$ ) [7, 13]. Переключение поляризации возникает вследствие переноса протона водородных связей к тому или иному атому азота под действием внешнего поля. Присутствие сегнетоэлектрических доменов и различной ориентации поляризации в плоскости (001) показано в [7]. Потенциальный фазовый переход в МВИ из центросимметричной парафазы  $P4_2/n$  в сегнетоэлектрическую фазу  $Pn$  является собственным сегнетоэлектрическим и несобственным сегнетоэластическим фазовым переходом и может сопровождаться



**Рис. 1.** Поверхность скола кристалла МВ1  $(001)_{\text{tetr}}$ : а – АСМ-топограмма; б – СКЗМ-изображение поверхностного потенциала; в – экспериментальное распределение (1) потенциала  $\Phi$  вдоль линии профиля, перпендикулярной полосам периодической структуры (показана на рис. 1б), тангенциальная составляющая (2) электрического поля  $E_x$  (точки) и расчет тангенциального поля, создаваемого заряженными полосами (сплошная линия).

появлением сегнетоэластических доменов, ориентация которых в кристалле определяется условием минимума энергии, возникающей на доменной границе [14]. При переходе в кристалле могут образоваться домены четырех типов: сегнетоэластические домены двух типов, в каждом из которых могут быть  $180^\circ$ -ные сегнетоэлектрические домены [14]. Ориентация сегнетоэластических доменных стенок определяется параметром  $p = 2S_6/(S_2 \times S_1)$ , где  $S_6$ ,  $S_2$ ,  $S_1$  – спонтанные деформации, возникающие после фазового перехода. При  $p \ll 1$  сегнетоэластические доменные стенки должны располагаться вблизи плоскостей  $(110)_{\text{tetr}}$  и  $(1\bar{1}0)_{\text{tetr}}$ . На поверхности  $(001)_{\text{tetr}}$  направление сегнетоэластических стенок должно быть близко к осям  $[110]_{\text{tetr}}$  и  $[1\bar{1}0]_{\text{tetr}}$ . При ненулевых значениях  $p$  из-за отклонения от плоскостей  $(110)_{\text{tetr}}$  и  $(1\bar{1}0)_{\text{tetr}}$  стенки могут нести нескомпенсированный связанный заряд  $90^\circ$ -ных сегнетоэлектрических доменов. Присутствие доменов не проявляется на рентгеновских дифрактограммах и изображениях поляризационной микроскопии из-за слишком слабых изменений кристаллической

структуры. Целью настоящей работы была визуализация доменной структуры на поверхностях и сколах кристаллов МВ1 с использованием различных режимов атомно-силовой микроскопии.

## МЕТОДИКА

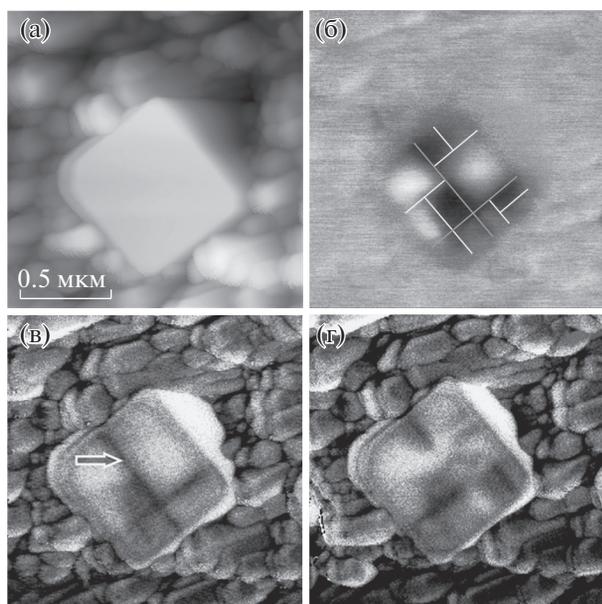
Монокристаллы МВ1 с размерами  $\sim 4 \times 1 \times 0.4$  мм и микрокристаллы с размерами  $\sim 0.7 \times 0.7$  мкм выращивали методом испарения из этанола. Для получения более совершенных кристаллов проводилась их многократная перекристаллизация. Данные рентгеновской дифракции и спектры комбинационного рассеяния полученных кристаллов совпадают с литературными данными [9, 15].

Морфологию поверхности кристаллов изучали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) “Интегра Аура” (НТ-МДТ, Зеленоград, Москва). Для исследования распределения поверхностного потенциала использовали бесконтактные режимы АСМ: вариант сканирующей кельвин-зондовой микроскопии (СКЗМ) с компенсацией амплитуды осцилляций кантилевера, возбужденных переменным напряжением зонд-образец, и вариант электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) с регистрацией фазы осциллирующей кантилевера, возбужденных механически пьезоактуатором держателя кантилевера. Использовался мягкий кантилевер CSG10 с резонансной частотой 29.9 кГц и амплитудой свободных/рабочих осцилляций  $\sim 9/5$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б представлены топограмма поверхности (АСМ-режим прерывистого контакта) и изображение поверхностного потенциала (режим СКЗМ) на сколе МВ1  $(001)_{\text{tetr}}$ . В режиме СКЗМ наблюдается периодическая структура полос, направленных близко к оси  $\langle 110 \rangle_{\text{tetr}}$ . Длина полос составляет  $\sim 20$  мкм, период структуры  $\sim 5$  мкм, ширина темной полосы  $\sim 1$  мкм. На таких сколах наблюдались также периодические структуры и с меньшим периодом  $\sim 1$  мкм.

На рис. 1в показано распределение потенциала  $\Phi$  и тангенциальной составляющей электрического поля  $E_x$  вдоль линии, перпендикулярной полосам периодической структуры. Там же приведены результаты расчета поля  $E_x$  для системы бесконечных заряженных полосок с периодом 5 мкм и шириной полоски 1 мкм. Поскольку вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости скола, она может приводить к появлению заряда на поверхности только на границах между доменами, толщина которых значительно меньше 1 мкм. Однородное распределение заряда в полосках микронной ширины может быть обусловлено флексоэлектрическим эффектом, связан-



**Рис. 2.** АСМ-топограмма поверхности микрокристалла МВІ, выращенного на Pt подложке (а). Распределение поверхностного потенциала, данные СКЗМ (б). ЭСМ-изображения до (в) и после (г) приложения импульса напряжения ( $\tau = 6$  с,  $U = 3$  В). Стрелка показывает место приложения поля. Темные и белые линии на рис. 2б показывают сегнетоэластические и сегнетоэлектрические доменные стенки соответственно.

ным с неоднородными деформациями в приповерхностном слое, возникающими при сколе кристалла. Поскольку ориентация полос близка к направлению  $\langle 110 \rangle_{\text{тетр}}$  такую периодическую структуру следует связать с сегнетоэластическими доменами, компенсирующими деформацию.

На рис. 2а, б показана топограмма и измеренная в режиме СКЗМ карта поверхностного потенциала области микрокристалла МВІ размером  $0.7 \times 0.7$  мкм. Шероховатость рельефа не превышала 3 нм, что позволило зарегистрировать вариации поверхностного потенциала с высоким разрешением. Темные и светлые области на карте потенциального рельефа соответствуют разным знакам потенциала. Оценки показывают, что плотность заряда в этих областях на порядок больше, чем в периодических полосковых структурах (рис. 1б). Площадь темных и светлых областей примерно одинакова, что указывает на установление равновесной  $180^\circ$ -ной доменной конфигурации сегнетоэлектрических доменов в микрокристалле, в которой одна из компонент вектора поляризации  $P$  направлена нормально к поверхности  $\{110\}$ . На рис. 2б линиями схематически обозначены границы между доменами.

На рис. 2в, г показаны ЭСМ-изображения той же области кристалла до и после приложения прямоугольного импульса напряжения амплиту-

дой  $U = 3$  В и длительностью  $\tau = 6$  с. В отличие от изображения потенциального рельефа (рис. 2б) на ЭСМ-изображении (рис. 2в) четко проявляются лишь границы между доменами, схематически обозначенные темными линиями. Важно отметить, что сегнетоэлектрические доменные границы (белые линии на рис. 2б) не проявляются на ЭСМ-изображении. Четкие крестообразные полосы (рис. 2в) могут принадлежать сегнетоэластическим доменным стенкам, поскольку на плоскости  $\{110\}$  они должны быть направлены вдоль оси  $[001]$ . Небольшие отклонения поверхности кристаллита в его нижней части от плоскости  $\{110\}$ , например в сторону  $\{111\}$ , приведет к появлению сегнетоэластической стенки, перпендикулярной оси  $[001]$ . На рис. 2г видно, что после подачи импульса напряжения конфигурация доменов изменяется, и трансформация доменной структуры происходит вследствие перемещения доменных границ, причем как  $180^\circ$ -ных сегнетоэлектрических, так и сегнетоэластических. Изменения сегнетоэластических доменов (рис. 1б) под действием импульса электрического напряжения не наблюдались.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, АСМ-измерения в режимах СКЗМ и ЭСМ позволили впервые визуализировать в кристаллах МВІ сегнетоэластические домены и доменные стенки, показать присутствие плоских доменных стенок между сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими доменами, а также изменение положения сегнетоэластических доменных стенок и сегнетоэлектрических доменов под действием электрического поля. Важным представляется наблюдение изменений сегнетоэластической доменной структуры под действием электрического поля, поскольку оно может отражаться на движении сегнетоэлектрических доменных стенок и влиять на процесс переключения поляризации.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по бюджетной теме № 0040-2019-0031.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horiuchi S., Kobayashi K., Kumai R., Ishibashi S. // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 14426. <https://doi.org/10.1038/ncomms14426>
2. Horiuchi S., Tokunaga Y., Giovannetti G., Picozzi S., Itoh H., Shimano R., Kumai R., Tokura Y. // Nature. 2010. V. 463. P. 789.

3. Horiuchi S., Ishibashi S. // J. Phys. Soc. Jpn. 2020. V. 89. P. 051009. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.051009>
4. Heremans P., Gelinck G.H., Müller R., Baeg K.-J., Kim D.-Y., Noh Y.-Y. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 3. P. 341. <https://doi.org/10.1021/cm102006v>
5. Horiuchi S., Tokura Y. // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 357.
6. Tayi A.S., Kaeser A., Matsumoto M., Aida T., Stupp S.I. // Nature Chem. 2015. V. 7. P. 281.
7. Horiuchi S., Kagawa F., Hatahara K., Kobayashi K., Kumai R., Murakami Y., Tokura Y. // Nature Commun. 2012. V. 3. P. 1308. <https://doi.org/10.1038/ncomms2322>
8. Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б., Свиначев Ф.Б., Зайцева Н.В., Панкова Г.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. Т. 3. С. 52.
9. Balashova E.V., Svinarev F.B., Ankudinov A.V., Pankova G.A., Lityagin G.A., Kunkel T.S., Krichevstov B.B. // Ferroelectrics. 2019. V. 538. P. 74.
10. Noda Y., Yamada T., Kobayashi K., Kumai R., Horiuchi S., Kagawa F., Hasegawa T. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 6475. <https://doi.org/10.1002/adma.201502357>
11. Svinarev F.B., Balashova E.V., Krichevstov B.B. // Ferroelectrics. 2019. V. 543. P. 167. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592430>
12. Kinoshita Y., Sotome M., Miyamoto T., Uemura Y., Arai S., Horiuchi S., Hasegawa T., Okamoto H., Kida N. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. P. 054002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.054002>
13. Obodovskaya A.E., Starikova Z.A., Belous S.N., Pokrovskaya I.E. // J. Struct. Chem. 1991. V. 32. P.421.
14. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. // Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. NY: Springer, 2010. P. 753.
15. Balashova E.V., Svinarev F.B., Zolotarev A.A., Levin A.A., Brunkov P.N., Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Redkov A.V., Pankova G.A., Krichevstov B.B. // Crystals. 2019. V. 9. P. 573. <https://doi.org/10.3390/cryst9110573>

## AFM Visualization of Ferroelastic and Feroelectric Domains in 2-Methylbenzimidazole C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> Crystals

E. V. Balashova<sup>1,\*</sup>, B. B. Krichevstov<sup>1</sup>, T. S. Kunkel<sup>1,2</sup>, and A. V. Ankudinov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

<sup>2</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

\*e-mail: balashova@mail.ioffe.ru

The domain structure on the surface of 2-methylbenzimidazole (MBI) crystals was studied using various modes of atomic force microscopy, which made it possible to visualize the surface potential distribution. MBI crystals were grown by evaporation from a saturated ethanol solution. Using the scanning Kelvin probe microscopy mode, the potential distribution was visualized on the (001) cleavages of a single-crystal, which is a periodic structure of charged stripes oriented along the  $\langle 110 \rangle_{\text{tet}}$  axis. This pattern can be explained by the presence on the surface of a system of ferroelastic domains with charged domain walls, which compensates for the deformation in the near-surface layers that occurs during cleavage. An equilibrium structure of ferroelectric domains with a polarization component perpendicular to the surface was found on the {110} microcrystal surface using the scanning Kelvin probe microscopy mode. The electrostatic force microscopy mode made it possible to visualize ferroelastic domain walls. It was shown that, in the case of a microcrystal, the influence of a locally applied electric pulse caused displacement of both ferroelectric and ferroelastic domain walls. The potential distribution over the (001) cleavage surface of the single crystal after external action remained unchanged.

**Keywords:** organic ferroelectrics, 2-methylbenzimidazole, crystal, atomic force microscopy, scanning Kelvin probe microscopy, surface potential, domain structure visualization, domain walls, ferroelectric domains, ferroelastic domains, displacement of domain walls.

УДК 538.915

## КВАНТОВАЯ ЕМКОСТЬ ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА С ДВУМЯ ЗАТВОРАМИ

© 2021 г. И. Б. Федоров<sup>а,\*</sup>, С. И. Дорожкин<sup>а</sup>, А. А. Капустин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: sshhookkeerr@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 22.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Выполнены расчеты и измерения квантовых поправок к емкостям между затворами полевого транзистора и его каналом, находящимся между этими затворами. Изучены случаи, когда каналы образованы одним и двумя слоями двумерных электронов. Качественно одинаковые экспериментальные результаты получены для образцов с каналом в широкой и двойной квантовых ямах. Установлено совпадение нормированных величин магнитоемкостей, измеренных между разными затворами и каналом в случае заполнения в канале одного электронного слоя. При заполнении двух слоев с разной плотностью электронов обнаружены и объяснены особенности емкостей, связанные с отрицательной сжимаемостью электронов.

**Ключевые слова:** двумерный электронный газ, двухслойная электронная система, квантующие магнитные поля, уровни Ландау, магнитоемкостная спектроскопия, квантовые осцилляции, полевой транзистор, гетероструктура GaAs/AlGaAs, широкая квантовая яма, двойная квантовая яма, сжимаемость.

DOI: 10.31857/S1028096021110078

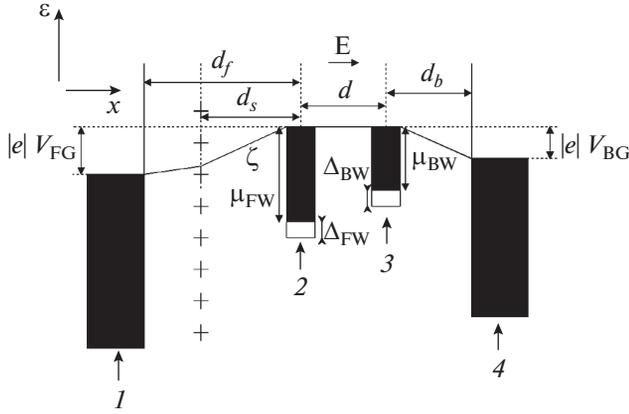
### ВВЕДЕНИЕ

Величина емкости между затвором полевого транзистора и его каналом в первую очередь определяется распределением электронов в канале, что позволяет отслеживать его изменения, например, при заполнении очередной подзоны размерного квантования [1]. Кроме того, она зависит от сжимаемости электронов в канале [2, 3], полностью определяемой квантовыми эффектами. В настоящей работе теоретически и экспериментально исследованы квантовые эффекты в емкостях полевых транзисторов специальной архитектуры с двумя затворами, расположенными по разные стороны канала транзистора. Такие структуры в последнее время часто используются при исследовании многочастичных эффектов в двухслойных электронных системах, которые формируются в канале, образованном либо двойной [4, 5], либо широкой [6, 7] квантовой ямой. Отметим более ранние эксперименты [8, 9], в которых магнитоемкостная методика уже применялась для изучения электронных систем в двойных квантовых ямах. Однако в этих работах имелся затвор лишь с одной стороны канала. В настоящей работе рассмотрены случаи двух и одного слоя двумерных электронов в канале между двумя затворами. Приведен подробный вывод формул из [10] для емкостей, которые измеряются между различны-

ми затворами и каналом. Формулы демонстрируют возможность исследования свойств отдельных слоев двухслойной электронной системы. Результаты вычислений подтверждены экспериментальными измерениями магнитоемкости на образцах с двойной и широкой квантовыми ямами. Наблюдены и объяснены аномальные экстремумы магнитоемкости, обусловленные отрицательной сжимаемостью электронов. Установлена универсальная связь между емкостями в случае однослойной электронной системы в канале.

### РАСЧЕТ ЕМКОСТИ

Рассмотрим полевой транзистор с каналом в двойной квантовой яме (рис. 1), образованной двумя узкими квантовыми ямами FW 2 и BW 3 с фиксированным профилем. Передний (FG) 1 и задний (BG) 4 затворы находятся по разные стороны от канала. Затворные напряжения  $V_{FG}$  и  $V_{BG}$  прикладываются относительно канала транзистора. В зависимости от этих напряжений возможно заполнение двумерными электронами нижней подзоны размерного квантования в любой из узких квантовых ям. В дальнейшем слой электронов, ближайший к переднему (заднему) затвору, будет называться передним (задним) слоем, также и в случае широкой квантовой ямы. На рис. 1 представлен случай двухслойной электронной систе-



**Рис. 1.** Модель полевого транзистора с двумя затворами, в котором электронный канал образован двумя слоями двумерных электронов, локализованными в двух узких квантовых ямах фиксированного профиля: 1 – передний затвор (FG); 2 – передняя квантовая яма (FW); 3 – задняя квантовая яма (BW); 4 – задний затвор (BG). Крестиками обозначен слой легирования,  $E$  – электрическое поле между ямами. Энергетические состояния, занятые электронами при  $B = 0$  и  $T = 0$  К, закрашены. Сплошная линия, обозначенная  $\zeta$ , показывает изменение электрохимического потенциала.

мы, соответствующей заполнению обеих ям. Такая модель позволяет установить основные эффекты, связанные с распределением электронов между ямами, а также со сжимаемостью каждого из слоев, оставляя за кадром особенности, определяемые изменением формы ям. Как показывает сравнение с экспериментом, рассмотренная модель хорошо применима к описанию результатов, наблюдавшихся в случае образцов как с двойной, так и с широкой квантовыми ямами. Предполагается, что туннелирование между слоями в модели отсутствует, но электронные слои находятся в электрическом контакте между собой за счет общих легированных контактов. В результате значеня электрохимического потенциала  $\zeta$  электронов в разных ямах одинаковы даже при наличии электрического поля  $E$  между ямами. Считают, что затворы – это металлы с большой плотностью состояний и, следовательно, фиксированной величиной химического потенциала (уровня Ферми). В соответствии с архитектурой использованных в эксперименте образцов гетероструктур GaAs/AlGaAs в модель введен слой доноров (рис. 1, крестики), заряд которого  $-eN_d$  полагают не зависящим от напряжений на затворах при временах, используемых при измерениях емкости. Здесь и далее  $e < 0$  – заряд электрона. Транзистор считают электронейтральным, т.е. внешние электрические поля отсутствуют. Химические потенциалы электронов в слоях отсчитываются от соответствующих уровней размерного квантования в ямах. Введем обозначения для химических потенциалов  $\mu_i$ , электрических потенциалов  $\phi_i$  и для по-

верхностных плотностей электронов  $n_i$ , где  $i = FW, BW$  для квантовых ям либо  $i = FG, BG$  для затворов. Плотности заряда на затворах  $en_{FG}, en_{BG}$  могут быть как отрицательными, так и положительными величинами. Будем вычислять емкость между затвором и каналом транзистора, которую экспериментально определяли из величины тока смещения, текущего на канал при модуляции соответствующего напряжения на затворе (детали измерительной схемы – в [11]). В этом случае измеряемые емкости определяются из изменения заряда канала как  $C_j/S_j = |e|\partial(n_{FW} + n_{BW})/\partial V_j$ , где  $j = FG, BG$ ;  $S_j$  – площадь затвора  $j$ , а  $V_j$  – разность потенциалов, прикладываемая между верхним (нижним) затвором и каналом транзистора. Система уравнений, позволяющая определить искомые величины, включает в себя две группы уравнений. Первая группа записывается на основании равенств разности электрохимических потенциалов между затвором и каналом приложенному затворному напряжению, умноженному на заряд электрона. Так, для заднего затвора такое уравнение имеет вид:

$$e\phi_{BG} + \mu_{BG} - e\phi_{BW} - (\mu_{BW} + \Delta_{BW}) = eV_{BG}. \quad (1)$$

Вторая группа уравнений определяет связь между электрическими полями и плотностями заряда, следующую из теоремы Гаусса. Для заднего затвора  $\phi_{BG} - \phi_{BW} = en_{BG}d_b/\epsilon\epsilon_0$ , и уравнение (1) преобразуется к виду:

$$e^2n_{BG}d_b/\epsilon\epsilon_0 + \mu_{BG} - (\mu_{BW} + \Delta_{BW}) = eV_{BG}. \quad (2)$$

Аналогичным образом получается уравнение для разности электрохимических потенциалов между передним затвором и передним слоем:

$$e^2n_{FG}d_f/\epsilon\epsilon_0 - e^2N_d d_s/\epsilon\epsilon_0 + \mu_{FG} - (\mu_{FW} + \Delta_{FW}) = eV_{FG} \quad (3)$$

и уравнение, соответствующее нулевой разности электрохимических потенциалов между слоями:

$$(\mu_{FW} + \Delta_{FW}) - (\mu_{BW} + \Delta_{BW}) = e^2d[n_{BW} + n_{BG}]/\epsilon\epsilon_0. \quad (4)$$

При выводе уравнений было использовано условие электронейтральности системы:

$$n_{FG} + n_{FW} + n_{BW} + n_{BG} = N_d. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta_{FW}$  и  $\Delta_{BW}$  – расстояния от уровня дна зоны проводимости до нижнего заполненного уровня размерного квантования в соответствующей квантовой яме,  $d_f$  ( $d_b$ ) – расстояние от переднего (заднего) затвора до ближайшего к нему заполненного электронного слоя,  $d$  – расстояние между электронными слоями,  $d_s$  – расстояние от слоя доноров до переднего электронного слоя,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрические проницаемости материала и вакуума. В используемом в работе приближении среднего поля химические потенциалы слоев за-

висят только от плотности электронов в них, химические потенциалы затворов считают постоянными. Продифференцировав уравнения (2)–(5) по величине затворного напряжения  $V_{FG}$  ( $V_{BG}$ ), получаем две системы из четырех уравнений для частных производных плотностей электронов по соответствующему затворному напряжению  $\partial n_i / \partial V_{FG}$  и  $\partial n_i / \partial V_{BG}$ . При дифференцировании учитывается, что уровни размерного квантования в ямах не зависят от затворных напряжений, т.е. форма ям фиксирована. Решая полученные уравнения, в конечном итоге получаем выражения для искомых емкостей:

$$\frac{S_{BG}}{C_{BG}} = \frac{1}{e^2} \left[ \lambda d_b + \frac{\lambda d D_{FW} + 1 + \frac{d}{d_f} + \frac{d_b}{d_f}}{D_{FW} + \lambda d D_{FW} D_{BW} + \left(1 + \frac{d}{d_f}\right) D_{BW}} \right], \quad (6)$$

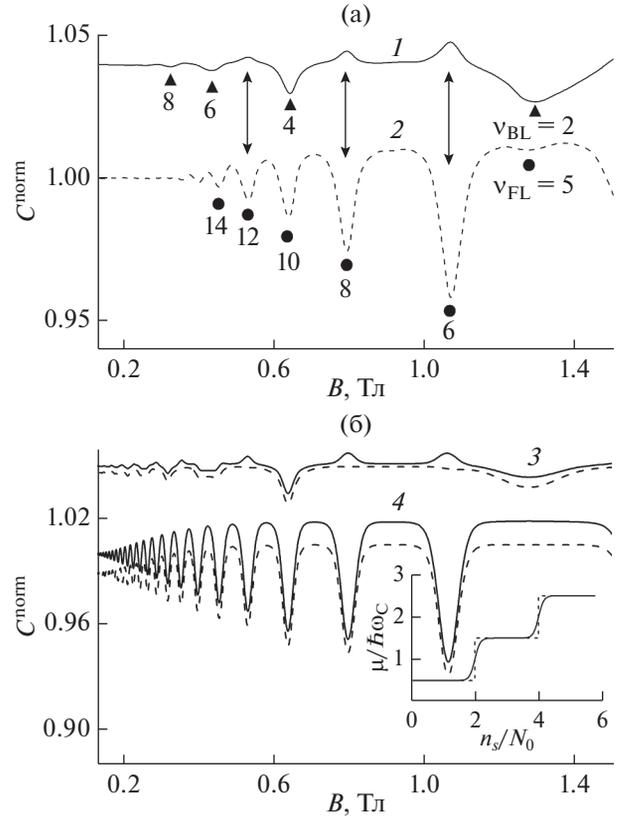
$$\frac{S_{FG}}{C_{FG}} = \frac{1}{e^2} \left[ \lambda d_f + \frac{\lambda d D_{BW} + 1 + \frac{d}{d_b} + \frac{d_f}{d_b}}{D_{BW} + \lambda d D_{FW} D_{BW} + \left(1 + \frac{d}{d_b}\right) D_{FW}} \right], \quad (7)$$

где  $D_{FW} = \partial n_{FW} / \partial \mu_{FW}$ ,  $D_{BW} = \partial n_{BW} / \partial \mu_{BW}$  – термодинамические плотности состояний переднего и заднего электронного слоя, пропорциональные сжимаемости электронов в слоях,  $\lambda = e^2 / \epsilon \epsilon_0$ . Полученные формулы использовались и для расчета емкостей в образцах с широкой квантовой ямой. Вместо расстояний до ям использовали соответствующие расстояния до слоев электронов.

В квантующем магнитном поле в идеальной двумерной электронной системе зависимость химического потенциала от плотности электронов  $\mu(n_s)$  имеет вид ступенек высотой  $\hbar \omega_c$ , соответствующих скачкам уровня Ферми между уровнями Ландау (здесь обсуждаем случай пренебрежимо малого спинового расщепления) при заполнении очередного уровня, т.е. при  $n_s = 2kN_0$  (вставка на рис. 2б, пунктирная линия). Здесь  $\omega_c$  – циклотронная частота,  $N_0 = eB/h$  – вырожденность одного спинового подуровня,  $k = 1, 2, \dots$ . В реальной системе эти скачки размываются за счет беспорядка, как это показано сплошной кривой на той же вставке. Моделируем это размытие функцией

$$\mu = \hbar \omega_c / 2 + \hbar \omega_c \sum_{k=1}^{\infty} \{1 + \exp(-[n_s - 2kN_0] / \delta n_{s0})\}^{-1} \quad (8)$$

с величиной  $\delta n_{s0} = 2 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ , ограничиваясь областью магнитных полей, где  $N_0 > \delta n_{s0}$ . Такая модель соответствует неоднородному уширению



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости  $C_{BG}^{\text{norm}}$  (1) и  $C_{FG}^{\text{norm}}$  (2) от магнитного поля, измеренные на образце с широкой квантовой ямой в условиях заполнения в ней двух слоев (а):  $V_{FG}^{\text{dc}} = -0.2 \text{ В}$ ,  $V_{BG}^{\text{dc}} = 0.9 \text{ В}$ ,  $T = 1.5 \text{ К}$ ,  $n_{FW} = 15.5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ,  $n_{BW} = 6.2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  (кривая 1 сдвинута вверх на 0.04). Кривые магнито-емкостей, вычисленные по формулам (6) и (7) (б): 3 –  $C_{BG}^{\text{norm}}$ ; 4 –  $C_{FG}^{\text{norm}}$ , пунктирные (сплошные) линии – результаты расчета без учета (с учетом) вклада обменного взаимодействия (кривые 3 сдвинуты вверх на 0.05). На вставке – зависимость нормированного химического потенциала  $\mu / \hbar \omega_c$  от фактора заполнения уровней Ландау  $\nu = n_s / N_0$ .

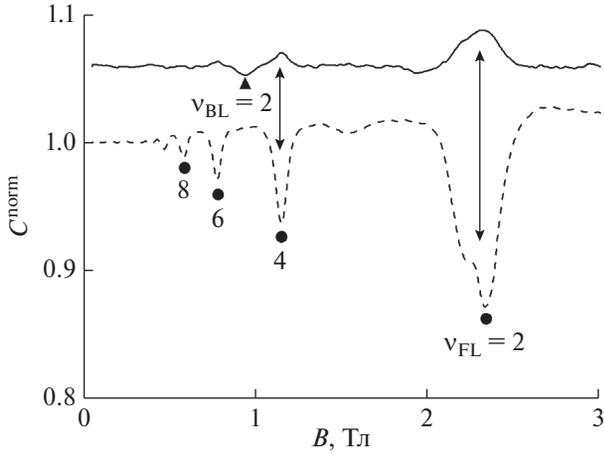
уровней Ландау, определяемому длиннопериодными флуктуациями плотности электронов в образце [12]. Ступеньки на зависимости  $\mu(n_s)$  приводят к минимумам термодинамической плотности состояний  $D = \partial n_s / \partial \mu$  в каждом из слоев и соответствующим им минимумам в емкости между затвором, соседним с данным слоем, и электронным каналом, как это видно из расчетных кривых на рис. 2б (пунктир). Положения минимумов периодически по обратному магнитному полю. Период определяется плотностью электронов в соответствующем слое. Этот результат аналогичен наблюдениям в обычных полевых транзисторах. Уширение уровней влияет только на ширину и глубину минимумов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы представляли собой полевые транзисторы с проводящим каналом, создаваемым либо в двойной, либо в широкой квантовой яме, входящей в состав гетероструктур GaAs/AlGaAs. Двойная квантовая яма была образована двумя квантовыми ямами GaAs шириной 20 нм каждая, разделенными потенциальным барьером AlAs шириной 10 нм. Размер широкой квантовой ямы GaAs составлял 60 нм. Канал полевого транзистора находился между двумя затворами. Образцы имели латеральную геометрию холловского мостика длиной 1.1 мм и шириной 0.4 мм. Площадь контактов к каналу и контактных площадок составляла примерно 0.12 мм<sup>2</sup>. Задний затвор (BG) представлял собой слой сильно легированного GaAs, а передний (FG) создавали в ходе напыления тонкой металлической пленки на поверхность гетероструктуры. Расстояние между нижним краем квантовой ямы и задним затвором составляли 850 и 990 нм в случае широкой и двойной квантовой ямы. Соответствующие расстояния от верхнего края ямы до переднего затвора были равны 140 и 124 нм. При нулевом затворном напряжении электроны в канал поступали из слоя доноров, расположенного между квантовой ямой и поверхностью гетероструктуры на расстоянии 65 нм (91 нм) от верхнего края ямы. В результате легирования около верхнего края широкой ямы или в верхнем слое GaAs двойной квантовой ямы (FW) возникала двумерная электронная система, образуя передний электронный слой в канале транзистора. Задний электронный слой создавался около нижней стенки широкой квантовой ямы или в заднем слое GaAs двойной квантовой ямы (BW) при приложении положительного напряжения  $V_{BG}$  на задний затвор, превышающего пороговое значение 0.25 В (0.12 В) для двойной (широкой) квантовой ямы. Согласно емкостным измерениям [10, 11] расстояние  $d$  между слоями составляло примерно 34 нм в широкой квантовой яме и 29 нм в двойной квантовой яме. В случае двойной квантовой ямы концентрация электронов в переднем слое при  $V_{FG} = 0$ ,  $V_{BG} = 0.25$  В (начало заполнения заднего слоя) составляла  $1.35 \times 10^{15}$  м<sup>-2</sup>, а их подвижность при температуре  $T = 0.5$  К была  $\mu \approx 300$  м<sup>2</sup>/В · с. В случае широкой квантовой ямы измерения выполняли при  $V_{FG} = -0.2$  В, концентрация электронов в переднем слое при начале заполнения заднего слоя ( $V_{BG} = 0.12$  В) составляла  $1.6 \times 10^{15}$  м<sup>-2</sup>, а их подвижность  $\mu \approx 1200$  м<sup>2</sup>/В · с. Более подробное описание образцов с двойной и широкой квантовыми ямами можно найти в [10, 11] соответственно.

В эксперименте одновременно измеряли емкости между каналом транзистора и обоими затворами. Для этого каждое затворное напряжение модулировали переменным напряжением от генератора одного из двух фазочувствительных детекторов SR830, настроенных на разные частоты

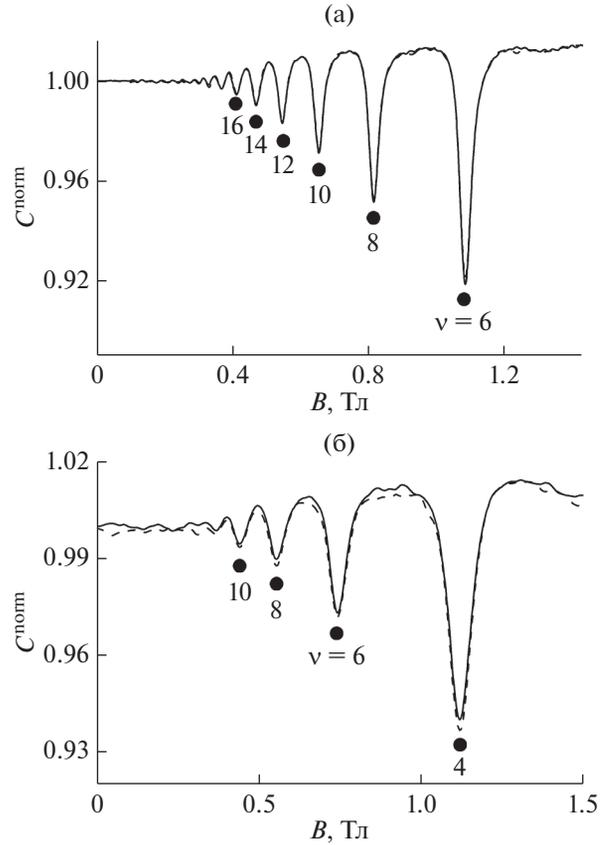
в диапазоне 9–60 Гц. Ток с двумя частотными компонентами, текущий на канал транзистора, усиливался усилителем SR570, после чего сигнал подавался на входы обоих детекторов, каждый из которых выделял соответствующую частотную составляющую сигнала. Измеряли компоненту сигнала, сдвинутую на 90° относительно напряжения модуляции, которая является мерой емкости между каналом и соответствующим затвором. Из экспериментально измеренных величин емкости выделяли их часть, соответствующую емкости между затвором и частью канала, находящейся под верхним затвором. Способ выделения этой части описан в [7]. Далее эту емкость нормировали на ее значение в нулевом магнитном поле. Экспериментальные результаты на всех рисунках приводятся именно для таких нормированных емкостей  $C^{norm}$ . Подробно методика измерений описана в [7, 11]. Зависимости емкостей от индукции магнитного поля для широкой квантовой ямы с двумя электронными слоями показаны на рис. 2а. Нетрудно видеть, что на кривых обеих емкостей присутствуют минимумы. С хорошей точностью наблюдается периодичность по обратному магнитному полю, причем период различен для разных емкостей. Закрашенными кружками (треугольниками) на рис. 2а отмечены минимумы, соответствующие четным факторам заполнения  $\nu = n_s/N_0$  уровней Ландау в переднем (заднем) электронном слое (числа возле минимумов). Сравнение с расчетными емкостными кривыми (рис. 2б) показывает хорошее согласие между ширинами, глубинами и положениями минимумов, определяемых плотностью электронов в соответствующем слое. Подчеркнем, что нормировка теоретических кривых проведена на значение емкости в нулевом поле, полученное с учетом обменного взаимодействия. В расчетах были использованы параметры  $d_f = 140$  нм,  $d_b = 850$  нм, соответствующие параметрам образца с широкой квантовой ямой, и значение  $d = 34$  нм, определенное экспериментально [8]. Отметим, что в настоящей работе рассматривается область слабых магнитных полей, в которой перераспределением заряда между передним и задним слоями с изменением магнитного поля можно пренебречь. Эффекты перераспределения заряда между слоями экспериментально проявляются в больших магнитных полях [7, 10]. По оценке, выполненной на основе экспериментальных данных, в слабых магнитных полях перетекание заряда между слоями не превышает величину  $\delta n_{s0} = 2 \times 10^{13}$  м<sup>-2</sup>, характеризующую неоднородное уширение уровней Ландау и использованную при моделировании. Неожиданным наблюдением является сосуществование минимумов  $C_{FG}$  с максимумами  $C_{BG}$  (стрелки на рис. 2а). Такое сосуществование предполагает выполнение неравенства  $\partial C_{BG} / \partial D_{FW} < 0$ . Из уравнения (6) следует, что знак этой производной определяется знаком величины  $1 + d/d_f + d_b/d_f +$



**Рис. 3.** Нормированные величины магнетоемкостей в образце с двойной квантовой ямой в условиях заполнения электронами обеих ям: штриховая кривая –  $C_{FG}^{norm}$ ; сплошная кривая –  $C_{BG}^{norm}$  (сдвинута вверх на 0.05). Параметры:  $V_{FG} = 0$  В,  $V_{BG} = 0.8$  В,  $T = 1.5$  К,  $n_{FW} = 11.1 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup>,  $n_{BW} = 4.5 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup>. Остальные обозначения как на рис. 2а.

+  $\lambda d D_{BW} d_b / d_f$ , которая может быть отрицательной только при отрицательной термодинамической плотности состояний  $D_{BW}$ . Оказалось, что учет в зависимости энергии Ферми от плотности двумерных электронов вклада обменного взаимодействия  $\delta\mu = -2(2n_s/\pi)^{1/2} e^2 / 4\pi\epsilon_0$  [13], дающего отрицательный вклад в термодинамическую плотность состояний, позволяет объяснить наблюдаемый эффект. Сплошная расчетная кривая для  $C_{BG}^{norm}$  на рис. 2б, действительно, демонстрирует ряд максимумов, положение которых совпадает с минимумами на кривой  $C_{FG}^{norm}$ . Проявление максимумов именно на зависимости  $C_{BG}$  и их отсутствие на кривой  $C_{FG}$  связано с большими значениями  $d_b/d_f$  и  $n_{FW}/n_{BW}$ . Отметим неплохое количественное согласие между измеренными и вычисленными амплитудами минимумов и максимумов в емкостях. Этот факт указывает на применимость формул, полученных для двойной квантовой ямы, к двухслойной электронной системе в широкой квантовой яме.

Сосуществование минимумов емкости  $C_{FG}$  с максимумами  $C_{BG}$  наблюдалось и в образцах с двойными квантовыми ямами (рис. 3), отличающимися от образцов с широкими квантовыми ямами, в первую очередь, наличием потенциального барьера шириной 10 нм, разделяющего слой электронов в канале и имеющего очень низкую туннельную прозрачность. Этот факт показывает, что указанное сосуществование экстремумов на кривые емкости обусловлено особенностями



**Рис. 4.** Нормированные магнетоемкости в случае заполнения только переднего слоя для образца с широкой (а) и двойной (б) квантовыми ямами: пунктирные кривые –  $C_{FG}^{norm}$ ; сплошные кривые –  $C_{BG}^{norm}$ . Параметры:  $V_{FG} = -0.2$  В,  $V_{BG} = 0$  В,  $n_{FW} = 15.6 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup> (а);  $V_{FG} = 0$  В,  $V_{BG} = 0$  В,  $n_{FW} = 10.8 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup> (б). Числа около минимумов обозначают факторы заполнения  $\nu$  уровней Ландау в слое.

сжимаемости отдельных слоев, как это и предполагается в модели.

Другим важным наблюдением стало совпадение квантовых поправок к нормированным величинам различных емкостей, наблюдавшееся в образцах обоих типов в случае заполнения в них только одного слоя (рис. 4). Этот факт удается объяснить на основании формул (6), (7), которые в случае заполнения только переднего слоя сводятся к выражениям:

$$\begin{aligned} C_{FG}^{-1} &= \frac{d_{FG}}{\epsilon_0 \epsilon S} + \frac{1}{e^2 S} \left( 1 + \frac{d_{FG}}{d_{BG}} \right) D^{-1}, \\ C_{BG}^{-1} &= \frac{d_{BG}}{\epsilon_0 \epsilon S} + \frac{1}{e^2 S} \left( 1 + \frac{d_{BG}}{d_{FG}} \right) D^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Эти соотношения получаются из формул (6), (7) вследствие выполнения в однослойном канале следующих условий:  $D_{BW} = 0$ ,  $D_{FW} = D$ ,  $d_{BG} = d_b + d$

$d_{FG} = d_f$ . В этом случае нормированные величины магнитоёмкостей равны друг другу:

$$C_{FG}^{\text{norm}}(B) = C_{BG}^{\text{norm}}(B) = \frac{C_j(B)}{C_j(B=0)} = \frac{1 + (\epsilon_0 \epsilon / e^2)(d_{FG}^{-1} + d_{BG}^{-1})D^{-1}(B=0)}{1 + (\epsilon_0 \epsilon / e^2)(d_{FG}^{-1} + d_{BG}^{-1})D^{-1}(B)}. \quad (10)$$

Этот результат объясняет совпадение магнитоёмкостей на рис. 4. Отметим, что он не зависит от расположения однослойной электронной системы в канале транзистора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполнены экспериментальные измерения и расчеты квантовых поправок к ёмкостям между двумя затворами полевого транзистора и его каналом, находящимся между этими затворами. В случае двухслойного электронного канала обнаружены и объяснены эффекты в поведении магнитоёмкости, обусловленные отрицательной сжимаемостью слоев. Установлено равенство квантовых поправок к нормированным значениям различных ёмкостей в случае однослойного канала.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорожкин С.И., Олышанецкий Е.Б.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 10. С. 543. [http://jetpletters.ru/cgi-bin/articles/download.cgi/219/article\\_3641.pdf](http://jetpletters.ru/cgi-bin/articles/download.cgi/219/article_3641.pdf)
2. *Smith T.P., Goldberg B.B., Stiles P.J., Heiblum M.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 4. P. 2696. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.2696>
3. *Luryi S.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. № 6. P. 501. <https://doi.org/10.1063/1.99649>
4. *Boebinger G.S., Jiang H.W., Pfeiffer L.N., West K.W.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 15. P. 1793. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1793>
5. *Eisenstein J.P.* // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2014. V. 5. P. 159. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031113-133832>
6. *Suen Y.W., Jo J., Santos M.B., Engel L.W., Hwang S.W., Shayegan M.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 11. P. 5947. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5947>
7. *Dorozhkin S.I., Kapustin A.A., Fedorov I.B., Umansky V., Smet J.H.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. № 23. P. 235307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.235307>
8. *Dolgoplov V.T., Shashkin A.A., Deviatov E.V., Hastreiter F., Hartung M., Wixforth A., Campman K.L., Gossard A.C.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 20. P. 13235. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.13235>
9. *Deviatov E.V., Khrapai V.S., Shashkin A.A., Dolgoplov V.T., Hastreiter F., Wixforth A., Campman K.L., Gossard A.C.* // JETP Lett. 2000. V. 71. № 12. P. 496. <https://doi.org/10.1134/1.1307474>
10. *Капустин А.А., Дорожкин С.И., Федоров И.Б., Уманский В., Смет Ю.Х.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 6. С. 407. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19180103>
11. *Dorozhkin S.I., Kapustin A.A., Fedorov I.B., Umansky V., Klitzing K., Smet J.H.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. № 8. P. 084301. <https://doi.org/10.1063/1.5019655>
12. *Дорожкин С.И., Дорохова М.О.* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. № 10. С. 606. [http://jetpletters.ru/cgi-bin/articles/download.cgi/908/article\\_13932.pdf](http://jetpletters.ru/cgi-bin/articles/download.cgi/908/article_13932.pdf)
13. *Nagano S., Singwi K.S., Ohnishi S.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 3. P. 1209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.1209>

## Quantum Capacitance of a Field-Effect Transistor with Two Gates

I. B. Fedorov<sup>1,\*</sup>, S. I. Dorozhkin<sup>1</sup>, and A. A. Kapustin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

\**e-mail: sshhookkeerr@issp.ac.ru*

Calculations and measurements of quantum corrections to the capacitances between the gates of a field-effect transistor and its channel located between the gates were performed. The cases when the channels were formed by one and two layers of two-dimensional electrons were studied. Qualitatively identical experimental results were obtained for samples with a channel in a wide and double quantum well. The coincidence of the normalized values of the magnetocapacitances in the case of filling one layer in the channel was established. When filling two layers with different electron densities, the peculiarities of the capacitances related to the negative compressibility of electrons were found and explained.

**Keywords:** two-dimensional electron gas, bilayer electron system, quantizing magnetic fields, Landau levels, magnetocapacitance spectroscopy, quantum oscillations, field-effect transistor, GaAs/AlGaAs heterostructure, wide quantum well, double quantum well, compressibility.

УДК 544.2

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПОЛЫХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ SiO<sub>2</sub>

© 2021 г. В. М. Масалов<sup>а, \*</sup>, Н. С. Сухинина<sup>а</sup>, И. И. Ходос<sup>б</sup>, И. И. Зверькова<sup>а</sup>,  
А. А. Жохов<sup>а</sup>, Г. А. Емельченко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,  
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: masalov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.04.2021 г.

После доработки 20.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

Темплатным методом с использованием предварительно синтезированных частиц полиметилметакрилата были получены полые частицы диоксида кремния. Установлено влияние типа катализатора (гидроксида аммония и L-аргинина) на величину усадки и механическую прочность кремнеземных оболочек при термообработке. Проведена оценка их исходной пористости. Показана зависимость величины усадки полых частиц от температуры отжига в диапазоне 100–900°C. Установлено, что частицы, полученные с использованием гидроксида аммония в качестве катализатора, имеют большую механическую прочность и менее подвержены деформации в процессе отжига.

**Ключевые слова:** частицы “ядро–оболочка”, полые частицы, диоксид кремния, темплатный синтез, нанокансулирование, пористость.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110133

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия полые нано- и субмикронные частицы диоксида кремния привлекают повышенное внимание исследователей-материаловедов ввиду уникального сочетания их свойств. Кремнезем отличается термической стабильностью, химической инертностью и биосовместимостью. В дополнение к этому полые частицы диоксида кремния обладают низкой плотностью и теплопроводностью, высокой удельной поверхностью, адсорбционной емкостью. Кроме того, имеется возможность получения частиц с высокой степенью монодисперсности [1]. Сочетание в себе таких структурных особенностей, как пористая оболочка и внутренняя полость, определяют широкий круг перспективных применений в катализе и адсорбции [2, 3], а высокая биосовместимость открывает возможности для биомедицинских применений: для загрузки и контроля систем высвобождения специальных материалов, таких как лекарства, гены, пептиды [4–6]. Полые сферические нано/микрочастицы кремнезема могут стать основой для разработки теплоизолирующих материалов новых типов благодаря имеющейся возможности регулирования теплофизических свойств путем модификации их размеров и пористости [7]. Большие перспективы

имеет использование полых частиц кремнезема в качестве компонентов новых композиционных материалов для повышения их термостойкости, понижения плотности и теплопроводности.

Основным методом получения полых частиц является двухстадийный процесс, включающий синтез гибридных частиц типа “ядро–оболочка” темплатным способом с последующим удалением ядер-темплатов физическими или химическими методами [8, 9]. В качестве темплатов могут быть использованы различные твердые неорганические и органические частицы, а также капли жидкостей и пузырьки воздуха в жидких средах [10]. Из-за плохой монодисперсности и деформируемости мягких шаблонов для получения полых частиц с высокой однородностью предпочтительно использование твердых шаблонов, таких как полимерные монодисперсные частицы [11–15].

Для извлечения полимерных ядер-темплатов чаще всего используют термообработку гибридных частиц. Естественно предположить, что в зависимости от температурных и временных параметров обработки начальные гибридные и конечные полые частицы должны претерпевать геометрические и структурные трансформации. Однако в многочисленных публикациях, посвященных синтезу полых частиц диоксида кремния, в том числе с ис-



Рис. 1. Схема получения полых сферических частиц  $\text{SiO}_2$ .

пользованием полимерных частиц в качестве темплатов, как правило, отсутствуют экспериментальные данные о влиянии термообработки на размеры частиц и их морфологию.

Целью работы было исследование трансформации частиц типа “ядро–оболочка” и полых частиц из диоксида кремния в ходе их термообработки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема получения полых сферических частиц диоксида кремния представлена на рис. 1. На первой стадии эмульсионным методом [16] были синтезированы монодисперсные сферические частицы полиметилметакрилата (ПММА) диаметром  $\sim 440$  нм. В качестве инициаторов полимеризации использовали растворимый в воде персульфат калия (0.2 мас. %) и растворимый в мономере

(метилметакрилате – MMA) азобисизобутиронитрил (0.2 мас. %).

Затем на втором этапе получали гибридные частицы ПММА– $\text{SiO}_2$  типа “ядро–оболочка”, используя синтезированные микросферы ПММА в качестве темплата. Кремнеземные оболочки формировали в ходе гидролиза винилтриметоксисилана (VTMC) с использованием двух различных катализаторов: гидроксида аммония [17] (частицы типа I) и аминокислоты L-аргинина (частицы типа II). Концентрации катализаторов в водном растворе составляли 0.8 М  $\text{NH}_3$  и 2 мМ L-аргинина соответственно. Расчетное количество VTMC добавляли в раствор и проводили синтез при непрерывном перемешивании реакционной смеси с помощью магнитной мешалки. Количество VTMC рассчитывали, исходя из требуемой толщины  $\text{SiO}_2$ -оболочки, размера сферических ПММА-частиц и концентрации суспензии ПММА. Например, для получения на частицах ПММА диаметром  $\sim 440$  нм

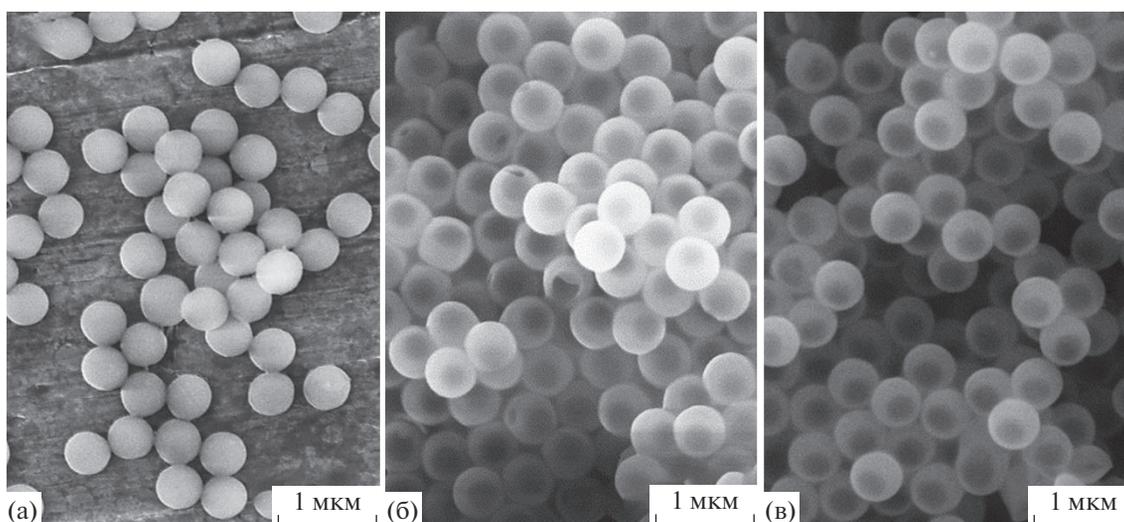
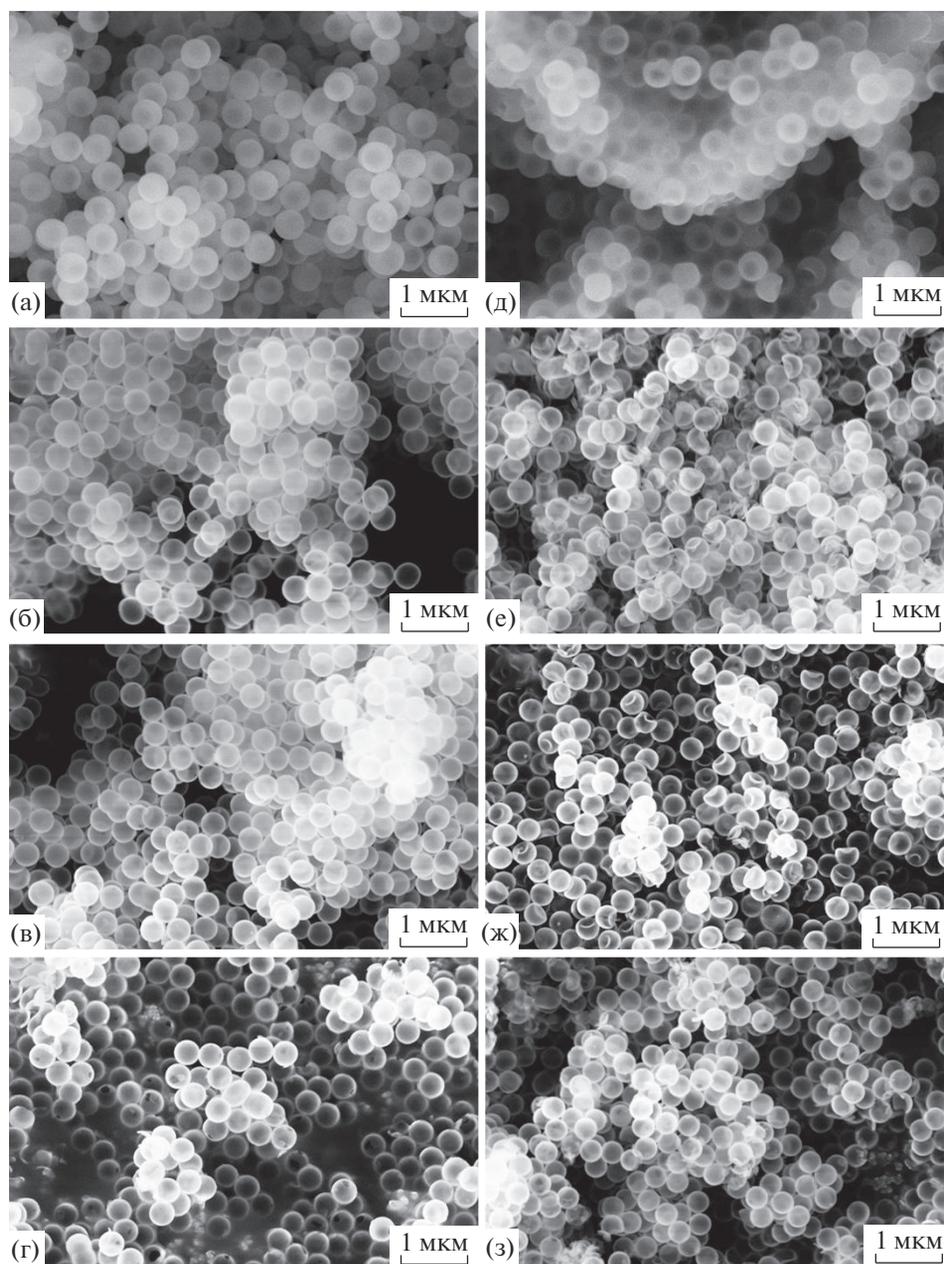


Рис. 2. РЭМ-изображения частиц ПММА размером  $\sim 440$  нм (а) и полученных на их основе гибридных частиц ПММА– $\text{SiO}_2$  диаметром  $\sim 500$  нм с использованием в качестве катализаторов гидролиза VTMC  $\text{NH}_4\text{OH}$  (б) и L-аргинина (в).



**Рис. 3.** РЭМ-изображения частиц ПММА–SiO<sub>2</sub> типа “ядро–оболочка”, полученных при использовании в качестве катализатора гидролиза ВТМС NH<sub>4</sub>OH (а–г) и L-аргинина (д–з), после термообработки в течение 24 ч при температуре: 150 (а, д), 400 (б, е), 800 (в, ж), 900°С (г, з).

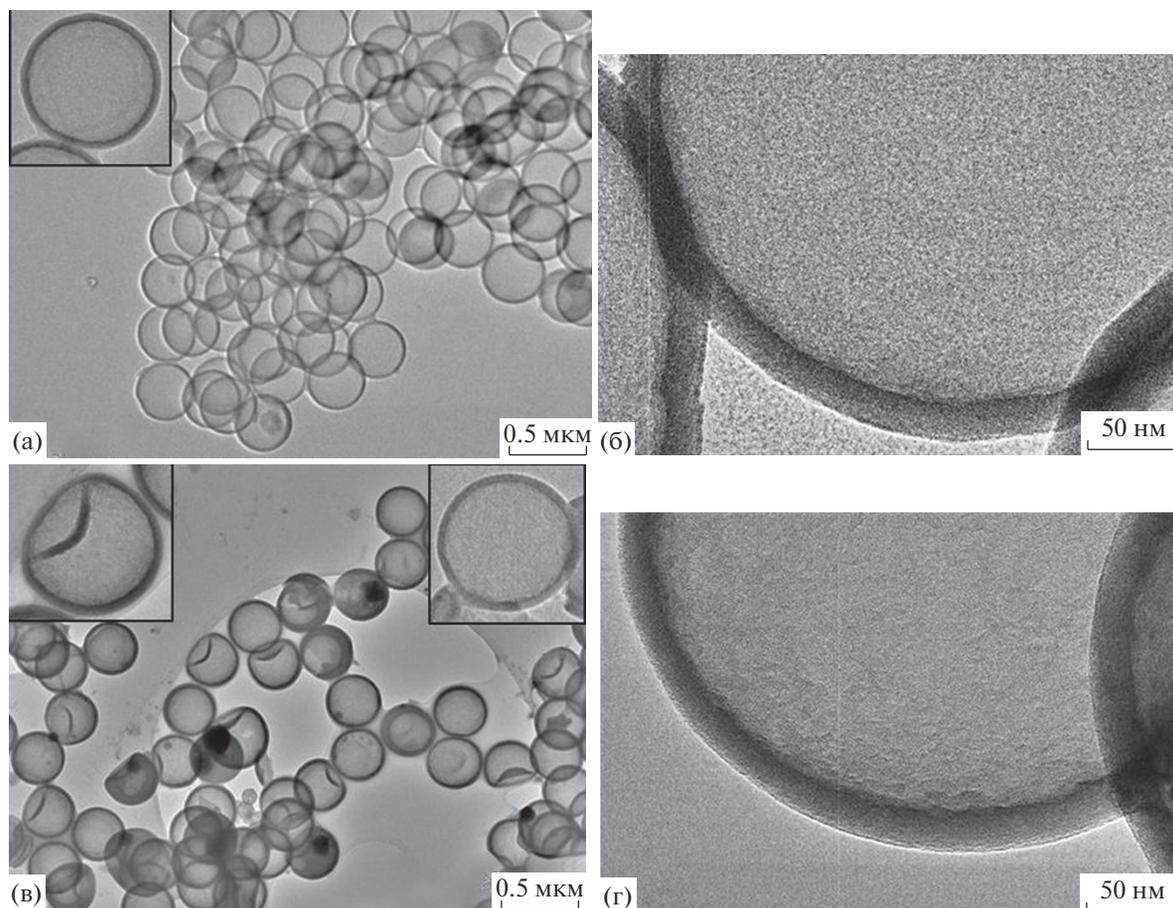
оболочек SiO<sub>2</sub> толщиной ~30 нм к 134 г 4 мас. % суспензии ПММА добавляли 6 г ВТМС. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 2 ч (частицы типа I) и около 7 ч (частицы типа II). Полученные частицы ПММА–SiO<sub>2</sub> сушили и подвергали термообработке в течение 24 ч при различных температурах в интервале 100–1000°С.

Морфологию и размеры частиц контролировали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss Supra 50 VP и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого

разрешения JEM-2100. Рентгенофазовый анализ образцов, отожженных при высоких температурах (900–1100°С), проводили с помощью дифрактометра Rigaku (CuK<sub>α1</sub>-излучение).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения сферических частиц ПММА диаметром ~440 нм (рис. 2а) и полученных на их основе гибридных частиц ПММА–SiO<sub>2</sub> типа “ядро–оболочка” диа-



**Рис. 4.** ПЭМ-изображения полых частиц диоксида кремния типа I (а, б) и типа II (в, г) после отжига при температуре 600°C в течение 24 ч.

метром ~500 нм, синтезированных с использованием разных катализаторов при гидролизе ВТМС (рис. 2б, 2в). Внешне гибридные частицы практически не отличаются друг от друга.

Для преобразования частиц “ядро–оболочка” ПММА–SiO<sub>2</sub> в полые сферические частицы диоксида кремния полимерные ядра удаляли в ходе термообработки. При температурах выше 200°C полимер разлагался до мономера ММА и испарялся. Полученные полые частицы демонстрировали практически идеальную сферическую форму (рис. 3). Однако наблюдалось различие в морфологии термообработанных частиц разных типов.

Для оценки влияния температуры отжига на морфологию и размеры частиц была проведена обработка частиц типа I и II при 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 900 и 1000°C в течение 24 ч при каждой температуре. Исследования отожженных частиц с помощью РЭМ показали, что с ростом температуры отжига диаметр и толщина оболочек полых частиц обоих типов уменьшаются. Частицы типа I сохраняют целостность и сферичность оболочек в интервале 100–900°C (рис. 3а–3г). Полые частицы II типа демонстрируют иное пове-

дение при термообработке (рис. 3д–3з). Они сохраняют сферическую форму до температуры нагрева 100°C. При 150°C у некоторых частиц появляются прогибы оболочки (рис. 3д). С повышением температуры отжига до 500°C доля деформированных частиц увеличивается, и при дальнейшем увеличении температуры практически не меняется (рис. 3ж, 3з).

На вставках на рис. 4в показаны деформированные (слева) и недеформированные (справа) частицы типа II в увеличенном масштабе. Микроструктура оболочки частицы типа I (рис. 4б) выглядит более однородной по сравнению с микроструктурой оболочки частицы типа II (рис. 4г). Размеры областей с разной плотностью в частицах II типа достигают 5–8 нм. Возможно, более однородная структура оболочки частиц типа I является причиной ее более высокой механической прочности и объясняет отсутствие деформаций.

На графиках изменения диаметров частиц I и II типов от температуры в интервале 20–200°C (рис. 5а) показаны пунктирными линиями, так как в этом интервале температур невозможно указать причину изменения диаметра частиц;

тепловое влияние пучка электронов микроскопа или предварительная термообработка. В интервале 100–500°C происходит резкое уменьшение диаметров частиц, после чего вплоть до температуры 900°C диаметры частиц изменяются незначительно. Частицы II типа претерпевают несколько большую усадку. В исследуемом интервале температур общее уменьшение диаметров частиц II типа составляет ~30%, а частиц I типа – ~25%. В [17] авторы также отмечают усадку частиц “ядро–оболочка” полистирол–SiO<sub>2</sub> в среднем на 18% при нагреве до 450°C. Это хорошо согласуется с данными для частиц типа I. В [18] показано, что после отжига при температуре 500°C полые частицы, оболочки которых были синтезированы с использованием аминокислоты (L-лизин) в качестве катализатора, уменьшили свой размер на ~12%. В настоящих экспериментах частицы, оболочки которых синтезировали с использованием L-аргинина (тип II), при температурах выше 500°C претерпевали усадку ~30%. Такую разницу можно объяснить использованием различных прекурсоров диоксида кремния. Авторы [18] для получения кремнеземной оболочки использовали тетраэтилортосиликат (ТЭОС). Как показали авторы [19], SiO<sub>2</sub>-оболочки на полистироловых темплатах, полученные из ТЭОС, были более плотными в сравнении с оболочками, полученными из смеси ТЭОС–винилтриэтоксисилан (ВТЭС). Авторы объясняют это тем, что все четыре группы, присоединенные к атому Si в молекуле ТЭОС, гидролизуются. В молекуле ВТЭС могут гидролизироваться только три этоксигруппы, связанные с атомом Si. Винильная группа в реакцию гидролиза не вступает и, по мнению авторов, при дальнейшей термообработке может быть причиной дополнительной пористости кремнеземной оболочки. Таким образом, молекула ВТЭС выступает не только как прекурсор кремнезема, но и как пороген. Наличие винильной группы в структуре ВТМС, используемого в синтезе, может быть причиной формирования менее плотной оболочки из диоксида кремния, чем при использовании ТЭОС в качестве прекурсора кремнезема.

Дополнительно была оценена кинетика процесса усадки частиц обоих видов от времени отжига при температуре 500°C (рис. 5б). Из графика видно, что процесс уменьшения диаметра частиц обоих типов завершается примерно через 3 ч. Исходя из вышеизложенного и учитывая практически равную толщину оболочек исследованных частиц типов I и II (~30 нм), можно предположить, что начальная плотность оболочек частиц типа II меньше, чем частиц типа I. Так как при температурах отжига выше 500°C дальнейшая усадка частиц не наблюдается, можно предположить, что плотность аморфного кремнезема достигает своего максимального значения (2.22 г/см<sup>3</sup>). Расчеты, произведенные с учетом этого предположения,

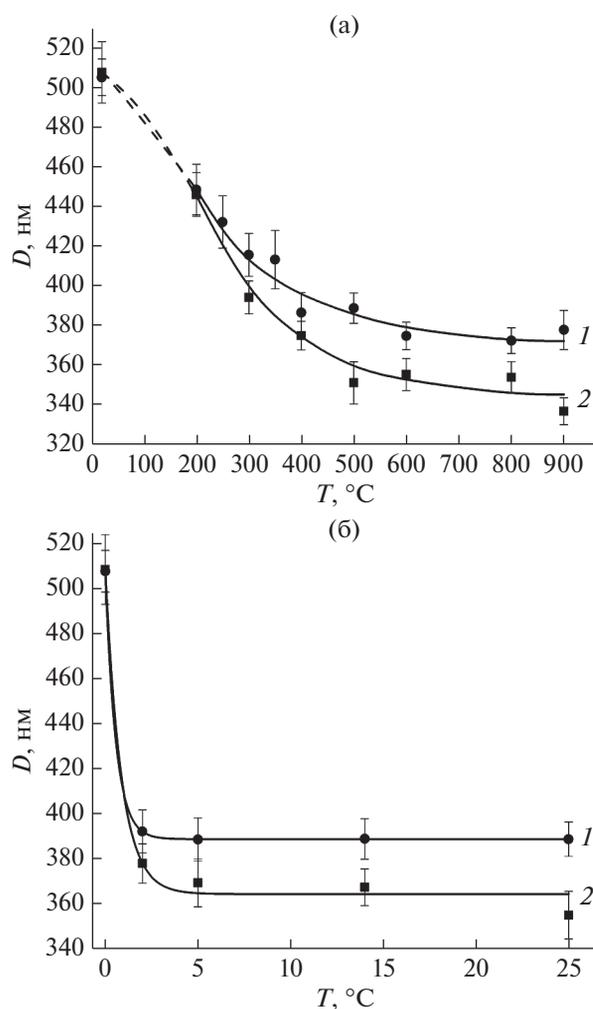


Рис. 5. Зависимость диаметра частиц типа I (1) и II (2) от температуры отжига в течение 24 ч (а) и от продолжительности отжига при температуре 500°C (б).

показывают, что плотность оболочек исходных частиц типа I составляла 0.91 г/см<sup>3</sup>, а типа II – 0.76 г/см<sup>3</sup>. Соответственно, величина исходной пористости оболочек может достигать значений ~59% для частиц типа I и ~67.5% для частиц типа II. Большую усадку (большую расчетную исходную пористость) частиц II типа можно объяснить тем, что L-аргинин в ходе синтеза адсорбируется кремнеземной оболочкой и является причиной дополнительной пористости оболочки после его удаления (температура разложения L-аргинина ~240°C).

При температуре отжига ~1000°C происходит потеря сферической формы и спекание частиц обоих типов (рис. 6а, 6в). Исследования с помощью рентгеновской дифракции показывают, что частицы типа I при 1000°C переходят в кристаллическую фазу ( $\alpha$ -кristобалит SiO<sub>2</sub>) (рис. 6б), а

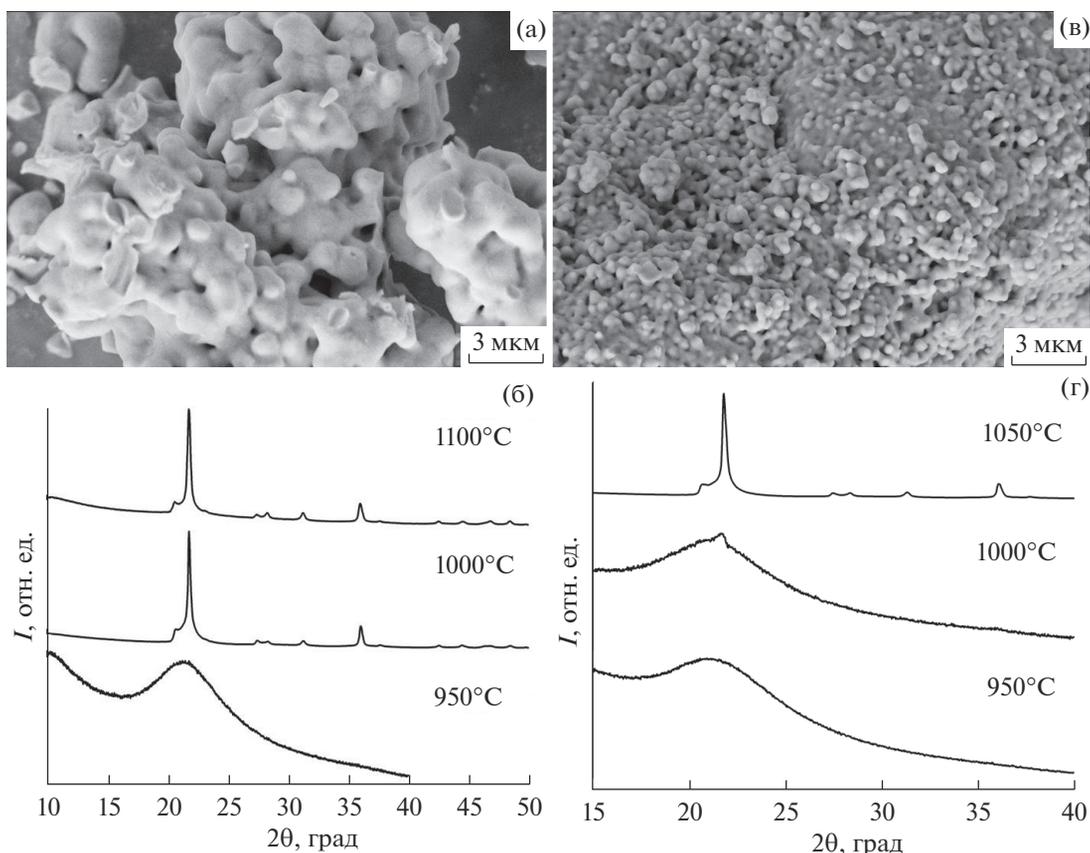


Рис. 6. РЭМ-изображения отожженных при температуре 1000°C (24 ч) полых частиц SiO<sub>2</sub> типа I (а) и II (в) и дифрактограммы частиц типа I (б) и II (г), отожженных в диапазоне 950–1100 и 950–1050°C соответственно.

частицы типа II при этой температуре остаются преимущественно аморфными (рис. 6г).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы полые частицы диоксида кремния темплатным методом на основе сферических частиц ПММА в качестве шаблона с использованием двух катализаторов: гидроксида аммония (тип I) и L-аргинина (тип II). Сферические частицы ПММА диаметром ~440 нм были синтезированы эмульсионным способом. На их поверхностях в ходе гидролиза ВТМС были сформированы оболочки диоксида кремния толщиной ~30 нм. Удаление полимерных ядер осуществляли путем термического разложения ПММА до мономера при температурах выше 200°C. Установлено, что оболочки диоксида кремния, синтезированные с использованием гидроксида аммония в качестве катализатора, имеют большую плотность и механическую прочность, чем оболочки, полученные с использованием L-аргинина. Сферическая форма SiO<sub>2</sub>-оболочек частиц, синтезированных с использованием гидроксида аммония, сохраняется при отжигах в температурном диапазоне 100–900°C. Для части полых SiO<sub>2</sub>-частиц, синтези-

рованных с использованием L-аргинина, при нагреве выше 150°C наблюдается деформация в виде вмятин. Частицы двух типов демонстрируют различную усадку при термообработке. В ходе обработки при температуре 900°C в течение 24 ч диаметр полых SiO<sub>2</sub>-частиц типа I уменьшается на 25%, а частиц типа II – на 30%. На основании полученных данных была проведена оценка исходной пористости оболочек для частиц двух типов, которая составила ~59% (частицы типа I) и ~67.5% (частицы типа II). Выявленные особенности уплотнения кремнеземной оболочки в процессе термообработки позволяют регулировать пористость оболочки полых частицы в широком диапазоне, что открывает дополнительные возможности в областях создания микрокапсул для биомедицинских применений, нанореакторов для катализа и при разработке новых композиционных материалов с улучшенными механическими и теплоизолирующими свойствами.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзаданий ИФТТ РАН (№ 0032-2017-0001) и ИПТМ РАН (№ 075-00355-

21-00) с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН и ЦКП в г. Черногловке.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bao Y., Shi C., Wang T., Li X., Ma J. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 227. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.040>
2. Kubota Y., Yamaguchi H., Yamada T., Inagaki S., Sugi Y., Tatsumi T. // *Top Catal.* 2010. V. 53. № 7–10. P. 492. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9477-9>
3. Liu N., Zhao S., Yang Z., Liu B. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 50. P. 47008. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18355>
4. Zhu Y., Shi J., Shen W., Dong X., Feng J., Ruan M., Li Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 5083. <https://doi.org/10.1002/anie.200501500>
5. Hu J., Chen M., Fang X., Wu L. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 5472. <https://doi.org/10.1039/c1cs15103g>
6. Liu J., Liu F., Gao K., Wu J., Xue D. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 6073. <https://doi.org/10.1039/b900116f>
7. Gao T., Sandberg L.I.C., Jelle B.P., Gustavsen A. // *Fuelling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage* / Ed. Mendez-Vilas A.A. Boca Raton: Brown Walker Press, 2012. P. 535.
8. Yamada Y., Mizutani M., Nakamura T., Yano K. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1695. <https://doi.org/10.1021/cm9031072>
9. Castillo S.I.R., Ouhajji S., Fokker S., Ern e B.H., Schneijdenberg C.T.W.M., Thies-Weesie D.M.E., Philippe A.P. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 195. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.047>
10. Ghosh Ch.R., Paria S. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 2373. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
11. Zhu A., Shi Zh., Cai A., Zhao F., Liao T. // *Polymer Testing.* 2008. V. 27. P. 540. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.11.005>
12. Choi W.S., Koo H.Y., Kim D.-Y. // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 4633. <https://doi.org/10.1021/la703955g>
13. Liu H., Li H., Ding Z., Fu A., Wang H., Guo P., Yu J., Wang C., Zhao X. // *J. Cluster Sci.* 2012. V. 23. P. 273. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0427-x>
14. Huang Z.F., Qu X.Y., Chen Zh. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. № 19. P. 41919. <https://doi.org/10.1002/APP.41919>
15. Mostafa H.Y., Hussain A.I., EL-Masry A.M., Maher A. // *Polymer-Plastics Technol. Eng.* 2017. V. 56. № 4. P. 411. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1227842>
16. Troitskii B.B., Lokteva A.A., Denisova V.N., Novikova M.A., Konev A.N., Fedushkin I.L. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. P. 1132. <https://doi.org/10.1134/S1070427216070132>
17. Chu L., Zhang X., Niu W., Wu S., Ma W., Tang B., Zhang Sh. // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 7411. <https://doi.org/10.1039/c9tc01992h>
18. Nandiyanto A.B.D., Akane Y., Ogi T., Okuyama K. // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 8616. <https://doi.org/10.1021/la301457v>
19. Bao Y., Yang Y., Shi C., Ma J. // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 8215. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8530-7>

## Effect of Heat Treatment on Physical Properties and Morphology of Hollow Submicron SiO<sub>2</sub> Particles

V. M. Masalov<sup>1, \*</sup>, N. S. Sukhinina<sup>1</sup>, I. I. Khodos<sup>2</sup>, I. I. Zverkova<sup>1</sup>,  
A. A. Zhokhov<sup>1</sup>, and G. A. Emelchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ossipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

\*e-mail: [masalov@issp.ac.ru](mailto:masalov@issp.ac.ru)

Hollow silicon dioxide particles were obtained by the template method using previously synthesized particles of polymethyl methacrylate. The effect of the type of catalyst (ammonium hydroxide and L-arginine) on the shrinkage and mechanical strength of silicon dioxide shells during heat treatment was established. Their initial porosity was assessed. The dependence of the shrinkage value of hollow particles on the annealing temperature in the range 100–900°C was shown. It was found that particles obtained using ammonium hydroxide as a catalyst had a higher mechanical strength and were less susceptible to deformation during annealing.

**Keywords:** core–shell particles, hollow particles, silicon dioxide, template synthesis, nanocapsulation, porosity.

УДК 535.015

## НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ОПАЛА

© 2021 г. В. Э. Улитко<sup>a,\*</sup>, А. К. Зотов<sup>a</sup>, В. М. Масалов<sup>a</sup>, Г. А. Емельченко<sup>a</sup>,  
Г. М. Катыва<sup>a</sup>, В. Н. Курлов<sup>a</sup>, К. И. Зайцев<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Московский государственный технический институт имени Н.Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

\*e-mail: ulitko.vl@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Предложены опалоподобные структуры в качестве нового перспективного материала терагерцовой (ТГц) оптики. Исследованы опаловые матрицы, осажденные из глобул SiO<sub>2</sub> диаметром 300 нм с последующим отжигом в диапазоне температур 200–1500°C. Экспериментально показано, что ТГц оптические свойства такого материала могут изменяться в широком диапазоне при повышении температуры отжига (показатель преломления от 1.6 до 1.95, амплитудный коэффициент поглощения материала от 7 до 0.4 см<sup>-1</sup>). На основе теории эффективной среды, а именно уравнения Бруггемана, предложена модель, позволяющая прогнозировать оптические свойства исследованного материала в зависимости от температуры отжига. Для демонстрации возможности изготовления оптического ТГц-компонента из исследуемого материала была изготовлена плоско-выпуклая цилиндрическая линза. Возможность изменения оптических свойств опаловой матрицы в широком диапазоне, малый показатель поглощения и отсутствие дисперсии в ТГц области спектра показывают перспективы опалоподобных материалов для ТГц применений.

**Ключевые слова:** ТГц оптика, ТГц-компоненты, ТГц материалы, ТГц импульсная спектроскопия, искусственные опалы, пористые материалы.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110212

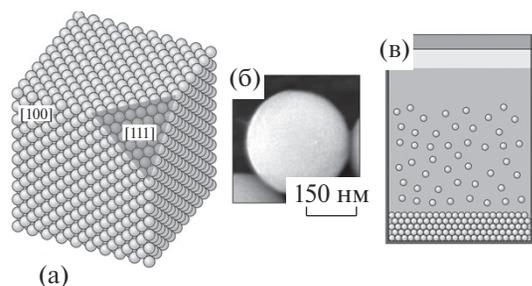
### ВВЕДЕНИЕ

Терагерцовая (ТГц) область электромагнитного спектра располагается в диапазоне частот между инфракрасным (ИК) и микроволновым диапазонами и занимает от 0.1 до 10 ТГц. На протяжении последних десятилетий ТГц технологии хорошо зарекомендовали себя в решении многих актуальных проблем прикладной и теоретической физики с выходом на различные фундаментальные и практические приложения [1]. ТГц излучение нашло свое применение в решении задач контроля безопасности [2], фармакологии [3], астрофизики [4, 5], физики конденсированного состояния [6–9], биологии и медицины [10–15] и многих других областей науки и техники [16, 17]. Несмотря на большой прогресс и перспективы, дальнейшее развитие ТГц технологий тормозится недостатком ТГц материалов для синтеза и оптимизации ТГц систем. В настоящее время существует лишь ограниченное количество полимеров и кристаллических материалов, подходящих для применения в ТГц диапазоне. Такие материалы

обычно выбираются из-за их небольшой или умеренной дисперсии групповых скоростей и низкого поглощения электромагнитных волн [18–22].

Однако полимеры, как правило, имеют сравнительно большую дисперсию, не обладают химической стойкостью и термостойкостью, а также имеют низкие значения коэффициентов преломления, что усложняет синтез и оптимизацию оптических систем с их участием. Технологические сложности получения и обработки кристаллических материалов, а также дороговизна оборудования для их синтеза существенно увеличивает стоимость самих кристаллических материалов и изготовленных из них элементов ТГц оптики.

В работах [23, 24] в качестве альтернативы традиционным материалам ТГц оптики продемонстрирована очень хорошая перспектива использования пористых сред для разработки и усовершенствования оптических элементов ТГц диапазона. Пространственно изменяемая субволновая пористость и аддитивные технологии были использованы для разработки оптических компонентов



**Рис. 1.** Коллоидный кристалл опаловой матрицы: а – 3D-модель коллоидного кристалла с отображением плоскостей [100] и [111], б – РЭМ-изображение выращенных глобул  $\text{SiO}_2$ , в – схема процесса прямой седиментации коллоидной суспензии.

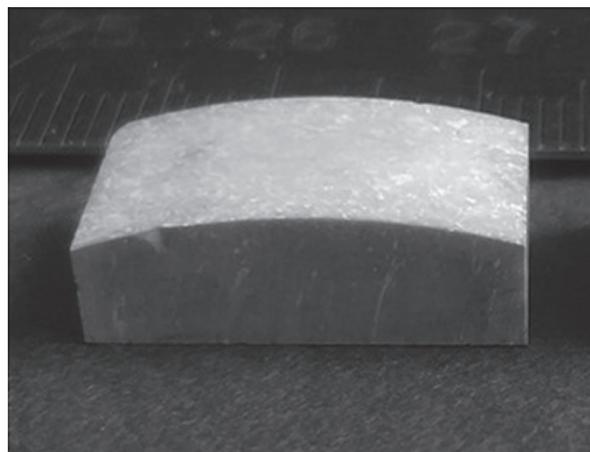
ТГц диапазона, таких как линзы и фазовые пластины. Этот подход может дать широкий спектр в управлении ТГц характеристиками за счет управления пористостью, но требует использование 3D-принтеров с высоким разрешением, для которых, как правило, характерно отсутствие материалов с низкими потерями в ТГц диапазоне, совместимых с аддитивным производством.

В качестве нового перспективного материала ТГц оптики предлагаются искусственные пористые опалы, которые синтезируются путем осаждения коллоидной суспензии аморфных глобул  $\text{SiO}_2$  с последующим отжигом при температурах 200–1500 °С [25–27]. Пористость в исходных структурах может достигать 50% по объему в зависимости от условий синтеза, а дальнейший отжиг может уменьшать пористость вплоть до ее исчезновения, что позволяет контролируемым образом в широком диапазоне изменять оптические свойства.

Таким образом, целью данной работы является исследование свойств отожженных опаловых матриц в ТГц диапазоне.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Искусственные опалы представляют собой коллоидные кристаллы, состоящие из сферических глобул, сложенных в ГЦК-решетку (рис. 1а). Рост кристалла в данном случае осуществляется по нормали к плоскости [111]. В зависимости от условий синтеза, формирующие кристалл глобулы имеют размеры от сотен до тысяч нанометров. Также от условий синтеза значительно зависит объемная пористость глобулы. В данной работе использовались глобулы диаметром 300 нм (рис. 1б), полученные разращиванием затравок  $\text{SiO}_2$  в спирто-водно-аммиачной смеси с использованием модифицированного метода Штобера–Финка–Бона [28, 29]. Глобулы с отклонением в диа-

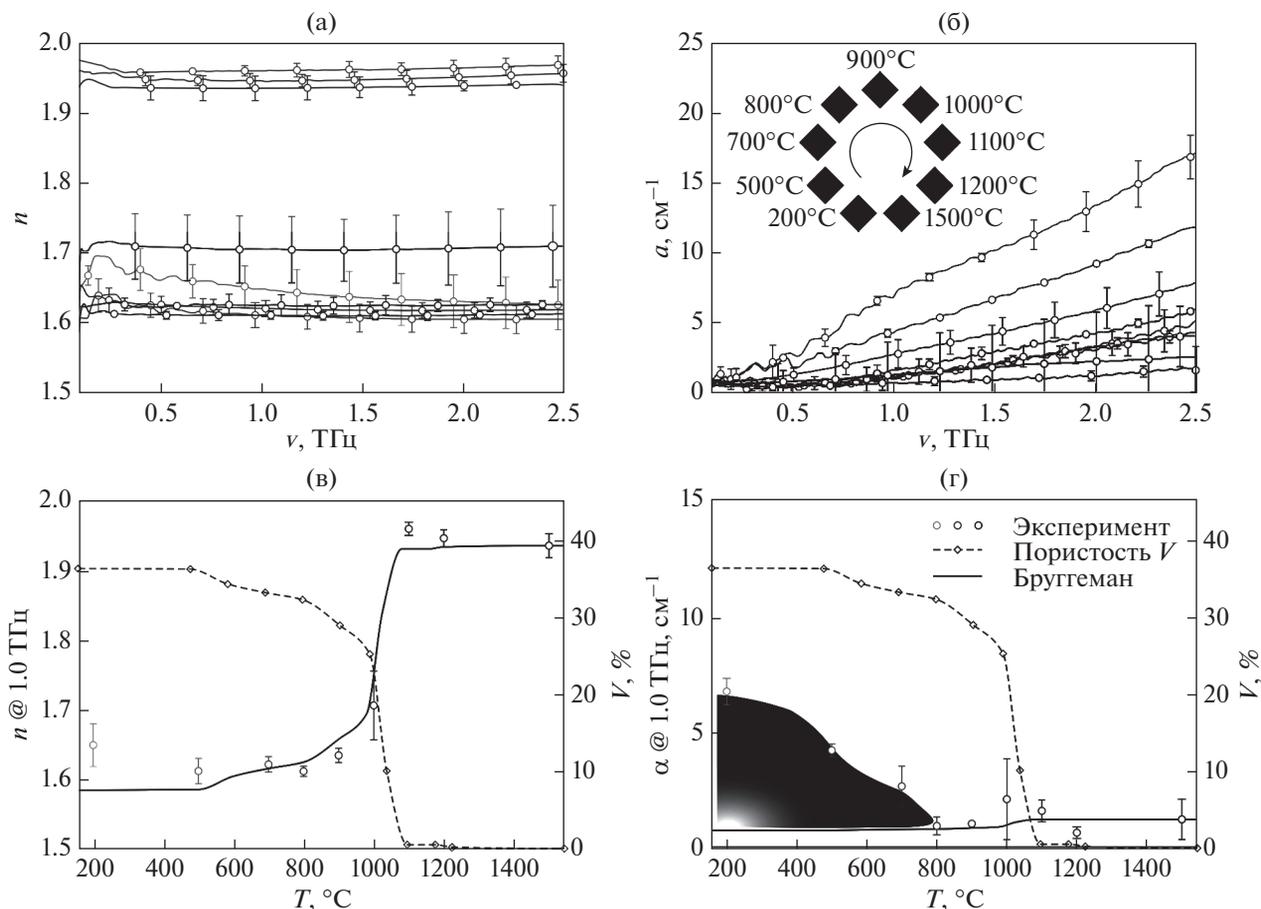


**Рис. 2.** ТГц-линза из опаловой матрицы, отожженной при 1000 °С. Длина линзы составляет 18 мм, ширина 10 мм, толщина 6 мм, радиус кривизны 30 мм.

метре менее 3% имели гладкую поверхность и слоистую внутреннюю структуру.

Получение опаловой матрицы проводилось седиментацией коллоидной суспензии из глобул (рис. 1в) без использования электростатических или температурных полей.

После сушки опаловых матриц проводился их отжиг в диапазоне температур 200–1500 °С. Далее из отожженных образцов были подготовлены плоскопараллельные пластинки для исследования ТГц свойств на ТГц импульсном спектрометре с временным разрешением, подробная схема которого детально описана в работе [30]. Спектрометр работает в частотном диапазоне от 0.2 до 4.0 ТГц с максимальным частотным разрешением до 0.015 ТГц. Но из-за дифракции ТГц пучка на апертуре диафрагмы, а также френелевских потерь на пропускание и отражение, происходит падение чувствительности установки как на низких, так и на высоких частотах, и диапазон работы спектрометра составляет 0.25–2.5 ТГц. Генерация и детектирование ТГц излучения осуществляется LT-GaAs фотопроводящими антеннами. В оптической схеме нашего спектрометра коллимация ТГц излучения на диафрагму с образцом осуществлялась с помощью двух пар внеосевых параболических зеркал с золотым покрытием. Для уменьшения влияния паров воды на спектр входящего сигнала, спектрометр был помещен в вакуумную камеру, и эксперименты проводили при давлении в камере 0.1 мбар. Также из опаловой матрицы, отожженной при 1000 °С, была изготовлена плоско-выпуклая цилиндрическая линза, показанная на рис. 2.



**Рис. 3.** Восстановленные оптические характеристики опаловых матриц и математическая модель на основе уравнения Бруггемана для двухкомпонентной среды: а – показатель преломления образцов на частоте 1 ТГц для разных температур отжига, б – амплитудный коэффициент поглощения, в – модель Бруггемана для показателей преломления в зависимости от температуры отжига на частоте 1 ТГц, пунктиром показана температурная зависимость пористости опаловой матрицы, г – модель Бруггемана для амплитудного коэффициента поглощения на частоте 1 ТГц, пунктиром показана температурная зависимость пористости опаловой матрицы, градиентом показано неучтенное влияние связанной воды в глобулах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ТГц импульсного спектрометра с помощью известного алгоритма [31] были восстановлены оптические характеристики опаловых матриц с различной температурой отжига (рис. 3а, 3б). Из полученных результатов следует, что для частоты 1 ТГц при изменении температуры отжига от 900 до 1100°C оптические свойства опаловой структуры изменяются наиболее сильно, это связано с полным исчезновением пористости из матрицы. При таком изменении пористости показатель преломления увеличивается с 1.6 до 1.95, в то время как амплитудный коэффициент поглощения уменьшается с 7 до 0.4 см<sup>-1</sup>. Пористость отожженных опаловых матриц была определена с помощью метода гидростатического взвешивания. По зависимости пористости от температуры на основе уравнения Бруггемана была разработана мате-

матическая модель (рис. 3в, 3г) для двухкомпонентной среды, состоящей из воздуха и SiO<sub>2</sub> в его состоянии без пор (при температуре отжига 1500°C). Расхождение с теорией в низкотемпературной (до 800°C) области объясняется наличием связанной воды в глобулах, которая сильно поглощает ТГц излучение и не была учтена в модели. Она же определяет дисперсию в низкочастотной области для низкотемпературных образцов.

Таким образом, согласно полученным результатам, можно сделать вывод, что опаловые матрицы являются перспективным материалом для ТГц оптики с возможностью изменения оптических свойств в широком диапазоне путем отжига, низким поглощением и отсутствием дисперсии, что является ключевыми факторами для синтеза ТГц-компонента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы и исследованы опаловые матрицы в качестве материала для ТГц оптики. Показано, что при повышении температуры отжига с 200 до 1500°C показатель преломления такой структуры на частоте 1 ТГц увеличивается с 1.6 до 1.95, в то время как амплитудный коэффициент поглощения уменьшается с 7 до 0.4 см<sup>-1</sup>. Разработана математическая модель на основе теории эффективной среды, а именно, уравнения Бруггемана, для описания изменения оптических свойств опаловой структуры в зависимости от температуры отжига. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что опаловые матрицы являются достаточно перспективным материалом для ТГц областей применений.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-12-00402.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Y.-S. Principles of Terahertz Science and Technology. 2009. New York: Springer, 2009. 340 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09540-0>
2. Dolganova I.N., Zaytsev K.I., Yurchenko S.O., Karasik V.E., Tuchin V.V. // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2018. V. 8. № 4. P. 403. <https://doi.org/10.1109/THZ.2018.2844104>
3. Zeitler J.A., Taday P.F., Newnham D.A., Pepper M., Gordon K.C., Rades T. // J. Pharmacy and Pharmacology. 2007. V. 59. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.1211/jpp.59.2.0008>
4. Walker C., Terahertz Astronomy. 1<sup>st</sup> Edition. 2015. CRC Press. 2015. 367 p. ISBN: 9781138894648
5. Giuliano B.M., Gavdush A.A., Müller B., Zaytsev K.I., Grassi T., Ivlev A.V., Palumbo M.E., Baratta G.A., Scire C., Komandin G.A., Yurchenko S.O., Caselli P. // Astronomy & Astrophysics. 2019. V. 629. P. A112. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201935619>
6. Minin I.V., Minin O.V., Katyba G.M., Chernomyrdin N.V., Kurlov V.N., Zaytsev K.I., Yue L., Christodoulides D.N. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. P. 031105. <https://doi.org/10.1063/1.5065899>
7. Katyba G.M., Zaytsev K.I., Chernomyrdin N.V., Shkunova I.A., Komandin G.A., Anzin V.B., Lebedev S.P., Spektor I.E., Karasik V.E., Yurchenko S.O., Reshetov I.V., Kurlov V.N., Skorobogatiy M. // Advanced Optical Materials. 2018. V. 6. № 22. P. 1800573. <https://doi.org/10.1002/adom.201800573>
8. Shao D., Yotprayoosak P., Saunajoki V., Ahlskog M., Virtanen J., Kangas V., Volodin A., Van Haesendonck C., Burdanova M., Mosley C.D.W., Lloyd-Hughes J. // Nanotechnology. 2018. V. 29. № 14. P. 145203. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaabd1>
9. Burdanova M.G., Tsapenko A.P., Satco D.A., Kashtiban R.J., Mosley C., Monti M., Staniforth M., Sloan J., Gladush Y.G., Nasibulin A.G., Lloyd-Hughes J. // ACS Photonics. 2019. V. 6. № 4. P. 1058. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00138>
10. Smolyanskaya O.A., Chernomyrdin N.V., Konovko, A.A., Zaytsev, K.I., Ozheredov, I.A., Cherkasova, O.P., Nazarov M.M., Guillet J.-P., Kozlov S.A., Kistenev Yu.V., Coutaz J.-L., Mounaix P., Vaks V.L., Son J.-L., Cheon H., Wallace V.P., Feldman Yu., Popov I., Yaroslavsky A.N., Shkurinov A.P., Tuchin V.V. // Progress in Quantum Electronics. 2018. V. 62. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2018.10.001>
11. Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Chernomyrdin N.V., Katyba G.M., Gavdush A.A., Cherkasova O.P., Komandin G.A., Shchedrina M.A., Khodan A.N., Ponomarev D.S., Reshetov I.V., Karasik V.E., Skorobogatiy M., Kurlov V.N., Tuchin V.V. // Journal of Optics. 2019. V. 22. № 1. P. 013001. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/ab4dc3>
12. Yang X., Zhao X., Yang K., Liu Y., Liu Y., Fu W., Luo Y. // Trends in Biotechnology. 2016. V. 34. P. 810. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.04.008>
13. Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Karasik V.E., Kurlov V.N., Reshetov I.V., Tuchin V.V., Beshplav S.-I. T., Potapov A.A. // "Terahertz spectroscopy and imaging of brain tumors" Chapter 16 in "Multimodal Optical Diagnostics in Cancer" / Eds. Tuchin, V., Popp J., Zakharov V. Springer Nature Switzerland AG, Switzerland. 2020. P. 551. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-44594-2\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-030-44594-2_16)
14. Musina G.R., Dolganova I.N., Chernomyrdin N.V., Gavdush A.A., Ulitko V.E., Cherkasova O.P., Tuchina D.K., Nikitov P.V., Alekseeva A.I., Bal N.V., Komandin G.A., Kurlov V.N., Tuchin V.V., Zaytsev K.I. // J. Biophotonics. 2020. P. e202000297. <https://doi.org/10.1002/jbio.202000297>
15. Chernomyrdin N.V., Kucheryavenko A.S., Kolontaeva G.S., Katyba G.M., Dolganova I.N., Karalkin P.A., Ponomarev D.S., Kurlov V.N., Reshetov I.V., Skorobogatiy M., Tuchin V.V., Zaytsev K.I. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 111102. <https://doi.org/10.1063/1.5045480>
16. Gavdush A.A., Chernomyrdin N.V., Lavrukhin D.V., Cao Y., Komandin G.A., Spektor S.E., Perov A.N., Dolganova I.N., Katyba G.M., Kurlov V.N., Ponomarev D.S., Skorobogatiy M., Reshetov I.V., Zaytsev K.I. // Optics Express. 2020. V. 28. № 18. P. 26228. <https://doi.org/10.1364/OE.401608>
17. Zaytsev K.I., Katyba G.M., Chernomyrdin N.V., Dolganova I.N., Kucheryavenko A.S., Rossolenko A.N., Tuchin V.V., Kurlov V.N., Skorobogatiy M. // Advanced Optical Materials. 2020. V. 8. № 18. P. 2000307. <https://doi.org/10.1002/adom.202000307>
18. Podzorov A., Gallot G. // Applied Optics. 2008. V. 47. № 18. P. 3254. <https://doi.org/10.1364/AO.47.003254>
19. Atakramians S., Afshar V.S., Monro T.M., Abbott D. // Advances in Optics and Photonics. 2013. V. 5. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1364/AOP.5.000169>
20. Manjappa M., Singh R. // Advanced Optical Materials. 2020. V. 8. № 3. P. 1901984. <https://doi.org/10.1002/adom.201901984>

21. Zaytsev K.I., Katyba G.M., Kurlov V.N., Shikunova I.A., Karasik V.E., Yurchenko S.O. // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2016. V. 6. № 4. P. 576.  
<https://doi.org/10.1109/TTHZ.2016.2555981>
22. Katyba G.M., Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Shikunova I.A., Chernomyrdin N.V., Yurchenko S.O., Komandin G.A., Reshetov I.V., Nesvizhevsky V.V., Kurlov V.N. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2018. V. 64. P. 133.  
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.10.002>
23. Guerboukha H., Nallappan K., Cao Y., Seghilani M., Azaña J., Skorobogatiy M. // Advanced Optical Materials. 2019. V. 7. № 15. P. 1900236.  
<https://doi.org/10.1002/adom.201900236>
24. Zhou F., Cao W., Dong B., Reissman T., Zhang W., Sun C. // Advanced Optical Materials. 2016. V. 4. № 7. P. 1034.  
<https://doi.org/10.1002/adom.201600033>
25. Ulitko V.E., Zotov A.K., Gavdush A.A., Katyba G.M., Komandin G.A., Spektor I.E., Shmytko I.M., Emelchenko G.A., Dolganova I.N., Skorobogatiy M., Kurlov V.N., Masalov V.M., Zaytsev K.I. // Optical Materials Express. 2020. V. 10. № 9. P. 2100.  
<https://doi.org/10.1364/OME.402185>
26. Ulitko V.E., Zotov A.K., Gavdush A.A., Katyba G.M., Komandin G.A., Spektor I.E., Kurlov V.N., Masalov V.M., Zaytsev K.I. // Proceedings of SPIE. 2020. V. 11499. № 1149915. P. 24.  
<https://doi.org/10.1117/12.2567672>
27. Komandin G.A., Nozdrin V.S., Gavdush A.A., Pronin A.A., Porodnikov O.E., Spektor I.E., Sigaev V.N., Mikhailov A.A., Shakhgildyan G. Yu. Ulitko V.E., Abdullaev D.A. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 22. P. 224303.  
<https://doi.org/10.1063/1.5116790>
28. Hartlen K.D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V. // Langmuir. 2008. V. 24. № 5. P. 1714.  
<https://doi.org/10.1021/la7025285>
29. Masalov V. M., Sukhinina N. S., Emelchenko G.A. // Physics of the Solid State. 2011. V. 53. № 6. P. 1135.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783411060229>
30. Komandin G.A., Anzin V.B., Ulitko V.E., Gavdush A.A., Muchin A.A., Goncharov Y.G. Porodnikov O.E., Spektor I.E. // Optical Engineering. 2020. V. 59. № 6. P. 061603.  
<https://doi.org/10.1117/1.OE.59.6.06160>
31. Zaytsev K.I., Gavdush A.A., Karasik V.E., Alekhovich V.I., Nosov P.A., Lazarev V.A., Reshetov I.V., Yurchenko S.O. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 19. P. 193105.  
<https://doi.org/10.1063/1.4876324>

## Novel Elements of Terahertz Optics Based on Artificial Opals

V. E. Ulitko<sup>1, \*</sup>, A. K. Zotov<sup>1</sup>, V. M. Masalov<sup>1</sup>, G. A. Emelchenko<sup>1</sup>, G. M. Katyba<sup>1</sup>,  
V. N. Kurlov<sup>1</sup>, and K. I. Zaytsev<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*General Physics Institute named A.M. Prokhorov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

\*e-mail: [ulitko.vl@gmail.com](mailto:ulitko.vl@gmail.com)

Opal-like structures are proposed as a promising new material for terahertz (THz) optics. Opal matrices sedimented from SiO<sub>2</sub> globules with a diameter of 300 nm with subsequent annealing in the temperature range 200–1500°C have been investigated. It has been experimentally shown that the THz optical properties of such a material can vary over a wide range with an increase in the annealing temperature (refractive index from 1.6 to 1.95, amplitude absorption coefficient of the material from 7 to 0.4 cm<sup>-1</sup>). On the basis of the effective medium theory, namely the Bruggemann equation, a model is proposed that makes it possible to predict the optical properties of the material under study depending on the annealing temperature. To demonstrate the possibility of manufacturing an optical THz component, a plane-convex cylindrical lens was fabricated from the material under study. The possibility of changing the optical properties of the opal matrix in a wide range, the low absorption coefficient and the absence of dispersion in the THz spectral region show the prospects of opal-like materials for THz applications.

**Keywords:** THz optics, THz components, THz materials, THz pulsed spectroscopy, artificial opals, porous materials.

УДК 537.622

## ВЛИЯНИЕ ПРОСЛОЙКИ Pt НА ДИНАМИКУ ДОМЕНОВ В УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЯХ Co С ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

© 2021 г. И. В. Шашков<sup>а</sup>, \*, Ю. П. Кабанов<sup>а</sup>, В. С. Горнаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: shav@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 18.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Исследована динамика доменных границ в ультратонких гетероструктурах Pt/Co(0.6 нм)/Pt(*t*)/Co(0.6 нм)/Pt с перпендикулярной магнитной анизотропией, где  $0 \text{ нм} < t < 10 \text{ нм}$ . Обнаружен переход от коррелированного перемагничивания слоев к независимому при толщине прослойки платины  $t = 5.5 \text{ нм}$ . В области перехода было обнаружено замедление и остановка границы в более “мягком” слое при постоянном поле, что указывает на изменение характера связи между слоями. Установлено, что энергия обменной связи между слоями Co в области перехода составляет примерно  $17 \text{ мкДж/м}^2$ . Усиление обменной связи между слоями приводит к релаксации намагниченности в “мягком” слое и к намагниченности в “жестком” при снятии внешнего поля, при этом движение границы описывается экспоненциальной зависимостью. Рассмотрена динамика доменных границ при независимом и связанном перемагничивании слоев, во всех случаях при малых полях она соответствует режиму ползучести. Показано, что скорости границ для разных слоев заметно отличаются и обусловлены разной шероховатостью интерфейсов.

**Ключевые слова:** магнитные домены, гетероструктуры, эффект Керра, ползучесть, перпендикулярная магнитная анизотропия, межслоевая обменная связь.

DOI: 10.31857/S1028096021110182

### ВВЕДЕНИЕ

Многослойные структуры (Co/Pt)<sub>*n*</sub> с перпендикулярной магнитной анизотропией активно исследуются на протяжении длительного времени. Это связано как с фундаментальным интересом к таким магнитным структурам, так и с их возможным практическим применением в сверхбыстрой магнитооптической записи информации [1]. Процессы перемагничивания в слоях кобальта определяются не только магнитными свойствами отдельного ферромагнитного слоя, но и взаимодействием между слоями. В результате конкуренции между энергиями, включенными в процесс перемагничивания, наблюдается сложная картина формирования и эволюции доменной структуры [2–4].

Итоговое межслоевое взаимодействие возникает благодаря действию следующих механизмов: прямой обмен между слоями через точечные отверстия в немагнитной прослойке, осциллирующее взаимодействие Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосида (РККИ) через электроны проводимости и магнитостатическое взаимодействие, обусловленное шероховатостью интерфейсов и

полями рассеяния, создаваемыми доменной структурой. Образующаяся связь между магнитными слоями может быть как ферромагнитной, так и антиферромагнитной (в зависимости от толщины прослойки). В работе [4] было показано, что под влиянием температуры характер связи может изменяться. В частности, было показано, что при понижении температуры усиливается обменная связь между слоями, что приводит к переходу от независимого перемагничивания слоев к коррелированному, когда намагниченности в слоях жестко связаны. При этом температура этого перехода меняется в зависимости от толщины немагнитной прослойки. В таких структурах возможны два типа центров зарождения доменов новой фазы: обычные, симметричные, которые активируются при любой полярности перемагничивающего поля, и специфические, асимметричные, величина поля переключения которых зависит от его полярности [5]. Кроме того, возникает сильная асимметрия в скоростях движения доменных границ в разных слоях, когда слои связаны достаточно слабо, чтобы влиять на направление намагниченности в соседнем слое.

Движение доменных границ в ультратонких слоях само по себе очень интересно, поскольку является примером динамики упругого интерфейса в среде со слабым беспорядком, наблюдающимся во многих физических системах [6–8]. В таких средах возможны разные режимы движения: ползучесть – термоактивационное преодоление препятствий, депиннинг – переходный режим от скачкообразного движения через препятствия к скольжению, а также равномерное течение, когда скорость линейно зависит от приложенной силы. В ультратонких пленках Pt/Co/Pt режим низких скоростей доменных границ соответствует режиму ползучести [6, 7, 9, 10]. Затем с увеличением поля происходит переход к вязкому течению, когда скорость границы становится пропорциональной приложенному внешнему полю. Доменные границы в многослойных пленках (Co/Pt)<sub>n</sub> так же демонстрируют эти режимы, тем не менее, наличие обменной связи между слоями может изменять характер зависимости скорости от поля.

В данной статье мы изучаем перемагничивание и динамические свойства доменных границ в многослойной пленке Pt/Co/Pt-клин/Co/Pt. Экспериментально изучен переход от слабой ферромагнитной связи между слоями, когда намагниченности в слоях практически не зависят друг от друга, к более сильной, когда намагниченности скореллированы между собой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

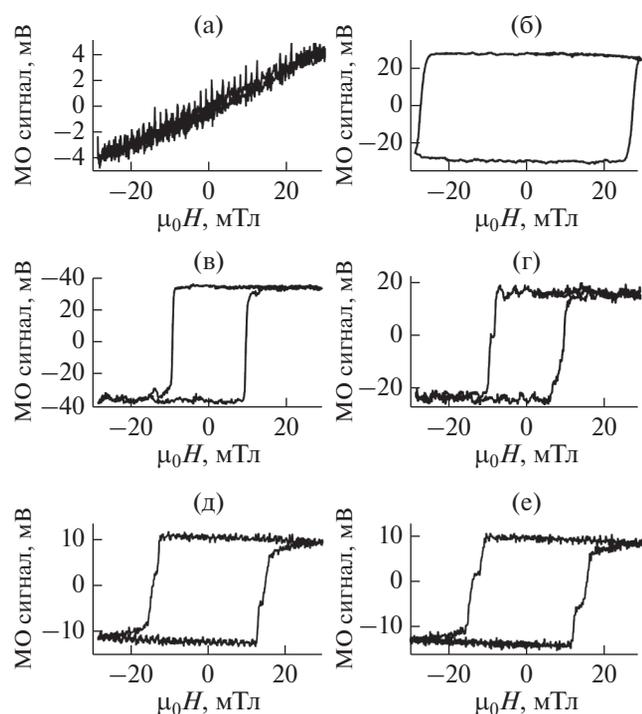
Ультратонкая гетероструктура Pt(10 нм)/Co(0.6 нм)/Pt(t)/Co(0.6 нм)/Pt(3 нм) с прослойкой Pt в форме клина была выращена с помощью магнетронного напыления на кремниевой подложке длиной 50 и шириной 6 мм при комнатной температуре. Толщина прослойки из платины  $t$  линейно возрастала от 0 на одном конце до 10 нм на другом. После выращивания структуры ее разрезали на 10 равных частей по 5 мм длиной. Перемагничивание образцов исследовалось с помощью полярного магнитооптического эффекта Керра. Перпендикулярное плоскости образца магнитное поле создавалось с помощью соленоида в интервале  $\pm 40$  мТл. Локальные магнитооптические петли гистерезиса были измерены с помощью электромагнитного умножителя в поле, разворачивающемся с частотой 0.25 Гц. Для уменьшения отношения шум/сигнал проводилось сглаживание петель гистерезиса по 20 циклам. Измерение скорости движения доменных границ производилось в импульсном магнитном поле. Длительность импульсов варьировалась от 1 до 5 мс в зависимости от приложенной амплитуды внешнего поля. Перед каждым измерением скорости образцы намагничивались до насыщения в поле, перпендикулярном поверхности образца  $\mu_0 H_{\text{sat}} = 40$  мТл.

Такая процедура требовалась, чтобы убрать вероятные центры зарождения доменов новой фазы. Затем прикладывалась серия измерительных импульсов противоположной полярности. Домены в нижнем и верхнем слое идентифицировали по различному магнитооптическому контрасту, обусловленному различной величиной отраженного света от нижнего и верхнего ферромагнитных слоев.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подробное рассмотрение кинетики перемагничивания данной серии образцов проводилось в работе [5]. Было установлено, что для толщины прослойки  $t < 1.6$  нм пленка имеет плоскостную анизотропию. Из приведенной на рис. 1а петли гистерезиса видно, что при намагничивании перпендикулярно плоскости образца магнитооптический сигнал линейно изменяется с полем, такое поведение характерно для перемагничивания вдоль трудной оси. При  $t > 1.6$  (рис. 1б–1е) наблюдается сильная перпендикулярная анизотропия. При толщине прослойки до 5.5 нм наблюдается коррелированное зарождение и рост цилиндрических доменов в обоих слоях кобальта. Затем при  $t > 5.5$  нм происходит резкий переход к независимому перемагничиванию слоев, при этом коэрцитивность слоев остается близкой. Наблюдаемый магнитооптический сигнал больше по амплитуде при совместном перемагничивании слоев, отношение сигнал/шум в этом случае равно 5, а при независимом перемагничивании слоев отношение составляет примерно 2.5.

На рис. 2 представлена доменная структура, наблюдаемая в области резкого перехода от коррелированного перемагничивания слоев к независимому. Правой и левой областям, отмеченным на рисунке пунктирными прямоугольниками, соответствуют петли на рис. 1в и 1г. В левой части изображения мы видим два домена (светлый и темный), соответствующие противоположным направлениям намагниченности в них. При этом намагниченности в слоях жестко связаны, т.е. перемагничивание в обоих слоях происходит одновременно. Соответствующая петля гистерезиса имеет прямоугольную форму без каких-либо значимых особенностей (рис. 1в). В правой части рис. 2 можно различить три контраста, которые указывают на три варианта намагниченности в слоях (темный – оба слоя намагничены вверх, серый – один вверх другой вниз, светлый – оба вниз). Петля гистерезиса (рис. 1г), измеренная в этой части образца, имеет ступенчатый вид с шириной ступеньки 1 мТл. При увеличении толщины прослойки платины наблюдается постепенное увеличение ширины ступеньки до 2 мТл (рис. 1е). Это наблюдение указывает на различие в коэрци-

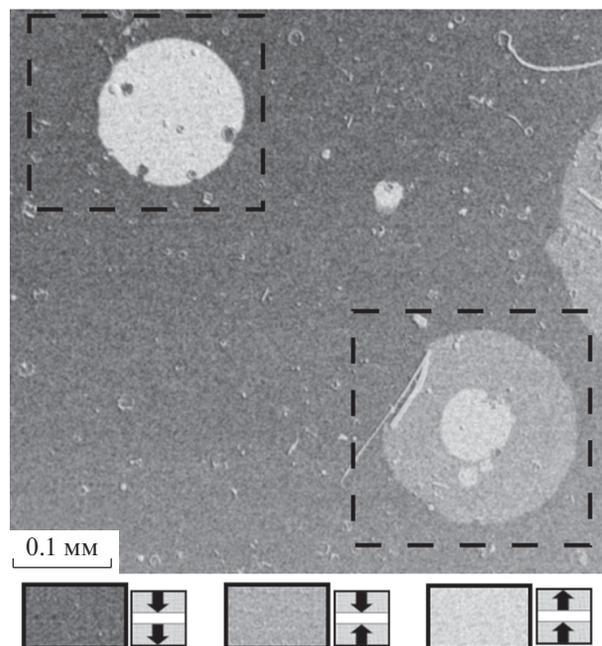


**Рис. 1.** Локальные петли гистерезиса для образцов с различной средней толщиной прослойки платины, нм: а –  $t = 1.5$ , б –  $t = 2.5$ , в и г –  $t = 5.5$ , д –  $t = 7.5$ , е –  $t = 9.5$ .

тивности слоев, которое не было замечено ранее при измерении петель на вибромагнетометре [5].

При перемагничивании в постоянном магнитном поле, близком по величине к коэрцитивной силе, при толщине прослойки  $t < 5.5$  нм сначала наблюдается зарождение доменов новой фазы на случайных дефектах. Затем процесс перемагничивания продолжается за счет движения доменных границ. В случае прослойки  $t > 5.5$  нм, также наблюдается зарождение на случайных дефектах доменов в обоих слоях с их последующим медленным ростом. Тем не менее, в одном из слоев, который назовем “мягким”, новый домен быстро закрывает всю площадь образца. При этом скорость роста домена новой фазы в другом слое, назовем его “жестким”, остается достаточно низкой. Движение доменных границ в магнитном поле ниже коэрцитивной силы указывают на их сильную ползучесть при комнатной температуре.

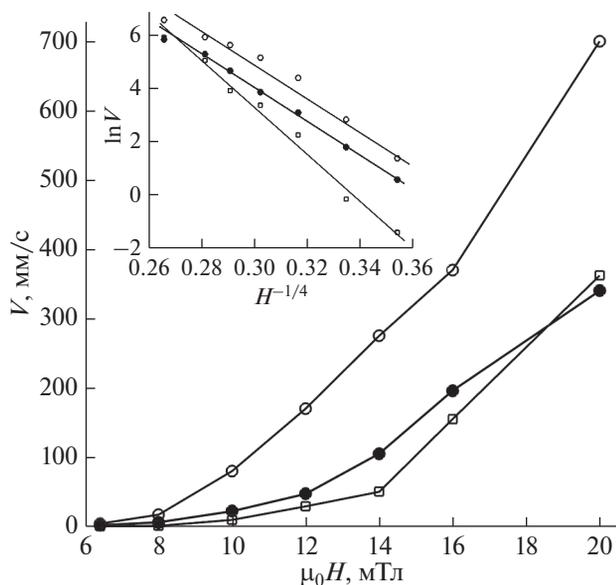
На рис. 3 представлены зависимости скоростей доменных границ от приложенного внешнего поля для пленки с прослойкой  $t = 5.5$  нм. Мы наблюдали одинаковые скорости ДГ при приложении магнитного поля вверх и вниз, поэтому на рисунке приведены только скорости для магнитного поля, направленного вверх. Когда намагниченности в слоях не связаны между собой, скорость границы в “мягком” слое (светлые круги) в



**Рис. 2.** Пример доменной структуры в образце со средней толщиной прослойки платины  $t = 5.5$  нм. Петли гистерезиса на рис. 1в, г соответствуют левой и правой выделенным пунктиром областям. Снизу представлено направление намагниченности в слоях кобальта соответствующее магнитооптическому контрасту.

два–три раза превышала скорость в “жестком” (темные круги) при разных значениях приложенного поля. Тем не менее, характер зависимостей – подобный, т.е. при малых полях наблюдается близкая к линейной зависимость  $\ln(v) \sim H^{-0.25}$  (вставка на рис. 3), затем при полях, значительно превышающих коэрцитивную силу, наблюдается отклонение от этой зависимости. При дальнейшем увеличении внешнего поля, происходит переход к линейной зависимости скорости доменных границ от приложенного поля. В случае, когда намагниченности в слоях жестко связаны, скорость составной границы (светлые квадраты) зависит от поля аналогичным образом. В малых полях она имеет заметно меньшую величину, чем скорости в отдельных слоях. В полях выше коэрцитивной силы скорость составной границы приближается к скорости границы в “жестком” слое. Вероятно, дефекты на интерфейсе “жесткого” слоя определяют движение составных границ. Число центров зарождения доменов быстро растет с увеличением прикладываемого внешнего поля, что, в свою очередь, затрудняет вычисление реальной скорости доменных границ в больших полях.

Представленные результаты указывают нам на изменение характера взаимодействия между слоями кобальта при увеличении толщины прослой-

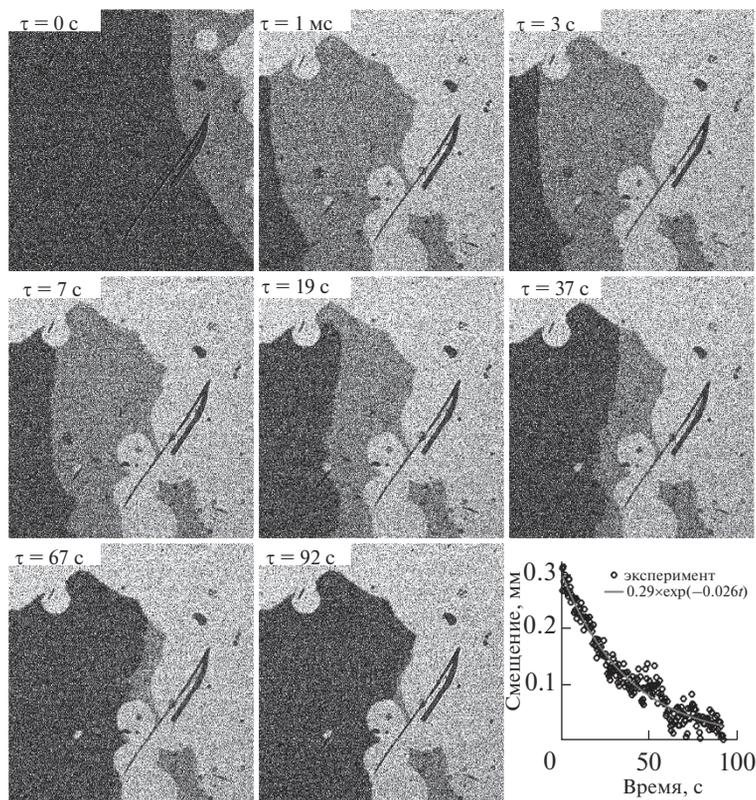


**Рис. 3.** Зависимость скорости доменной границы от внешнего магнитного поля в образце со средней толщиной прослойки платины  $t = 5.5$  нм. Светлые круги — скорость границы в мягком слое; темные круги — скорость границы в жестком слое; светлые квадраты — скорость границы в случае жесткой связи намагниченностей в слоях. На вставке представлены зависимости логарифма скорости от магнитного поля в степени  $-0.25$ .

ки платины. Наблюдаемая плоскостная намагниченность пленок при толщине прослойки платины до 1.6 нм, вероятно, обусловлена прямым обменным взаимодействием между слоями кобальта, обусловленным островковым ростом платины [5]. Увеличение толщины платины приводит к установлению намагниченности перпендикулярно плоскости пленки, типичному для ультратонких слоев Co (0.6 нм) [11]. Переход от коррелированного к несвязанному зарождению и распространению доменов в разных слоях при толщине Pt  $t = 5.5$  нм может быть вызван ослаблением ферромагнитной межслоевой связи. Величина связи становится незначительной, чтобы взаимно ориентировать направления намагниченности в слоях. В то же время скорости доменных границ в “мягком” слое значительно больше скоростей, наблюдаемых в “жестком”. Один из механизмов, вызывающих такое различие в скоростях доменных границ в слоях, обусловлен тем, что перемагничивание “мягкого” слоя приводит к установлению антипараллельного направления намагниченности в слоях. Такое упорядочение увеличивает магнитостатическую энергию, с одной стороны, и уменьшает обменную энергию между слоями, с другой. Действительно РККИ-взаимодействие является осциллирующим и при толщинах прослойки 5.5 нм имеет положительную величину [12, 13]. Таким образом, антипа-

раллельная конфигурация намагниченностей может являться взаимовыгодной, что способствует росту скорости доменных границ в “мягком” слое. При последующем перемагничивании “жесткого” слоя наблюдается уход от этого взаимовыгодного состояния, и граница в этом случае тормозится. Другой механизм связан с разной коэрцитивностью слоев, в первую очередь, из-за разной шероховатости интерфейсов, что так же будет отражаться на скоростях доменных границ.

Как было сказано ранее, пленка с прослойкой  $t = 5.5$  нм сочетает оба варианта движения границ в ферромагнитных слоях. Кроме того, в данной пленке наблюдается переход между этими вариантами. При перемагничивании с помощью коротких импульсов граница в мягком слое движется от края с наиболее толстой прослойкой платины в сторону более тонкой. Эта граница останавливается на энергетическом барьере в области изменения межслоевой связи, после которого наблюдается “жесткая” связь между намагниченностями в слоях. В моменты между импульсами граница в “мягком” слое медленно возвращается назад (в сторону более слабой связи между слоями). Следующий импульс возвращает границу к этому барьеру, но дальше продвинуть ее не может. Движение границы в “мягком” слое за барьер при данном поле возможно только совместно с границей в более “жестком”. Увеличение амплитуды импульса позволяет несколько дальше продвинуть границу в область перехода, но далее граница опять упирается в энергетический барьер, который она может преодолеть только совместно с границей во втором слое. На рис. 4 приведена релаксация границы в области изменения межслоевой связи. В момент времени ( $\tau = 0$  с) представлена сформированная стационарная доменная структура, которая сохраняется при снятии магнитного поля. Мы видим, что большую часть занимает область, где намагниченности в обоих слоях направлены вниз. Также присутствует область, где намагниченность “мягкого” слоя направлена вверх, а “жесткого” — вниз, и где намагниченности в обоих слоях смотрят вверх. К этой структуре прикладывается импульс магнитного поля ( $\tau = 1$  мс,  $\mu_0 H = 14$  мТл), что приводит к структуре на втором кадре, на котором достаточно большая часть изображения стала светлой, т.е. намагниченность в обоих слоях направляется вверх. Однако можно выделить область, где намагниченность направлена вверх только у “мягкого” слоя — серая область. В последующие моменты времени ( $\tau = 3-92$  с) наблюдается медленное возвращение границы в “мягком” слое назад в направлении границы переперемагниченного “жесткого”. В конечном итоге граница в “мягком” слое релаксирует к некоторому равновесному значению, в данном случае к месту остановки границы в “жестком” слое ( $\tau = 92$  с). Зависимость релаксации границы от



**Рис. 4.** Смещение доменной границы в мягком слое после приложения импульса магнитного поля амплитудой  $A = 14$  мТл и  $\tau = 1$  мс. Темный, серый и светлый контрасты соответствуют трем вариантам упорядочения намагниченностей в слоях. На графике приведено смещение границы контраст темный–серый в выделенной пунктиром области.

времени измерялась по смещению границы “темный–серый” контраст в области, выделенной пунктиром на серии кадров, приведенной на рис. 4. Из графика на рис. 4 видно, что зависимость смещения границы от времени хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью.

Переход от несвязанного перемагничивания слоев к коррелированному при толщине прослойки  $t = 5.5$  нм дает возможность напрямую оценить энергию связи между слоями, при которой происходит переход от одного механизма к другому. С учетом того, что клин разделяющей прослойки Pt утолщается на 0.2 нм на 1 мм образца, в исследуемой под микроскопом области наблюдается утонение прослойки только на один слой. Этого утонения достаточно, чтобы кардинально изменить механизм перемагничивания структуры. Рассмотрим прямолинейные участки границ в “мягком” и “жестком” слое вблизи области перехода. При включении импульса магнитного поля границы в каждом слое начинают движение и перемещаются на расстояния  $s_m$  и  $s_j$  соответственно. Поскольку при этом поле в “мягком” слое далее доменных границ сдвинуться не может, то энергия запасенная в границе будет равна энергии обменной связи между слоями, и, таким образом, кон-

станта обмена  $J_{ис} = -2\mu_0 M H t_{Co} = -17$  мкДж/м<sup>2</sup>, где  $M = 1 \times 10^6$  А/м – намагниченность слоя и  $\mu_0 H = 14$  мТл – внешнее поле,  $t_{Co} = 0.6$  нм – толщина “мягкого” ферромагнитного слоя. Эта величина обмена между слоями близка к значениям, получаемым из петель гистерезиса в подобных структурах [14]. Движение границы после снятия магнитного поля можно описать обычным уравнением гармонического осциллятора с затуханием. Затухание в этой системе велико, так как в среде много энергии тратится на преодоление потенциального рельефа, поэтому скорость возврата границы в область уменьшения энергии связи между слоями будет экспоненциально затухать, как видно из графика на рис. 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия коротких импульсов внешнего магнитного поля использовалась для изучения перемагничивания многослойных пленок Pt/Co(0.6 нм)/Pt( $t$ )/Co(0.6 нм)/Pt с перпендикулярной магнитной анизотропией. С помощью эффекта Керра показана сильная ферромагнитная связь при малых толщинах прослойки платины. С увеличением толщины прослойки связь между слоями осла-

бевае, что отражается в доменной структуре и измеряемых петлях гистерезиса. В работе удалось напрямую оценить величину энергии обмена между слоями, при которой происходит изменение механизма перемещения.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Статья выполнена авторами в рамках государственного задания в ИФТТ РАН.

#### ЗАЯВЛЕНИЕ О КОНФЛИКТЕ ИНТЕРЕСАХ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих, финансовых интересов или личных отношений, которые могли повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Lu B., Klemmer T., Wierman K., Ju G.P., Weller D., Roy A.G., Laughlin D.E., Chang C.H., Ranjan R. // *J. Applied Physics*, 2002. V. 91. № 10. P. 8025. <https://doi.org/10.1063/1.1452269>
2. Matczak M., Schäfer R., Urbaniak M., Kuświk P., Szymański B., M. Schmidt M., Aleksiejew J., Stobiecki F. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 422. P. 465. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.042>
3. Robinson M., Au Y., Knepper J.W., Yang F.Y., Sooryakumar R. // *Physical Review B*. 2006. V. 73. P. 224422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224422>
4. Xie X.P., Zhao X.W., Knepper J.W., Yang F.Y., Sooryakumar R. // *Physical Review B*. 2007. V. 76. P. 184433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184433>
5. Shull R.D., Iunin Y.L., Kabanov Y.P., Nikitenko V.I., Skryabina O.V., Chien C.L. // *J. Applied Physics*. 2013. V. 113. № 17. P. 17C101. <https://doi.org/10.1063/1.4793703>
6. Lemerle S., Ferre J., Chappert C., Mathet V., Giamarchi T., Le Doussal P. // *Physical Review Letters*. 1998. V. 80. P. 849. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.849>
7. Metaxas P.J., Jamet J.P., Mougín A., Cormier M., Ferré J., Baltz V., Rodmacq B., Dieny B., Stamps R.L. // *Physical Review Letters*. 2007. V. 99. P. 217208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.217208>
8. Shashkov I.V., Lebyodkin M.A., Gornakov V.S. // *Solid State Phenomena*. 2014. V. 215. P. 35. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.215.35>
9. Feigel'man M.V., Geshkenbein V.B., Larkin A.I., Vinokur V.M. // *Physical Review Letters*. 1989. V. 63. P. 2303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2303>
10. Morgunov R.B., Yurov A.V., Yurov V.A., Talantsev A.D., Bezverhnyi A.I., Koplak O.V. // *Physical Review B*. 2019. V. 100. P. 144407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.144407>
11. Iunin Y.L., Kabanov Y.P., Nikitenko V.I., Cheng X.M., Clarke D., Tretiakov O.A., Tchernyshyov O., Shapiro A.J., Shull R.D., Chien C.L. // *Physical Review Letters*. 2007. V. 98. P. 117204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.117204>
12. Moritz J., Garcia F., Toussaint J.C., Dieny B., Nozières J.P. // *Europhysics Letters*. 2004. V. 65. № 1. P. 123. <https://doi.org/10.1209/epl/i2003-10063-9>
13. Li L., Liu Z., Lv Y., Zhang Y., Liu S., Hao C., Lv W. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. V. 325. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.08.018>
14. Matzak M., Szymanski B., Urbaniak M., Nowicki M., Glowinski H., Kuswik P., Schmidt M., Aleksiejew J., Dubowik J., Stobiecki F. // *J. Applied Physics*. 2013. V. 114. № 9. P. 093911. <https://doi.org/10.1063/1.4819380>

## Effect of Pt Spacer on the Domain Dynamics in Ultrathin Co Layers with Perpendicular Anisotropy

I. V. Shashkov<sup>1</sup>, \*, Y. P. Kabanov<sup>1</sup>, and V. S. Gornakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: shav@issp.ac.ru

The dynamics of domain walls in ultrathin Pt/Co (0.6 nm)/Pt (*t*)/Co (0.6 nm)/Pt heterostructures with perpendicular magnetic anisotropy, where 0 nm < *t* < 10 nm, has been studied. A transition from correlated to independent magnetization reversal of the Co layers was revealed at the Pt interlayer thickness *t* = 5.5 nm. In the transition region, the domain wall slowdown and its stop in the “soft” layer was also observed at constant magnetic field which indicates a change in the nature of interlayer coupling. It was directly estimated that the energy of interlayer coupling between Co layers in the transition region was nearly 17 μJ/m<sup>2</sup>. Growth of interlayer exchange coupling leads to magnetization relaxation in “soft” layer to magnetization in “hard” after removing magnetic field. The domain wall relaxation obeys exponential law. The domain wall dynamics was considered for independent and coupled magnetization reversal of Co layers. For all cases the creep regime was found at low magnetic fields. It is shown that domain wall velocities for different layers is very different and defined interface roughness.

**Keywords:** magnetic domains, heterostructures, Kerr effect, creep, perpendicular magnetic anisotropy, interlayer exchange coupling.

УДК 548:537.611.46

## ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ МЕТОДОМ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ ПО ГЛУБИНЕ

© 2021 г. А. С. Гынгазов<sup>а</sup>, А. П. Суржиков<sup>б</sup>, С. А. Гынгазов<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup>Акционерное общество “Научно-исследовательский, проектно-конструкторский  
и технологический кабельный институт (НИКИ)”, Томск, 634003 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: ghyngazov@tpu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 30.05.2021 г.

Знание о распределении концентрации примеси в приповерхностных слоях твердых тел имеет большое значение для технологий модификации материалов методами поверхностной обработки. Для этих целей перспективно использовать метод вторичной ионной масс-спектрометрии. В силу того, что глубины анализируемых этим методом приповерхностных слоев не превышают нескольких микрон, актуальной становится задача снижения влияния микронеровностей анализируемой поверхности на результаты измерения распределения концентрации примеси по глубине. На примере системы “циркониевая керамика–тонкая пленка алюминия” решаются методические вопросы минимизации влияния микрорельефа поверхности керамики на измерение распределения ионов примеси алюминия по глубине образцов после термического отжига. Показано, что точность измерений возрастает на порядок и более, если в дополнение к основному измерению образца после термического отжига проводить измерение базового образца, идентичного контрольному образцу, до проведения термического отжига. Искомое распределение ионов примеси по глубине образца определяется вычитанием из распределения примеси в контрольном образце распределения, полученного для базового образца.

**Ключевые слова:** вторичная ионная масс-спектрометрия, циркониевая керамика, тонкие металлические пленки, термический отжиг, диффузия.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110091

### ВВЕДЕНИЕ

Состояние поверхности твердых тел во многом определяет их прочностные и функциональные свойства. Большое развитие получили работы по направленной модификации материалов с использованием диффузионного легирования [1], облучения ускоренными ионами [2, 3] и электронами [4, 5]. При отработке данных технологий большое значение приобретают методы исследования поверхности твердых тел. Среди наиболее распространенных методов следует отметить инфракрасную фурье-спектроскопию [6], растровую электронную микроскопию [7], рентгеноструктурный анализ [8], атомно-силовую микроскопию [9], спектроскопию комбинационного рассеяния [10]. Для решения задач материаловедения важно иметь информацию о распределении примесных элементов в приповерхностном тонком слое изделия. Для этих целей могут быть

применены методы электронной оже-спектроскопии [11] и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [12]. По сравнению с электронной оже-спектроскопией метод ВИМС более предпочтителен для исследования глубинных профилей диффузанта в силу большей скорости травления материала по глубине. Как правило, для обеспечения высокой скорости поверхностного травления используют ионы аргона. В основе метода ВИМС лежит масс-спектрометрическая регистрация выбиваемых с поверхности вторичных ионов. Перспективность использования метода ВИМС была показана при определении концентрационных профилей примесей по глубине щелочно-галоидных кристаллов [13] и оксидной керамики [14]. Этот метод обладает высокой чувствительностью и может быть использован для исследования диффузии примесей в данных материалах. Диффузионные параметры получают аппроксимацией экспериментального concentra-

ционного профиля уравнением Фика [15] с граничными условиями, соответствующими условиям эксперимента. В этой связи особое внимание следует уделять точности определения искомого концентрационного профиля примеси. Кроме проблем обработки сигнала [16] возникают трудности, обусловленные самим процессом ионного травления и проявлением размерных факторов. При ионном травлении диэлектрика происходит накопление заряда на его поверхности, что резко снижает эффективность травления. В современных масс-спектрометрах накапливаемый на поверхности подложки положительный заряд снимают дополнительной электронной обработкой. Размерные эффекты проявляются в том, что глубина травления исследуемой поверхности, которая обычно составляет 1–5 мкм, сравнима с ее шероховатостью. Даже на идеально полированных поверхностях присутствуют нарушения в виде микроострий и царапин. Поскольку травящий ионный пучок направлен под углом к поверхности, эти дефекты затеняют часть исследуемой области, что приводит к искажению определяемого в эксперименте концентрационного профиля элементов. Это особенно должно проявляться при измерениях концентрационных профилей примесей, попавших в объем материалов в результате диффузии ионов из нанесенных на их поверхность пленочных покрытий. Во время измерений ионный пучок первоначально стравливает пленку, и только после этого идет травление основной матрицы и определяется концентрация диффузанта по глубине. Наличие затененных участков приводит к тому, что во время травления основной матрицы одновременно регистрируется сигнал от диффузанта и сигнал, обусловленный вкладом остатков пленочного покрытия в затененных местах. В силу малой глубины проникновения диффузанта ошибка в определении истинного концентрационного профиля примеси может быть катастрофически большой, что может свести на нет преимущества метода ВИМС. К сожалению, даже современные приборы ВИМС не предусматривают возможность устранения или компенсации размерных эффектов. Можно предложить два способа их устранения. Первый заключается в улучшении качества полировки, что крайне трудно реализовать на практике. К тому же нанесенные на идеально гладкую поверхность тонкопленочные покрытия, как правило, обладают определенным микрорельефом, зависящим от материала подложки и условий нанесения (температура подложки, скорость осаждения). В качестве альтернативы мог бы быть использован предлагаемый авторами второй способ, основанный на учете исходной шероховатости подложки при обработке экспериментальных данных, полученных методом ВИМС.

В настоящей работе на примере керамики на основе диоксида циркония с тонкопленочным алюминиевым покрытием рассматривается но-

вый для метода ВИМС подход, основанный на компенсации вклада микронеровностей в измерение концентрационного профиля, сформированного в керамике во время диффузионного отжига.

## МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для компенсации вклада шероховатости предложено проводить измерения двух идентичных керамических образцов, на поверхность которых нанесена тонкая пленка примеси. Важно отметить, что необходимым требованием является равномерная шероховатость поверхности подложки и высокая равномерность нанесенного тонкопленочного покрытия по толщине. Один из образцов без каких-либо дополнительных воздействий на него используют как базовый для измерений ВИМС. Это измерение имеет целью определение вклада шероховатости в получаемое методом ВИМС распределение диффузанта по глубине. Второй образец подвергают термическому отжигу и используют для контрольного измерения ВИМС с целью получения информации о распределении диффузанта по глубине. Исходя из факта, что во время термического отжига толщина пленочного покрытия практически не изменяется, можно считать, что вклад шероховатости в результаты измерений концентрационных профилей ионов алюминия будет одинаковым для обоих испытываемых образцов. Отличия концентрационного профиля отожженного образца от концентрационного профиля образца, не подверженного термическому отжигу, будут обусловлены вкладом распыленных из объема керамики ионов примеси, продиффундировавших вглубь керамики во время отжига. В данных условиях эксперимента искомым концентрационный профиль диффузанта можно получить вычитанием профиля неотожженного образца из профиля отожженного образца.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного сырья для изготовления образцов циркониевой керамики использовали ультрадисперсные порошки состава  $97\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученные плазмохимическим методом [17]. Порошковые компакты в виде таблеток получали методом одноосного прессования с помощью пресса ПГр-10. Спекание прессовок проводили в атмосферных условиях в объеме печи сопротивления типа СНОЛ. Температура спекания и время спекания были  $1400^\circ\text{C}$  и 3 ч соответственно. Готовые образцы циркониевой керамики имели диаметр 9 мм и толщину 2.7 мм. Их пикнометрическая плотность и пористость были  $5.7\text{ г/см}^3$  и 6.5% соответственно. Перед нанесением тонкой металлической пленки измеряли шероховатость поверхности образцов с помощью Профилометра 296. Стандартное отклонение составляло менее

10% от среднего значения средней шероховатости, шероховатость всех испытуемых образцов – 0.4 мкм.

Тонкую пленку алюминия на поверхность двух керамических образцов наносили одновременно методом термического испарения навески алюминия, помещенной в вольфрамовый тигель. Толщину нанесенной пленки оценивали, исходя из массы навески  $M_n$ , расстояния от испарителя до держателя  $R$  и плотности вещества наносимой металлической пленки  $\rho$  с использованием выражения:

$$L = \frac{M_n}{4\pi R^2 \rho}. \quad (1)$$

Толщина нанесенной на керамические образцы пленки алюминия была 130 нм. Диффузионный отжиг керамического образца с нанесенной пленкой алюминия проводили в объеме дилатометра DIL-402С при остаточном давлении  $2 \times 10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 1 ч. Указанные условия предотвращали окисление пленки алюминия во время отжига.

После этого последовательно образцы керамики, не подвергнутой и подвергнутой диффузионному отжигу, исследовали методом ВИМС. Для измерений использовали масс-спектрометр РН1 6300 (США). При обработке экспериментальных данных предполагали, что интенсивность тока вторичных ионов пропорциональна их концентрации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные распределения ионов алюминия по глубине травления для неотожженного и отожденного образца представлены на рис. 1 (кривые 1 и 2 соответственно). Графики построены путем обработки временных спектров травления с учетом скорости травления образцов по глубине. Скорость травления определяли, измеряя с помощью профилометра глубину кратера травления. Кривая 3 получена вычитанием из кривой 2 кривой 1. Она представляет собой распределение продифундировавших по глубине циркониевой керамики ионов алюминия. Благодаря указанному способу обработки влияние на измерение ионов алюминия из затененных неровностями областей сводится к минимуму.

Кривую 3 на рис. 1 использовали для определения коэффициента диффузии  $D$  ионов алюминия в исследуемом образце циркониевой керамики. Для этого участок кривой 3 правее точки максимума аппроксимировали решением уравнения Фика (2), описывающим распределение ионов алюминия в объеме подложки на глубине  $x$  в случае, когда диффузия осуществляется из неограниченного источника в полубесконечный кристалл в течение времени  $t$  при заданной температуре и исходной концентрации ионов алюминия в тонкой пленке  $C_0$  [15]:

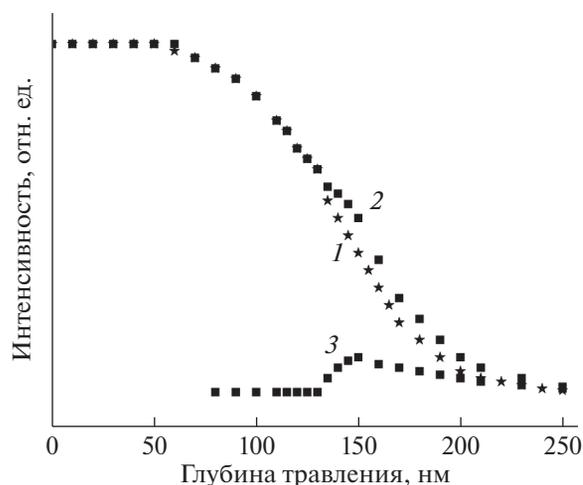


Рис. 1. Экспериментальные распределения ионов алюминия по глубине травления неотожженного (1) и отоженного (2) образцов и по глубине диффузии в циркониевой керамике (3).

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (2)$$

Получен коэффициент диффузии ионов алюминия  $D = 3.0 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Определение коэффициента диффузии алюминия путем аппроксимации экспериментальной кривой 2 (рис. 1) дало значение  $D = 2.0 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. То есть неучет шероховатости поверхности приводит к завышению коэффициента диффузии на порядок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований решены вопросы методического плана, позволяющие компенсировать влияние микрорельефа подложки при построении концентрационных профилей диффузанта в керамике методом ВИМС. Установлено, что точность определения концентрационных профилей методом ВИМС сильно зависит от шероховатости керамической подложки. Для компенсации вклада микрорельефа в измерения достаточно проводить два измерения идентичных по свойствам и состоянию микрорельефа подложек с нанесенной на их поверхность тонкой пленкой диффузанта. Одна из подложек не подвергается дополнительной обработке (базовое измерение), а другая предварительно подвергается диффузионному отжигу (контрольное измерение). Искомый концентрационный профиль диффузанта по глубине керамики определяют вычитанием из контрольного измерения базового. Указанные действия дают возможность увеличить точность измерения диффузионных коэффициентов на порядок и более.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания “Наука” (проект № FSWW-2020-0008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng C., Gao X., Wu L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114(1). P. 011905. <https://doi.org/10.1063/1.5054954>
2. Zhong H., Zhang J., Shen J., Liang G., Zhang S., Xu M., Yu X., Yan S., Remnev G.E., Le X. // Vacuum. 2020. V. 179. 109541. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109541>
3. Konusov F., Pavlov S., Lauk A., Tarbokov V., Karpov S., Karpov V., Gadirov R., Kashkarov E., Remnev G. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 389. 125564. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125564>
4. Gromov V.E., Gorbunov S.V., Ivanov Y.F., Vorobiev S.V., Konovalov S.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. V. 5. № 5. P. 974. <https://doi.org/10.1134/S1027451011100107>
5. Zhang C., Lv P., Xia H., Yang Z., Konovalov S., Chen X., Guan Q. // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
6. Strazdaite S., Navakauskas E., Kirschner J., Sneideris T., Niaura G. // Langmuir. 2020. V. 36. № 17. P. 4766. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03826>
7. Choudhary O.P., Priyanka // Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci. 2017. V. 6. № 5. P. 1877. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.605.207>
8. Grozdanov A., Paunovic P., Nikodinovska V.V., Dimitrov A.T. // Mater. Sci. Eng. 2019. V. 3. № 4. P. 141. <https://doi.org/10.15406/mseij.2019.03.00105>
9. Palve A.M., Garje S.S. // Semicond. Sci. Technol. 2021. V. 36. № 2. P. 025007. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abcdfa>
10. Kurouski D., Dazzi A., Zenobi R., Centrone A. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 11. P. 3315. <https://doi.org/10.1039/c8cs00916c>
11. Gunawardane R.P., Arumainayagam C.R. // Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. / Ed. Vij D. Boston: Springer, 2006. [https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2\\_10](https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2_10)
12. Kambalathmana H., Flatae A.M., Hunold L., Sledz F., Müller J., Hepp M., Schmuki P., Killian M.S., Lagomarsino S., Gelli N., Sciortino S., Giuntini L., Wörner E., Wild C., Butz B., Agio M. // Carbon. 2021. V. 174. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.031>
13. Gyngazov S.A., Surzhikov A.P., Frangul'yan T.S., Chernyavskii A.V. // Russ. Phys. J. 2002. V. 45. № 8. P. 753. <https://doi.org/10.1023/A:1021956128414>
14. Ghyngazov S.A., Chernyavskii A.V., Petrova A.B. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. № 5. P. 812. <https://doi.org/10.1007/s11182-017-1143-2>
15. Бенъе Ф. // Физика электролитов. Ред. Хладик Дж. М.: Мир, 1978. С. 218.
16. Кудрявцев Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 106. <https://doi.org/10.31857/S1028096020010094>
17. Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н. Матюха В.А., Дедов Н.В. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59.

## Influence of Substrate Roughness on the Accuracy of Measurement of Impurity Depth Distribution by Secondary Ion Mass Spectrometry

A. S. Gyngazov<sup>1</sup>, A. P. Surzhikov<sup>2</sup>, and S. A. Ghyngazov<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Joint Stock Company Research, Design and Technological Cable Institute (NIKI), Tomsk, 634003 Russia

<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: ghyngazov@tpu.ru

Knowledge of the distribution of impurity concentration in the near-surface layers of solids is of great importance for technologies for modifying materials by methods of surface treatment. For these purposes, it is promising to use secondary ion mass spectrometry. Due to the fact that the depths of the near-surface layers analyzed by this method do not exceed several microns, the task of reducing the influence of the microroughness of the analyzed surface on the results of measuring the distribution of the impurity concentration over depth becomes urgent. On the example of the system “zirconium ceramics—thin aluminum film”, methodological issues of minimizing the effect of the ceramic surface microrelief on the measurement of the distribution of aluminum impurity ions over the depth of the samples after thermal annealing are solved. It is shown that the measurement accuracy increases by an order of magnitude or more if, in addition to the main measurement of the sample after thermal annealing, the measurement of the base sample, which is identical to the control sample, is carried out before thermal annealing. The desired distribution of impurity ions over the depth of the sample is determined by subtracting the distribution obtained for the base sample from the distribution of the impurity in the control sample.

**Keywords:** secondary ion mass spectrometry, zirconium ceramics, thin metal films, thermal annealing, diffusion.

УДК 544.72.023.26

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПОЛУПОЛЯРНЫХ ПЛЕНОК (103)ZnO НА М-ПЛОСКОСТИ САПФИРА

© 2021 г. А. Э. Муслимов<sup>а, \*</sup>, А. М. Исмаилов<sup>б</sup>, Ю. В. Григорьев<sup>а</sup>, В. М. Каневский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, 119333 Россия

<sup>б</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала, 367000 Россия

\*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 15.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Получены и исследованы с использованием методов микроскопии и дифракции полуполярные пленки (103)ZnO на М-подложках сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности. Пленки наносили методом магнетронного осаждения. Предложен механизм формирования полуполярных пленок (103)ZnO на М-плоскости сапфира с нанорельефом, в основе которого лежит концепция минимизации свободной энергии разрастающихся гетероэпитаксиальных островков ZnO. Предложенная методика формирования полуполярных пленок (103)ZnO со структурой вюрцита может найти широкое применение в нитридных тонкопленочных технологиях.

**Ключевые слова:** оксид цинка, полуполярная ориентация, сапфир, дифракция, микроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110145

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые кристаллы ZnO, AlN, GaN со структурой вюрцита являются одними из основных материалов современной электроники [1, 2]. Эти соединения изоструктурные и имеют близкие параметры элементарной ячейки. Их отличительной особенностью является наличие полярной оси, совпадающей с направлением [001] [3, 4]. В процессе использования в оптоэлектронных устройствах [5] обнаружено, что полярность приводит к значительному снижению их эффективности. Как правило, для уменьшения потерь применяются полуполярные (112), (1 $\bar{1}$ 1) или неполярные (110), (1 $\bar{1}$ 0) пленки со структурой вюрцита [6]. Практика показывает [7], что с высокой воспроизводимостью можно получать пленки неполярных ориентаций на сапфире.

Для получения пленок полуполярных ориентаций типа (112), (1 $\bar{1}$ 1) используется трудоемкая методика предварительного профилирования подложек сапфира [8]. Несмотря на накопленный объем экспериментальных данных [6], практически отсутствует информация о получении и применении полуполярных пленок (103) со структурой вюрцита. Например, в [8] пленки (103)ZnO обладают высокой прозрачностью и уширенной до

3.4 эВ запрещенной зоной, что является очень важным для применения в фотонике, оптоэлектронике. Объяснить появление в пленках кристаллитов с ориентацией [103] довольно сложно, поскольку они, в основном, обнаружены в пленках, выращенных на неориентирующих подложках (стекло, окисленный кремний) [9] при низкотемпературной эпитаксии [10, 11], при значительном влиянии примесей [12] или при спонтанных изменениях механизма роста в растущей пленке [13, 14]. Указанные особенности не позволяют формировать высококачественные пленки, и зачастую вместо ориентированных эпитаксиальных пленок (103) формируется би- или поликристаллическая структура с “паразитной” ориентацией кристаллитов. Таким образом, актуальна проблема формирования качественных полупроводниковых пленок со структурой вюрцита с полуполярной ориентацией (103).

Имеются несколько возможностей улучшения качества пленок, одними из которых являются повышение температуры синтеза и применение ориентирующих подложек. Вместе с тем для коммерческой доступности различных электронных устройств требуется использование высокопроизводимых методов синтеза пленок при сохранении их высокого качества. Одним из таких мето-

дов является магнетронное распыление, которое помимо высокой скорости роста позволяет в широких пределах варьировать температуру синтеза.

Ранние работы авторов были посвящены эпитаксии ZnO на монокристаллических подложках сапфира  $C(001)$  и  $R(1\bar{1}2)$  с различным состоянием поверхности, включая формирование на поверхности упорядоченной террасно-ступенчатой наноструктуры [15–17]. Тем не менее даже при самых различных условиях эксперимента (температура, буферные слои, изотропная и анизотропная поверхность подложек) кристаллитов (103)ZnO на сапфире обнаружено не было. Применение подложек  $A(110)$ -сапфира нецелесообразно, поскольку указанная плоскость традиционно используется для формирования высококачественных пленок ZnO базисной ориентации (001) [18]: соответствие параметров  $4a(\text{ZnO}) = 1.2996$  нм,  $c(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.299$  нм практически идеальное. Что касается применения сапфира  $M(100)$  в эпитаксии ZnO, то для наиболее в ориентации (100)ZnO имеются значительные несоответствия параметров решетки: 75% вдоль направления [110] ZnO и 9.5% вдоль [001] ZnO [19]. По этой причине используют либо послойный механизм осаждения [20], либо буферные слои [19]. В [19] отмечено, что при отсутствии буферного слоя в растущей пленке ZnO помимо основной ориентации [100] наблюдаются кристаллиты “паразитных” ориентаций, в числе которых [103]-кристаллиты. Представляется, что применение модифицированных  $M$ -подложек сапфира позволит формировать высококачественные пленки (103)ZnO при высокой скорости роста. Под модифицированием понимаем структурно-обусловленную перестройку поверхности сапфира с образованием террасно-ступенчатого нанорельефа [21]. Ступени являются эффективными центрами стока диффундирующих по поверхности горячей подложки адатомов, способствующими к зародышеобразованию на раннем этапе.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей начальных стадий зародышеобразования и роста пленок ZnO на поверхности  $M$ -сапфира с различным состоянием поверхности с использованием комплекса методов микроскопии и дифракции.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

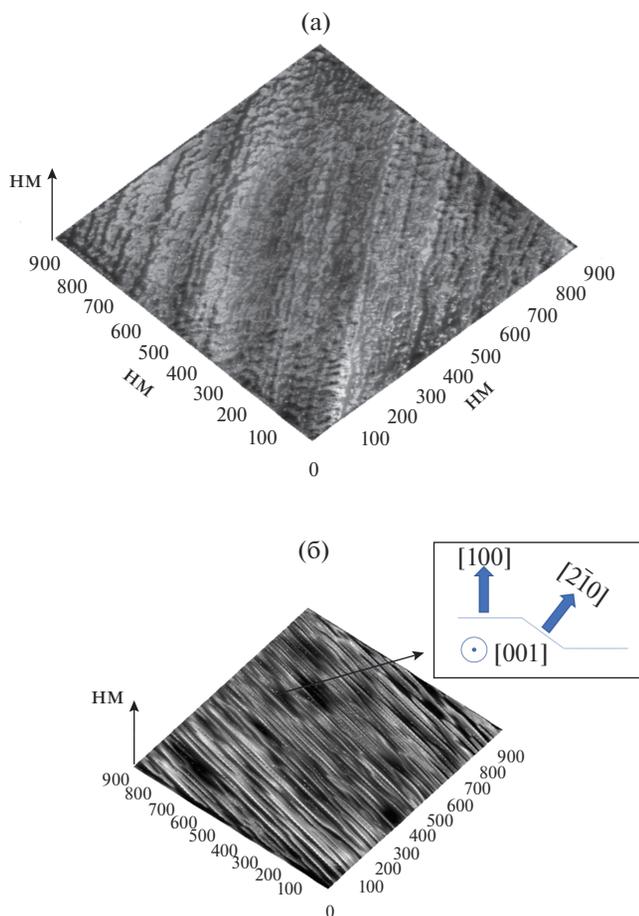
В качестве подложек брали сапфировые пластины диаметром 50.8 мм и толщиной 0.43 мм, разориентированные относительно  $M$ -плоскости и обработанные химико-механическим способом. Далее пластину отжигали при температуре 1100°C в атмосферных условиях с целью перестройки по-

верхности с образованием террасно-ступенчатой наноструктуры. Далее на поверхность  $M$ -сапфира наносили пленки ZnO с использованием автоматизированного магнетронного комплекса “ВАТТ АМК-МИ” (ООО “ФерриВатт”, Казань). Перед каждым распылением вакуумную камеру откачивали до остаточного давления  $\sim 9 \times 10^{-5}$  Па. Нагрев подложки до 650°C осуществляли с помощью резистивного нагревателя (нихрома). Были получены образцы пленок ZnO со следующими толщинами: тип I – 50 нм, тип II – 1.1 мкм. Исследования методом зондовой микроскопии проводили в атомно-силовом микроскопе (АСМ) NtegraAura (НТ-МДТ). Применяли полуконтактные режимы топографии и рассогласования. Детали кристаллического строения образцов изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения с использованием микроскопов Titan 80-300 и Osiris (FEI, USA) при ускоряющем напряжении 300 и 200 кВ соответственно. Структуру и ориентацию пленок исследовали методом дифракции быстрых электронов и рентгеновской дифракции. Исследования методом дифракции быстрых электронов проводили в геометрии на отражение (электронограф ЭМР 100,  $U = 70$  кВ). Дифрактограммы снимали на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга–Брентано.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

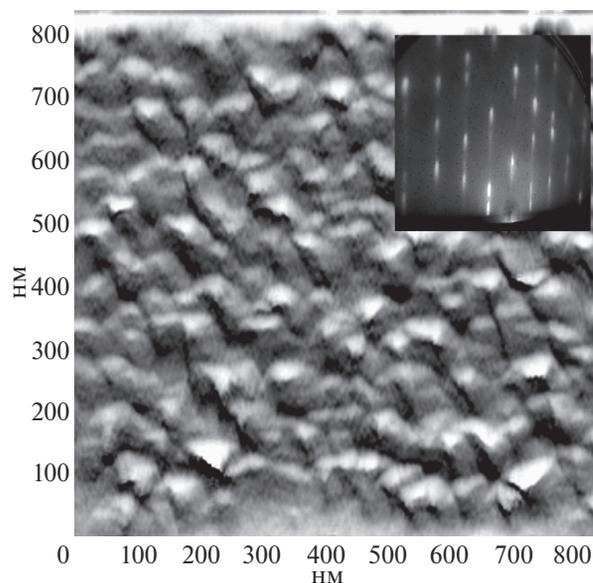
Рельеф поверхности подложек сапфира после полировки обычно изотропный, однако при прецизионной обработке, когда среднеквадратичная шероховатость уменьшается до нескольких ангстрем, может формироваться рельеф поверхности с явными признаками анизотропии (рис. 1а). Данный эффект является структурно-обусловленным, а наблюдаемый на рис. 1а этап характеризуется как первичное зарождение террасно-ступенчатой наноструктуры. В процессе высокотемпературной обработки в атмосферных условиях ступени ограняются с образованием атомно-гладких террас (рис. 1б). Заметим, что террасно-ступенчатая наноструктура поверхности  $M$ -сапфира после термообработки отличается значительной неоднородностью ступеней, что не наблюдалось ранее для других ориентаций.

На рис. 2 представлено АСМ-изображение поверхности пленок ZnO толщиной порядка 50 нм (тип I) после нанесения на подложки  $M$ -сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой. Для обнаружения мелких деталей рельефа, которые важны при исследовании ранних стадий зароды-



**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности *M*-сапфира: а – после химико-механической; б – после термообработки при температуре 1100°C. На вставке – профиль-схема отдельной ступени.

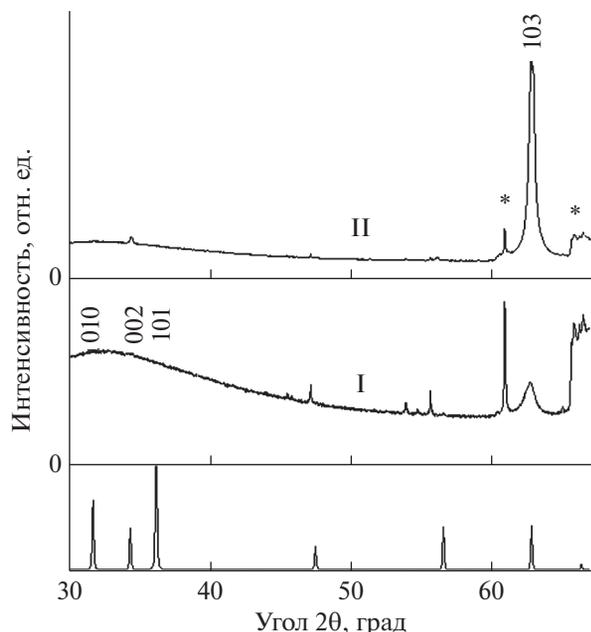
шеобразования, использовался полуконтактный режим рассогласования. Этот режим позволял на фоне макрорельефа отображать с большим контрастом резкие изменения, связанные с прохождением зонда по поверхности отдельных частиц ZnO. Можно заметить, что на поверхности *M*-сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой формируется сплошной слой частиц ZnO с явными признаками огранки (рис. 2). Частицы ориентированы относительно поверхности подложки и относительно друг друга. Данные дифракции быстрых электронов (рис. 2) и рентгеновской дифракции (рис. 3) подтверждают кристалличность осадка ZnO. Вытянутые в направлении нормали к плоскости подложки рефлексы на картине дифракции быстрых электронов (рис. 2) свидетельствуют о сравнительной гладкости пленки ZnO на ранних этапах роста. По данным рентгеновской дифракции в пленке ZnO (рис. 3, тип I) преобла-



**Рис. 2.** АСМ-изображение (режим рассогласования) пленки ZnO (тип I, толщина 50 нм) на поверхности *M*-сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой. На вставке – картина дифракции быстрых электронов для пленки ZnO (тип I).

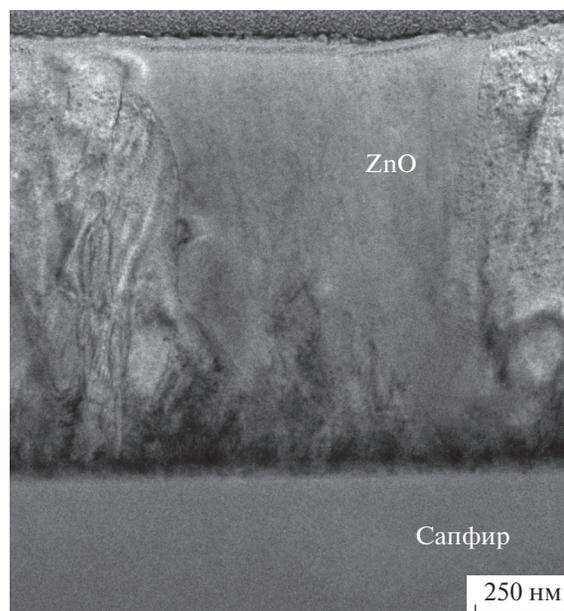
дают кристаллиты с ориентацией [103]. Уширенная полоса в области малых углов свидетельствует также о слабо сформированных кристаллитах ZnO “паразитных” ориентаций [010], [002], [101]. При увеличении толщины до 1.1 мкм (рис. 4) формируется сплошная эпитаксиальная пленка с осью [103] ZnO, ориентированной нормально к подложке (рис. 3, тип II). По данным дифракции быстрых электронов (рис. 5) пленка ориентирована и в азимутальной плоскости. Снижение интенсивности широкой полосы в области малых углов (рис. 3, тип II) свидетельствует о значительном подавлении роста [010], [002], [101]-кристаллитов ZnO за счет разрастания [103]-кристаллитов ZnO. Обращает на себя внимание периодическая наноструктура поверхности (рис. 5), усредненный период которой многократно превышает период террасно-ступенчатой наноструктуры поверхности подложки *M*-сапфира. Здесь, видимо, имеет место существенное снижение корреляции рельефа в системе пленка–подложка с увеличением толщины пленки и разрастанием кристаллитов.

Рост пленки в соответствии с классической моделью начинается с этапа зародышеобразования. Преимущественно центрами зародышеобразования являются заряженные точечные и линейные дефекты на поверхности подложки. Ребра ступеней относятся к таким дефектам и служат эффективным стоком для диффундирующих по



**Рис. 3.** Данные рентгеновской дифракции для пленок ZnO типа I (толщина 50 нм) и типа II (толщина 1.1 мкм) на поверхности *M*-сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой. База данных ICSD(PDF-2). Звездочкой обозначены рефлексы подложки.

поверхности адатомов. Движущей силой этого процесса может быть электромиграция [22]. Если адатом имеет эффективный заряд  $q_{\text{eff}}$ , выраженный в единицах заряда электрона, а локализованный на ступени заряд создает электрическое поле  $E$ , то на адатом будет воздействовать сила электромиграции  $F = q_{\text{eff}}eE$ , где  $e$  – заряд электрона. В результате формируются первичные зародыши, которые в дальнейшем будут разрастаться в крупные островки с различной ориентацией. Наиболее интенсивно будут разрастаться островки с наименьшей полной свободной энергией на единицу объема трехмерного гетероэпитаксиального островка [23]. Основной вклад в полную свободную энергию островка на начальном этапе дает энергия напряженной границы раздела. В соответствии с кристаллической структурой сапфира при данной разориентации ступени на *M*-плоскости ограничиваются плоскостями семейств  $\{100\}$  и  $\{2\bar{1}0\}$  (рис. 1б). В процессе осаждения ZnO, как было отмечено выше, при условии  $A(2\bar{1}0)\text{ZnO}||C(001)\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствие параметров в системе “растущий слой–подложка” близко к идеальному. Среди различно ориентированных островков ZnO наименьшей полной свободной энергией будут обладать именно островки с ориентацией (001). Более детально была исследована граница раздела образ-

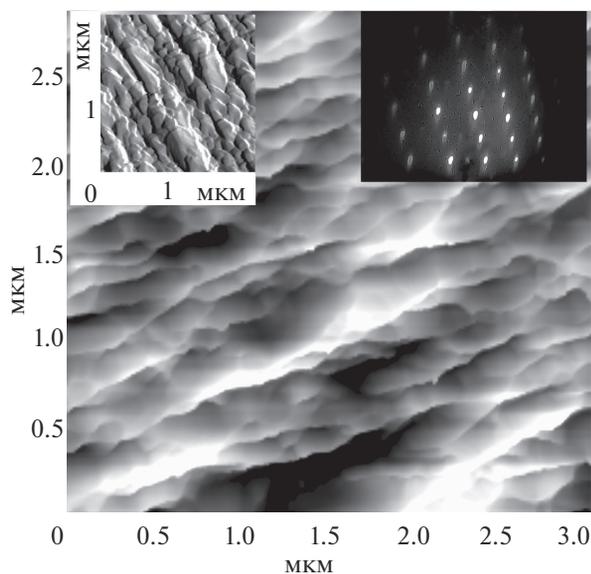


**Рис. 4.** РЭМ-изображение поперечного среза пленки ZnO (тип II) на поверхности *M*-сапфира.

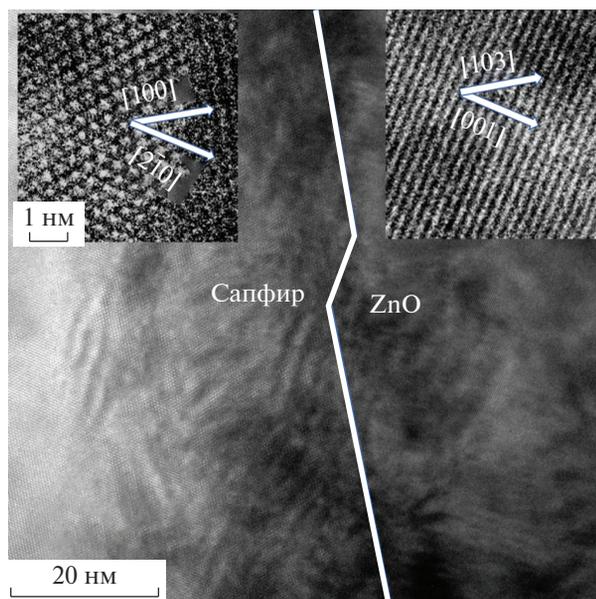
ца типа II (рис. 6) с использованием высокоразрешающих методов микроскопии. Из полученных данных следует, что оптимальными центрами гетероэпитаксиального разрастания первичных островков ZnO могут быть торцы ступеней на поверхности *M*-сапфира, образованные семейством плоскостей  $\{2\bar{1}0\}$ . Известно, что *M*-плоскость в сапфире отклонена на  $30^\circ$  от *A*-плоскости. Это проявляется в процессах роста ZnO на поверхности *M*-сапфира [24]: наблюдались отклоненные на  $30^\circ$  от нормали к поверхности *M*-сапфира висеры  $[001]\text{ZnO}$ . С другой стороны, угол между плоскостями (001) и (103) в ZnO порядка  $30^\circ$ , и для образца типа II имеет место следующее соотношение (рис. 6):  $[100]\text{Al}_2\text{O}_3||[103]\text{ZnO}$ . По всей видимости, с высокой неоднородностью упорядоченной наноструктуры поверхности *M*-сапфира связано значительное уширение пика 103 ZnO (рис. 3, тип II).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена методика формирования полуполярных пленок (103)ZnO на *M*-подложках сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности. С использованием методов микроскопии и дифракции показано, что на начальных стадиях роста имеют место кристаллиты “паразитных” ориентаций, которые по мере увеличения толщины пленки ZnO подавляются кристаллитами основной ориентации. Предложен механизм зарож-



**Рис. 5.** АСМ-изображение (режим топографии) поверхности пленки ZnO (тип II) на *M*-сапфире. На вставках: АСМ-изображение (режим рассогласования) поверхности пленки, картина дифракции быстрых электронов.



**Рис. 6.** ПЭМ-изображение поперечного среза пленки ZnO (тип II) на *M*-сапфире. Линией обозначена граница раздела. На вставках – участки пленки ZnO и *M*-сапфира с атомарным разрешением.

дения и дальнейшего разрастания первичных гетероэпитаксиальных островков (103)ZnO на *M*-плоскости сапфира, основанный на концепции минимизации свободной энергии. Продемонстрированная в работе методика формирования полупо-

лярной пленки (103)ZnO может найти применение в нитридных тонкопленочных технологиях.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui J., Sun A., Reshichkov M., Yun F., Baski A., Morkoc H. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. V. 5. P. 7.
2. Hsu Y.P., Chang S.J., Su Y.K., Sheu J.K., Lee C.T., Wen T.C., Wu L.W., Kuo C.H., Chang C.S., Shei S.C. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 261. P. 466.
3. Akiyama M. // Thin Solid Films. 1999. V. 350. № 1. P. 85.
4. Smith A.R., Feenstra R.M., Greve D.W., Shin M.-S., Skowronski M., Neugebauer J., Northrup J.E. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72(17). P. 2114.
5. Bernardini F., Fiorentini V. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 9427.
6. Zúñiga-Pérez J., Consonni V., Lympirakis L., Kong X., Trampert A., Fernández-Garrido S., Brandt O., Renevier H., Keller S., Hestroffer K. // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3(4). P. 041303.
7. Xie J.Q., Dong J.W., Osinsky A., Chow P.P., Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J., Dong X.Y., Adelman C., Palmstrom C.J. // MRS Proc. Library. 2005. V. 891. P. 1001.
8. Scholz F. // Semicond. Sci. Technol. 2012. V. 27. P. 024002.
9. Taabouche A., Bouabellou A., Kermiche F., Hanini F., Menakh F., Bouachiba S., Amara S. // Adva. Mater. Phys. Chem. 2013. V. 03(04). P. 209.
10. Balakrishnan G., Sinha V., Peethala Y.P., Kumar M., Nimal R., Hussain J., Bato K., Emad H. // Mater. Sci.-Poland. 2020. V. 38. P. 17.
11. Kizir S., Haider A., Biyikli N. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2016. V. 34(4). P. 041511.
12. Lan W., Liu X.Q., Huang C.M., Tang G.M., Yang Y., Wang Y.Y. // Acta Phys. Sin.-Ch. Ed. 2006. V. 55. P. 748.
13. Wang Y., Li X., Jiang G., Liu W., Zhu Ch. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2013. V. 24(10). P. 3764.
14. Cosme I., Vázquez-y-Parraguirre S., Malik O., Mansurova S., Carlos N., Tavira-Fuentes A., Ramirez G., Kudriavtsev A. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 372. P. 442.
15. Muslimov A.E., Ismailov A.M., Babaev V.A., Kanevsky V.M. // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. P. 806.
16. Vlasov V.P., Butashin A.V., Kanevskii V.M., Muslimov A.E., Lee L.E., Rakova E.V., Babaev V.A., Ismailov A.M. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 422.
17. Butashin A.V., Kanevskii V.M., Muslimov A.E., Rakova E.V., Mikhailov V.I., Babaev V.A., Ismailov A.M., Rabadonov M.Kh. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 418.

18. Xie Y., Madel M., Zoberbier T., Reiser A., Jie W., Neuschl B., Biskupek J., Kaiser U., Feneberg M., Thonke K. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100(18). P. 182101.
19. Lin B.H., Liu W.-R., Lin C.Y., Hsu S.T., Yang S., Kuo C.C., Hsu C.H., Hsieh W.F., Chien F.S.S., Chang C.S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4(10). P. 5333.
20. Chen C., Wang T., Wu H., Zheng H., Wang J., Xu Y., Liu Ch. // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 100.
21. Muslimov A.E., Asadchikov V.E., Butashin A.V., Vlasov V.P., Deryabin A.N., Roshchin B.S., Sul'yanov S.N., Kanevsky V.M. // *Crystallogr. Rep.* 2016. V. 61. P. 730.
22. Stoyanov S. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 29. P. L659.
23. Shchukin V.A., Bimberg D. // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. P. 1125.
24. Ng H.T., Chen B., Li J., Han J., Meyyappan M., Wu J., Li S.X., Haller E.E. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82(13). P. 2023.

## Epitaxial Growth of Semipolar (103)ZnO Films on the *M*-Plane of Sapphire

A. E. Muslimov<sup>1,\*</sup>, A. M. Ismailov<sup>2</sup>, Yu. V. Grigoriev<sup>1</sup>, and V. M. Kanevsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

<sup>2</sup>*Dagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia*

\**e-mail: amuslimov@mail.ru*

Semipolar (103)ZnO films on *M*-substrates of sapphire with a terrace-step nanostructure of the surface were obtained and investigated using microscopy and diffraction methods. The productive method of magnetron deposition was used. A mechanism was proposed for the formation of a semi-polar (103)ZnO film on the *M*-plane of sapphire, based on the principle of minimizing the free energy of expanding heteroepitaxial ZnO islands. The proposed technique for the formation of semipolar (103)ZnO films with a wurtzite structure can find wide application in nitride thin-film technologies.

**Keywords:** zinc oxide, semipolar orientation, sapphire, diffraction, microscopy.

УДК 544.72.023.26

## ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ ПОЛИАНИЛИНА В ВАКУУМЕ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ И САПФИРА

© 2021 г. В. П. Власов<sup>а</sup>, А. Э. Муслимов<sup>а, \*</sup>, В. М. Каневский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, 119333 Россия

\*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Впервые проведены исследования эволюции морфологии частиц полианилина (ПАНИ) на поверхности кремния (111) и сапфира (0001) в сверхвысоком вакууме. Методами микроскопии установлено, что выдерживание в сверхвысоком вакууме приводит к расплыванию частиц при одновременном ориентировании их относительно поверхности подложки. Показана возможность получения ориентированных пленок путем выдерживания частиц ПАНИ в вакууме.

**Ключевые слова:** полианилин, вакуум, сапфир, кремний микроскопия, ориентация.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110236

### ВВЕДЕНИЕ

Среди ряда проводящих полимеров, открытых к настоящему времени, наиболее распространен и изучен полианилин (ПАНИ). Благодаря уникальному комплексу свойств, высокой стабильности и термической стойкости ПАНИ стал применяться на практике [1–7]. Спектр имеющихся и потенциально возможных применений ПАНИ очень широк. На основе ПАНИ изготавливают полимерные литиевые аккумуляторы и конденсаторы большой емкости нового поколения. ПАНИ применяют при разработке устройств энергетики – топливных элементов. Этот полимер используют в качестве эффективного антикоррозионного покрытия для защиты черных и цветных металлов. Чрезвычайно перспективны направления использования ПАНИ во многих областях техники, электроники, биомедицины [8, 9].

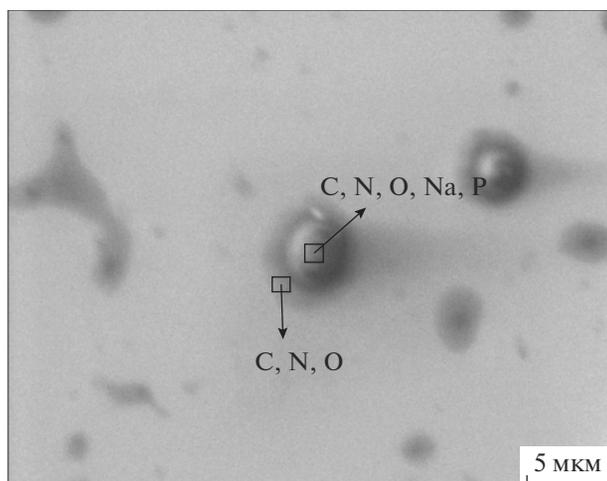
Практическое применение ПАНИ сдерживают серьезные проблемы [10, 11]. Во-первых, это получение полимера с воспроизводимыми свойствами. Известны различные способы получения ПАНИ, результатом которых является продукт с различающимися свойствами. Другая проблема связана с тем, что получаемый полимер ПАНИ представляет собой мелкодисперсный порошок, который не плавится, не растворяется в жидкостях и не обладает адгезией к другим материалам. Поэтому он применяется в составе композиционных материалов, когда другие компоненты композиции выполняют функции носителя и, кроме того, дополняют электропроводящие свойства. В данном случае методы совмещения компонентов

из расплава и раствора не применимы, что не позволяет получать сплошные пленочные наноструктуры на поверхностях диэлектрических и полупроводниковых материалов. Правда, есть особый вид синтеза, так называемый метод полимеризации *in situ*, когда на одной стадии совмещается и синтез ПАНИ, и композиционного материала. В этом случае ПАНИ покрывает слой носитель либо диспергирован в объеме другого компонента [12].

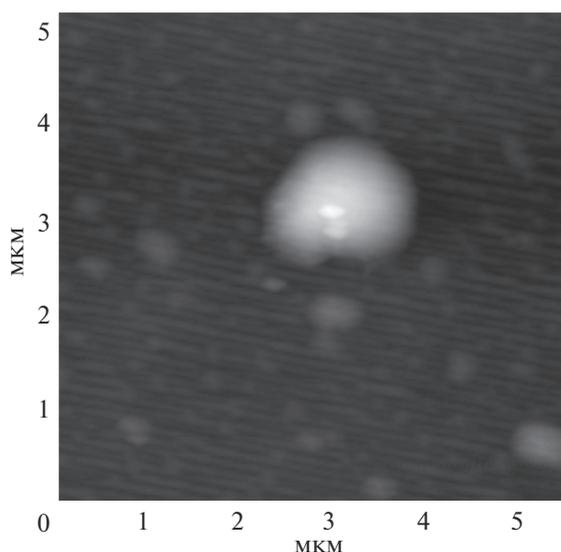
В настоящей работе приводятся результаты исследований возможности ориентированного срастания частиц ПАНИ в вакууме на поверхностях кристаллов кремния и сапфира. Кремний и сапфир являются основными материалами современной электроники. Ранее [13] было показано, что упорядоченный рельеф поверхности сапфировых пластин способствует ориентированному осаждению.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ПАНИ синтезировали в мягких условиях путем ферментативной окислительной полимеризации анилина с применением Na-фосфатно-цитратного буферного раствора и участием лакказы. Окислителем в этой реакции является кислород воздуха. Для увеличения скорости полимеризации мономера и получения продукта с новыми свойствами был использован димер анилина в качестве незначительной добавки к реакционной смеси. Полученный порошок ПАНИ смешивали с изопропиловым спиртом при соотношении

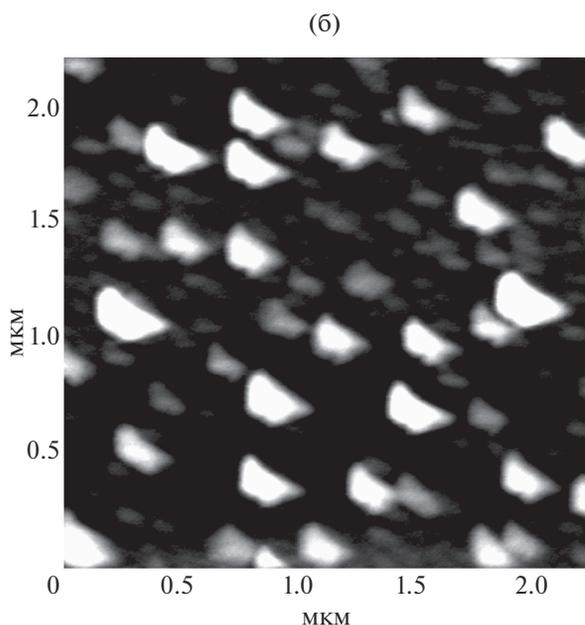
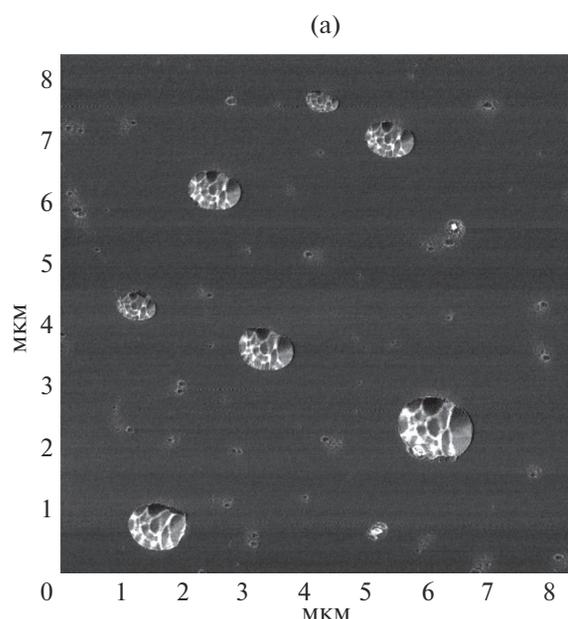


**Рис. 1.** РЭМ-изображение частиц ПАНИ на поверхности кремния после выдерживания в атмосферных условиях.



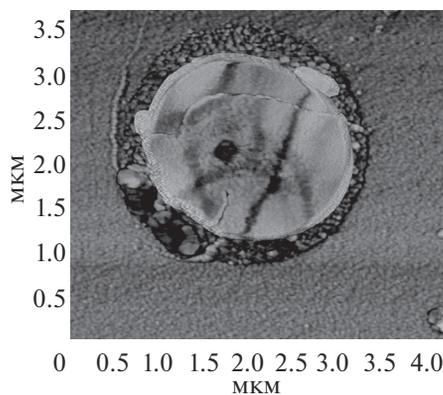
**Рис. 2.** АСМ-изображение частицы ПАНИ на поверхности сапфира при выдерживании в атмосферных условиях.

объемов 1 : 100. Полученную смесь выстаивали в течение ~4 ч, после чего из верхней части смеси забирали каплю, которую переносили на подложку. Это было необходимо для того, чтобы на подложку переносилась самая мелкая фракция частиц полианилина. После высушивания в термостате на подложке формировался островок ПАНИ диаметром 1–2 мкм. Далее образец помещали на объектный столик атомно-силового микроскопа измерительной камеры “Нанофаб-100” (НТ МДТ) в вакууме  $\sim 10^{-7}$  Па. Вакуум в камере измеряли



**Рис. 3.** АСМ-изображения частиц ПАНИ на кремнии (а) и сапфире (б) через сутки выдерживания в вакууме. Используются режим фазового контраста и режим топографии соответственно.

ионизационным датчиком Байарда–Альперта. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) была проведена в режимах контактной и полуконтактной топографии, фазового контраста, зонда Кельвина. В качестве подложек были использованы монокристаллы кремния (111) после полировки с аморфным окисленным слоем на поверхности, а также сапфира (0001) с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности [13]. Электронно-микроскопические исследования частиц проводили в растровом электронном микроскопе (РЭМ)



**Рис. 4.** АСМ-изображение (режим фазового контраста) частицы ПАНИ на кремнии после выдерживания в вакууме в течение 10 суток.

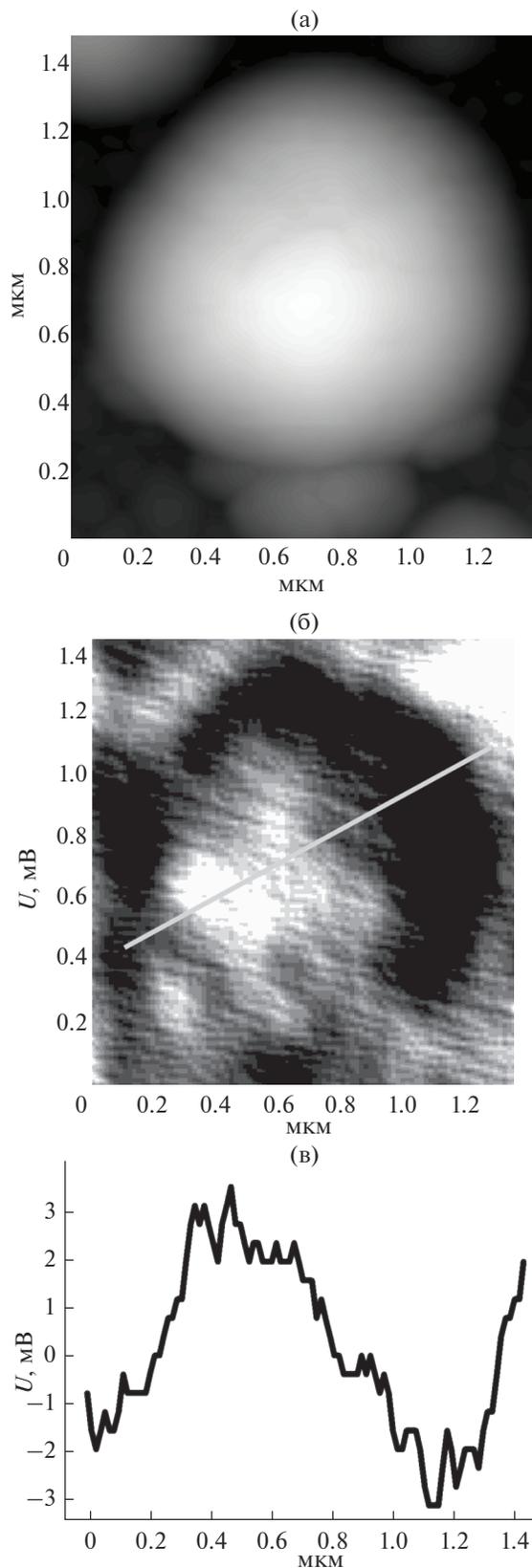
Quanta 3D (FEI), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

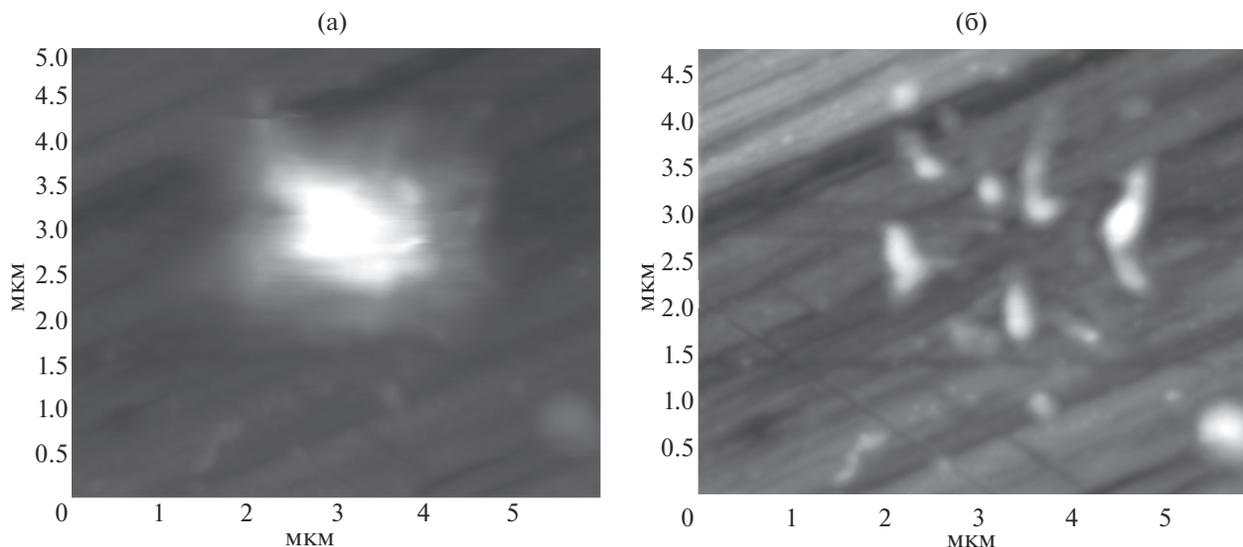
На рис. 1 приведено РЭМ-изображение частиц ПАНИ на поверхности (111) кремния после выдерживания на воздухе в течение суток при комнатной температуре. Частицы размерами до нескольких микрометров имели центральный сферический остов и ореол. Применяемый электронный микроскоп кроме определения линейных размеров частиц позволял проводить рентгеновский микроанализ (рис. 1). Как можно видеть из приведенного спектра, частицы ПАНИ состоят из основных элементов – С, N, O, а также содержат Na, P, привнесенные из Na-фосфатно-цитратного буферного раствора. Ореол вокруг центрального остова состоит только из элементов С, N и O. В составе мелких и “плоских” частиц (рис. 1) также присутствовали С, N и O. Натрий и фосфор обнаружены в области сфероподобного остова. По данным РЭМ соотношение С : (O,N) при переходе от области ореола к центральному остову уменьшается примерно в шесть раз. Наблюдаемое увеличение концентрации кислорода можно связать с окислением присутствующих в остове натрия и фосфора. Увеличение концентрации азота пока объяснить не удается.

Для возможного обнаружения упорядочения частиц ПАНИ были использованы подложки сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности. Однако в атмосферных условиях на поверхности сапфира формировалась островковая структура ПАНИ без признаков ориентации (рис. 2). По всей видимости, для реализации графоэпитаксиального осаждения [14] размер частиц ПАНИ слишком большой.

Наиболее интересные результаты были получены при выдерживании образцов в вакууме. Частицы ПАНИ осаждались на кремниевую и сап-



**Рис. 5.** Частица ПАНИ на кремнии в вакууме: а – топография; б – карта распределения потенциала (метод зонда Кельвина); в – распределение потенциала вдоль сечения (светлая линия на рис. 5б).



**Рис. 6.** АСМ-изображения частицы ПАНИ на кремнии в атмосферных условиях, последовательное сканирование в режимах: а – полуконтактном; б – контактном.

фировую подложки, которые погружали в вакуумную камеру. Исследования методами АСМ проводили по истечении одних суток. Наблюдались радикальные изменения топографии: формы отдельных частиц ПАНИ и их размещение. Обнаружено ориентированное расположение частиц ПАНИ как на поверхностях (111) кремния, так и на поверхности (0001) сапфира (рис. 3а, 3б). Частицы ПАНИ на кремнии имели форму, близкую к сферической, поэтому для обнаружения эффекта упорядочения использовался режим фазового контраста (рис. 3а). Этот режим позволял визуализировать отдельные компоненты частицы ПАНИ с различными механическими свойствами. На приведенном рисунке видно, что пространственное расположение отдельных компонент повторяется в случае крупных частиц ПАНИ. Частицы ПАНИ на сапфире (0001) имели вытянутую форму. Вероятно, они вытянуты вдоль одного из основных направлений в плоскости (0001) сапфира. По истечении нескольких суток наблюдалась тенденция к их округлению, однако при включении измерительной лампы за 25 мин они снова приобрели вытянутую форму.

Удивление вызывает ориентированное расположение частиц на поверхности кремния, поскольку слой оксида на поверхности может превышать 1.5 нм. Здесь можно сослаться на работы по дальнедействующему механизму ориентированного роста [15]. Отсутствие слоя оксида на поверхности сапфира приводит к более сильному взаимодействию частиц с подложкой, и склонности к агрегации в данном случае не наблюдалось, тогда как на поверхности кремния имеет место уплощение частиц и их агрегация.

Также был обнаружен эффект трансформации, в основном крупных частиц ПАНИ на крем-

нии, по истечении 10 суток (рис. 4). Морфология частиц в этом случае была аналогична морфологии частиц ПАНИ (рис. 1) после выдерживания в атмосферных условиях. Заметна сфероподобная центральная область и ореол. По всей видимости, наблюдаются аналогичные эффекты, с той лишь разницей, что в вакууме окисление идет очень медленно.

Для более детального исследования ориентационных эффектов был применен метод зонда Кельвина и получена картина распределения контактной разности потенциала электрического поля (рис. 5). Можно видеть, что разность потенциалов вдоль отдельно взятой частицы ПАНИ размером до 1 мкм достигает 5–6 мВ. Следовательно, смещение заряда вдоль одной частицы приводит к ее поляризации, что определяет ориентацию относительно поверхности. Наблюдалось округление частиц ПАНИ при включении ионизационной (измерительной) лампы. Округление частиц при включении лампы можно объяснить снятием заряда образующимися ионами остаточной атмосферы в вакуумной камере.

Кроме того, разность потенциалов в случае более крупных частиц может быть еще больше, что, вероятно, является причиной их трансформации. Нельзя исключить и действие поля напряжения кристаллической решетки подложки. Частицы ПАНИ, которые легко сканировать в полуконтактном режиме, при воздействии зонда в контактном режиме (сила прижатия зонда 50 нН) разрушались (рис. 6). Это говорит в пользу того, что частицы ПАНИ представляют собой агрегат олигомеров, где нет сильных химических связей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что обычные методы получения тонких ориентированных пленок ПАНИ невозможны, поскольку частицы ПАНИ не плавятся и не растворяются ни в каких средах. В результате работы впервые продемонстрирована возможность получения ориентированных пленок диаметром до 2 мм на кристаллических подложках путем нанесения на их поверхность частиц ПАНИ достаточной плотности и выдерживания в сверхвысоком вакууме. Частицы расплываются и ориентируются относительно структуры поверхности подложки. Микроанализ показывает, что в частицах ПАНИ, полученных с использованием фосфатного буфера, может присутствовать натрий и фосфор, которые радикально влияют на их морфологию. Полученные результаты при дальнейшем развитии технологии масштабирования и повышении сплошности осаждаемой пленки ПАНИ могут иметь важное практическое значение при получении сплошных электропроводящих полимерных покрытий.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacDiarmid A.G.* // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2001. V. 40. P. 2581.
2. *Bhara S.* // *Progress in Polymer Sci.* 2009. V. 34. P. 783.
3. *Блайкт, Э.Р. Блур Д.* Электрические свойства полимеров. Физматлит, 2008. 375 с.
4. *Kotz R., Carlen M.* // *Electrochem. Acta.* 2000. V. 45. P. 2483.
5. *Пинус И.Ю., Ярославцев А.Б., Насыбулин Э.Н., Сергеев В.Г., Кабанов В.А.* // *Журн. неорганической химии.* 2006. Т. 51. С. 1035.
6. *Боченков В.Е., Сергеев В.Г.* // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 11. С. 1084.
7. *Ванников А.В.* // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
8. *Otero T.F., Martinez J.G.* // *Electrochem. Acta.* 2012. V. 24. P. 112.
9. *Aleshin A.N.* // *Adv. Matter.* 2006. V. 18. № 1. P. 17.
10. *Sapurina I., Osadchev I.Y., Volchek B.Z., Trchová M., Riede A., Stejskal J.* // *Synth. Met.* 2002. V. 129. P. 29.
11. *Blinova N.V., Stejskal J., Trchová M., Sapurina I., Ćirić-Marjanović G.* // *Polymer Intern.* 2009. V. 50. P. 50.
12. *Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А.* // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 5. С. 653.
13. *Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Бутахин А.В., Власов В.П., Дерябин А.Н., Роцин Б.С., Сульянов С.Н., Каневский В.М.* // *Кристаллография.* 2016. Т. 61. № 5. С. 709.
14. *Miyazawa S., Mukaida M.* // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 35. № 9B. P. L1177.
15. *Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др.* Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. 111 с.

## Behavior of Polyaniline Particles in Vacuum on Silicon and Sapphire Single Crystal Substrate

V. P. Vlasov<sup>1</sup>, A. E. Muslimov<sup>1,\*</sup>, and V. M. Kanevsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

\**e-mail: amuslimov@mail.ru*

For the first time, studies of the evolution of the morphology of polyaniline (PANI) particles on the surface of silicon (111) and sapphire (0001) in an ultra-high vacuum have been conducted. It has been established by microscopy methods that exposure to ultra-high vacuum leads to melting of particles with their simultaneous orientation relative to the substrate surface. The possibility of obtaining continuous oriented films by holding PANI particles in vacuum is shown.

**Keywords:** polyaniline, vacuum, sapphire, silicon microscopy, orientation.

УДК 538.911

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ПОСТСИНАПТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ЕЕ СОСТАВА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2021 г. В. И. Тимофеев<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, 119333 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: tostars@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 07.03.2021 г.

Методом молекулярного моделирования построены четыре модели постсинаптической мембраны с различным содержанием холестерина. Исследована молекулярная динамика построенных моделей. Прослежена зависимость подвижности атомов липидов от изменения концентрации холестерина. Показано, что увеличение концентрации холестерина приводит к увеличению вязкости липидного бислоя. Проведено сравнение с опубликованными экспериментальными данными и показано, что полученные результаты соответствуют им. Таким образом, полученные модели могут быть использованы для изучения структурных основ влияния липидного состава постсинаптической мембраны на работу постсинаптических рецепторов.

**Ключевые слова:** постсинаптическая мембрана, молекулярная динамика, вязкость, липидный бислой, холестерин.

**DOI:** 10.31857/S1028096021110200

### ВВЕДЕНИЕ

Передача сигналов между нейронами центральной нервной системы осуществляется путем активации рецепторов постсинаптических мембран молекулами различных медиаторов [1]. Основными рецепторами такой мембраны являются глутаматные AMPA- и NMDA-рецепторы, никотиновые и мускариновые рецепторы ацетилхолина, катехоламиновые рецепторы, серотониновые и дофаминовые рецепторы, рецепторы  $\gamma$ -аминомасляной кислоты. Известно, что на функцию белков-рецепторов существенным образом влияет вязкость постсинаптической мембраны [2]. Постсинаптическая мембрана состоит главным образом из липидов и белков. Липидная составляющая мембраны представлена прежде всего фосфатидилэтанололамином, фосфатидилхолином, фосфатидилсерином и фосфатидилинозитолом в определенной концентрации [3]. Также существенную роль в функционировании постсинаптической мембраны играет холестерин, от которого главным образом зависит ее вязкость [4]. Известно, что ряд патологий и синдромов, связанных с нарушением функции рецепторов постсинаптической мембраны, связан с изменением вязкости самой мембраны. В качестве примеров можно

привести возрастное снижение когнитивных способностей [5], болезнь Паркинсона [6], разного рода нарушения сна [7]. Изучению причин изменения вязкости постсинаптической мембраны посвящен ряд работ [2, 8, 9], однако на структурном уровне данное явление не было хорошо изучено. Настоящая работа посвящена получению моделей постсинаптической мембраны с различным содержанием холестерина (18, 20, 22 и 24%) и исследованию динамики полученных моделей. В работе прослежено влияние изменения концентрации холестерина на подвижность атомов липидов, составляющих мембрану, и показано, что увеличение концентрации холестерина приводит к уменьшению подвижности атомов липидов и, следовательно, к увеличению вязкости липидного бислоя. Полученная модель может быть использована для изучения структурных основ влияния липидного состава постсинаптической мембраны на работу постсинаптических рецепторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Начальные модели постсинаптической мембраны, содержащие 100 молекул с каждой из сторон липидного бислоя, построены с использованием

**Таблица 1.** Состав моделируемых систем (количество липидов в моделируемых системах)

Липид	Система 1	Система 2	Система 3	Система 4
Фосфатидилэтаноламин	60	58	56	56
Фосфатидилхолин	68	66	66	64
Фосфатидилсерин	28	28	26	24
Фосфатидилинозитол	8	8	8	8
Холестерин	36	40	44	48

интернет-сервиса CHARMM-GUI [21]. Согласно [3] основными составляющими постсинаптической мембраны являются фосфатидилэтаноламин (30%), фосфатидилхолин (34%), фосфатидилсерин (14%) и фосфатидилинозитол (4%) и холестерин (18%). Были построены четыре модели мембраны с увеличенным содержанием холестерина. Состав моделей приведен в табл. 1. Кроме того, каждая из моделей была помещена в водный раствор (20 Å с каждой стороны бислоя), а также к системе было добавлено 0.15 М KCl. Моделирование методом молекулярной динамики проводилось с использованием программного пакета AMBER [10] с CUDA-версией pmemd [11]. В процессе моделирования использовали силовое поле CHARMM36 [12]. В качестве модели воды брали модель TIP3P. Для релаксации структуры и во избежание стерических препятствий при дальнейшей симуляции была проведена минимизация энергии системы. Затем система была уравновешена в шесть стадий по 125–500 пс каждая при температуре 310 К и давлении 1 атм в ансамблях *NVT* и *NPT* с ограничениями на подвижность атомов. Температуру и давление в системе контролировали с помощью термостата Ланжевена [13] и полуизотропного баростата Монте-Карло [14] с двумя поверхностями. В результате было промоделировано 100 нс с шагом 2 фс для каждой из четырех систем. Для

получения достаточных статистических данных каждый расчет был повторен три раза.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В результате работы построены четыре модели бислоя, сходного по липидному составу с постсинаптической мембраной. Модели отличаются различным содержанием холестерина, которое составляет 18, 20, 22 и 24%. Для того чтобы оценить влияние изменения концентрации холестерина на вязкость липидного бислоя, были рассчитаны среднеквадратичные флуктуации атомов липидов, которые удобно использовать для оценки их подвижности при разной концентрации холестерина в бислое. В каждом из вычислительных экспериментов среднеквадратичные флуктуации рассчитывали для всех атомов, после чего вычисляли среднее значение для систем с каждой из четырех различных концентраций холестерина (рис. 1). Из рисунка видно, что присутствует четкая тенденция снижения подвижности атомов липидов при повышении концентрации холестерина в составе бислоя.

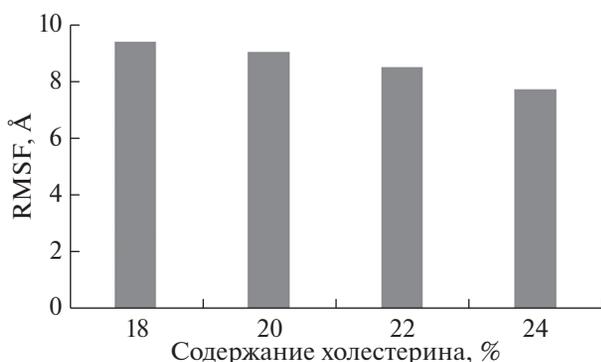
Полученные результаты показывают, что даже относительно небольшое увеличение концентрации холестерина в составе бислоя приводит к повышению его вязкости.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части расчетов молекулярной динамики и при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 1363 от 25.06.2019) в части анализа результатов компьютерного моделирования и при поддержке РФФИ № 19-14-00244 в части разработки протокола молекулярного моделирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоконева О.С., Зайцев С.В. // Биохимия. 1992. Т. 58. С. 1685.
2. Dotti C.G., Esteban J.A., Ledesma M.D. // Front. Neuroanat. 2014. V. 8. P. 76. <https://doi.org/10.3389/fnana.2014.00076>



**Рис. 1.** Зависимость подвижности атомов липидного бислоя (RMSF – Root Mean Square Fluctuation), имитирующего постсинаптическую мембрану, от концентрации холестерина.

3. Cotman C.W., Blank M.L., Moehl A., Snyder F. // Biochemistry. 1969. V. 8. P. 4606.  
<https://doi.org/10.1021/bi00839a056>
4. Renner M., Choquet D., Triller A. // J. Neurosci. 2009. V. 29. P. 2926.  
<https://doi.org/10.1523/JNEUROSCI.4445-08.2009>
5. Lynch M.A. // Physiol. Rev. 2004. V. 84. P. 87.  
<https://doi.org/10.1152/physrev.00014.2003>
6. Samii A., Nutt J.G., Ransom B.R. // Lancet. 2004. V. 363. P. 1783.  
[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(04\)16305-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(04)16305-8)
7. Van Maanen A., Meijer A.M., van der Heijden K.B., Oort F.J. // Sleep Med. Rev. 2016. V. 29. P. 52  
<https://doi.org/10.1016/j.smrv.2015.08.009>
8. Unwin N. // IUCrJ. 2020. V. 7. P. 852.  
<https://doi.org/10.1107/S2052252520009446>
9. Tulodziecka K., Diaz-Rohrer B.B., Farley M.M., Chan R.B., Di Paolo G., Levental K.R., Waxham M.N., Levental I. // Mol. Biol. Cell. 2016. V. 27. P. 3480.  
<https://doi.org/10.1091/mbc.E16-06-0420>
10. Case D.A., Cheatham III T.E., Darden T. et al. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. № 16. P. 1668.
11. Salomon-Ferrer R., Götz A. W., Poole D. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 9. P. 3878.
12. Klauda J.B., Venable R.M., Freites J.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 23. P. 7830.
13. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. New York: Oxford University Press, 1991. 385 p.
14. Steinbach P.J. // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2004. V. 57. № 4. P. 665.

## Molecular Dynamics Study of Viscosity Change in Postsynaptic Membrane Upon Changing Its Composition

V. I. Timofeev<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

<sup>2</sup>National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

\*e-mail: [tostars@mail.ru](mailto:tostars@mail.ru)

Four models of postsynaptic membrane with different cholesterol content were constructed by molecular modeling. The molecular dynamics of the constructed models was investigated. The dependence of the mobility of lipid atoms on changes in the concentration of cholesterol was traced. An increase in cholesterol concentration was shown to lead to an increase in the viscosity of the lipid bilayer. A comparison was made with published experimental data and the results were shown to be in agreement with them. Thus, the obtained models can be used to study the structural foundations of the effect of the lipid composition of the postsynaptic membrane on the functioning of postsynaptic receptors.

**Keywords:** postsynaptic membrane, molecular dynamics, viscosity, lipid bilayer, cholesterol.

УДК 621.382:620.191.4

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МАССИВА НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO

© 2021 г. Е. Б. Якимов<sup>а</sup>, Е. Е. Якимов<sup>а, \*</sup>, А. Н. Редькин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: yak@iptm.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Исследовано влияние облучения низкоэнергетическим электронным пучком на катодолюминесценцию наностолбиков оксида цинка. Наностолбики выращивались методом газофазного синтеза на подложках окисленного кремния при температуре порядка 550°C. Показано, что на начальном этапе облучения превалирует процесс, приводящий к повышению интенсивности люминесценции, который зависит от тока электронного пучка. По-видимому, он связан со стимулированными электронным пучком химическими реакциями на поверхности образца. Отжиг при температуре 500°C приводит к подавлению этого процесса. При больших дозах облучения наблюдается гашение люминесценции, при этом скорость процесса существенно различается для исходного и отожженного образцов. Таким образом, этот эффект нельзя объяснить только формированием при облучении углеродсодержащей пленки. Обнаружен эффект “последствия” облучения. Это проявляется в уменьшении интенсивности люминесценции даже после выключения пучка.

**Ключевые слова:** широкозонные полупроводники, оксид цинка, катодолюминесценция, растровая электронная микроскопия, облучение электронным пучком, наноструктуры, газофазный синтез, радиационно-стимулированные реакции.

**DOI:** 10.31857/S1028096021090211

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является одним из перспективных материалов для использования в оптоэлектронике. Это обусловлено большой шириной запрещенной зоны (3.4 эВ), прямым межзонным переходом и энергией связи экситона (60 мэВ), что позволяет получать УФ-излучение ZnO при температурах вплоть до 550 К. Помимо сказанного, материал обладает высокой радиационной стойкостью и сравнительной дешевизной. Для изготовления современных устройств требуются высокочистые материалы, которые можно получить различными методами самоорганизации, в частности, методом “самокаталитического” газофазного синтеза [1]. В результате такого синтеза выращиваются массивы монокристаллических наностержней, обладающих хорошим кристаллическим совершенством и низкой плотностью дефектов. Кроме того, у таких структур высокое отношение рабочей поверхности к объему, поэтому они представляют значительный научно-технический интерес.

В последнее время в научной литературе появилось много публикаций, связанных с практическим применением наностержней оксида цин-

ка не только в оптоэлектронике, но и в других областях, таких как газо- и фотосенсорная техника [2], фотовольтаика [3], холодная автоэлектронная эмиссия [4], микроэлектроника [5], создание автономных пьезоэлектрических источников тока [6] и др.

Для оптоэлектронных устройств таких, как лазеры, светодиоды, фотодетекторы, работающих в условиях интенсивной инжекции носителей заряда, одним из важных свойств является их стабильность. Ранее проведенные исследования влияния облучения как ультрафиолетовым лазером [7], так и низкоэнергетическим пучком электронов [8, 9] показали, что инжекция неравновесных носителей заряда существенно влияет на интенсивность свечения. Предложено несколько объяснений изменения интенсивности: перезарядка глубоких уровней, отжиг гидроксидных групп на поверхности образца и нарастание углеродной пленки в электронном микроскопе. Данная работа посвящена более детальному изучению эффекта изменения интенсивности люминесценции под воздействием электронного пучка.

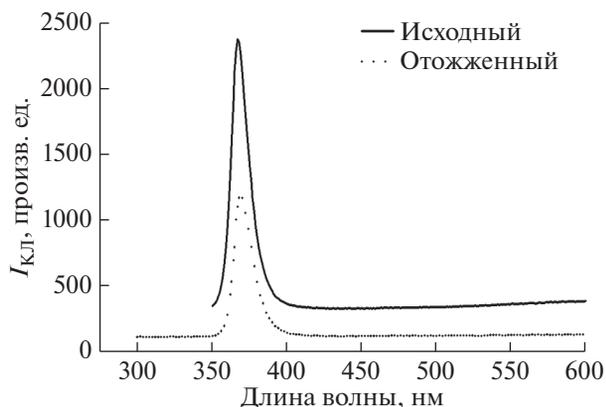


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции отожженного и неотожженного массива наностержней ZnO.

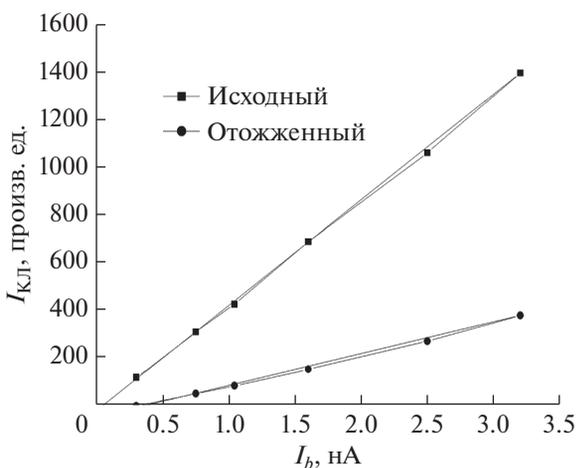


Рис. 2. Зависимость интенсивности экситонного свечения отожженного и исходного массива наностолбиков оксида цинка от тока электронного пучка.

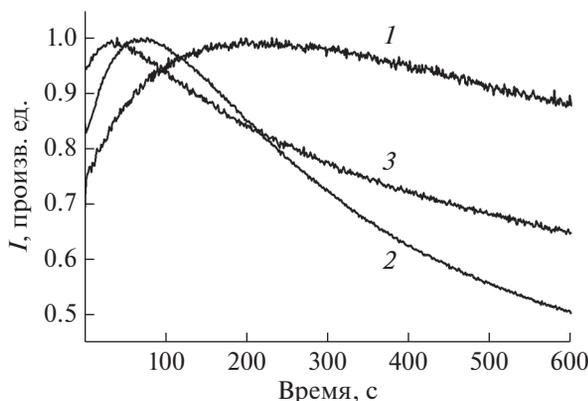


Рис. 3. Нормированные зависимости интенсивности максимума люминесценции неотожженного образца от времени облучения при токе пучка 0.8 (1), 1.6 (2) и 3.3 нА (3).

## МЕТОДИКА

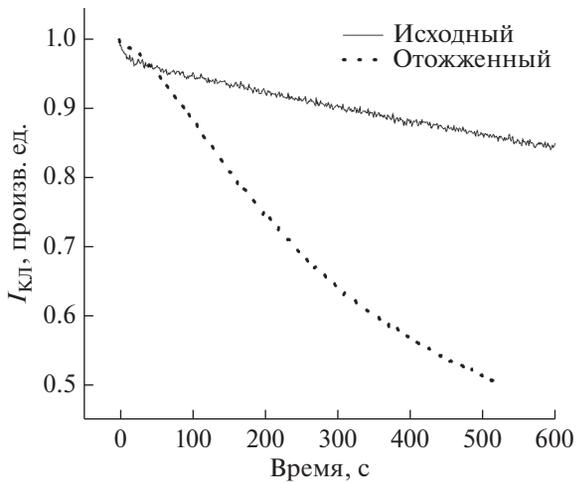
Массивы наностержней оксида цинка выращивались методом газофазного синтеза на подложках окисленного кремния при температуре роста порядка 550°C [10]. Полученные структуры представляли подслои поликристаллического ZnO, покрытый массивом наностержней. Далее образец разделялся на две части, одна из которых отжигалась при 500°C в течение одного часа на воздухе. Ранее было показано, что отжиг в таких условиях улучшает оптические характеристики оксида цинка, не влияя на морфологию [11]. Полученные образцы были исследованы в растровом электронном микроскопе JSM 6490 с системой для регистрации катодолюминесценции MonoCL3. Облучение проводилось в том же микроскопе. Облучение и измерение катодолюминесценции проводилось при энергии пучка 15 кэВ. Интенсивность “зеленой полосы” излучения в спектрах катодолюминесценции, которую обычно связывают с дефектами, в исследованных образцах была слабой, и спектр в основном состоял из полосы излучения 382 нм, соответствующей пику экситонного свечения (рис. 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

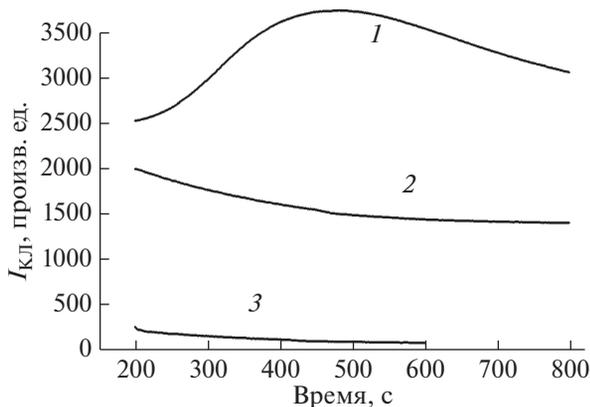
Исследования интенсивности максимума свечения показали, что для обоих типов образцов она линейно зависит от тока электронного пучка (рис. 2), что связано с вынужденной люминесценцией. В отожженном образце наклон зависимости был меньше, чем в исходном, что, вероятно, связано с уменьшением времени жизни неравновесных носителей заряда и свидетельствует об ухудшении совершенства кристалла.

На рис. 3 показано, что в случае неотожженного образца наблюдался рост люминесценции в течение десятков секунд, при этом скорость роста зависела от тока пучка, в случае отожженного образца наблюдался только нелинейный спад люминесценции. Кратковременный рост люминесценции может подтверждать предположение об отжиге ОН-групп на поверхности образца [12].

Рост, а затем спад интенсивности излучения при увеличении дозы облучения, наблюдаемый на исходном образце, свидетельствует о том, что влияние облучения электронным пучком нельзя описать одним механизмом. Возрастание интенсивности можно объяснить стимулированными облучением реакциями на поверхности, приводящими к подавлению поверхностной рекомбинации, либо диффузией атомарного водорода с поверхности и пассивацией центров безызлучательной рекомбинации. Следует отметить, что диссоциация водородсодержащих центров при облучении электронным пучком с последующей диффузией атомарного водорода ранее наблюда-



**Рис. 4.** Нормированные графики спада интенсивности при токе 3.3 нА для отожженного и неотожженного образцов наностолбиков ZnO.



**Рис. 5.** Последовательные изменения интенсивности свечения на одном и том же месте исходного образца: 1 – первое измерение, 2 – второе и 3 – третье. Промежуток времени между измерениями 12 ч.

лась на кремнии [13, 14]. На отожженном образце механизм, отвечающий за рост интенсивности люминесценции, по-видимому, подавлен. Что касается спада интенсивности, он наблюдается на обоих типах образцов, и обычно в разных материалах он объяснялся образованием углеродной пленки под пучком, которая поглощает как часть энергии падающих электронов, так и выходящее излучение [15]. Однако в нашем случае спад интенсивности катодолюминесценции в исходном и отожженном образцах происходил с разной скоростью, несмотря на то, что морфология их поверхностей заметным образом не отличалась (рис. 4). Это не позволяет полностью исключить влияния формирования углеродной пленки, однако показывает, что для объяснения спада интенсивности катодолюминесценции необходимо

учитывать и другие механизмы, например, стимулированное облучением формирование или перестройку центров рекомбинации.

В случае исходного образца была также исследована возможность восстановления интенсивности люминесценции. Для этого после облучения электронный пучок выключался на 12 ч, а потом повторно облучалось то же место образца (рис. 5). Из графика видно, что интенсивность люминесценции не восстанавливается, из чего можно заключить, что гашение люминесценции в процессе облучения не связано с зарядкой поверхностного слоя электронным лучом. Более того, как видно из рисунка, после выдержки образца в откаченной до  $10^{-6}$  Па камере микроскопа интенсивность становится меньше, чем при выключении пучка. Полученный результат свидетельствует о том, что процессы, запущенные облучением, продолжают некоторое время и после выключения пучка. Кроме того, это подтверждает сделанное выше утверждение о том, что наблюдаемый спад интенсивности нельзя объяснить только ростом углеродной пленки, поскольку этот рост должен был бы останавливаться при выключении пучка.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние облучения низкоэнергетическим электронным пучком на люминесценцию наностолбиков оксида цинка. Показано, что облучение стимулирует ряд процессов, влияющих на интенсивность катодолюминесценции. В начале облучения преобладает процесс, приводящий к повышению интенсивности люминесценции, который зависит от тока электронного пучка и наблюдается только на неотожженном образце. По-видимому, он связан со стимулированными электронным пучком химическими реакциями на поверхности образца. При повышении дозы облучения интенсивность катодолюминесценции начинала уменьшаться. Процесс гашения интенсивности обычно объяснялся формированием углеродной пленки на поверхности образца при облучении электронным пучком. Однако в настоящей работе скорость гашения существенно различается для исходного и отожженного образцов, что требует для своего объяснения привлечения и других механизмов, по-видимому, связанных со стимулированным облучением формированием дефектов в приповерхностных слоях образца. Обнаружен эффект “последствия” облучения, который проявляется в небольшом гашении интенсивности даже после выключения пучка.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансировалась в рамках Государственного задания № 075-00920-20-00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Редькин А.Н., Маковой З.И., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Кононенко О.В., Фирсов А.А.* // Неорг. материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1330.
2. *Lupan O., Ursaki V.V., Chai G., Chow L., Emelchenko G.A., Tiginyanu I.M., Gruzintsev A.N., Redkin A.N.* // Sensors Actuators B: Chem. 2010. V. 144(1). P. 56.
3. *Li L., Zhai T., Bando Y., Golberg D.* // Nano Energy. 2012. V. 1. P. 91.
4. *Ham H., Shen G., Cho J.H., Lee T.J., Seo S.H., Lee Ch.J.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 404. P. 69.
5. *Sohn J.I., Choi S.S., Morris S.M., Bendall J.S., Coles H.J., Hong W.-K., Jo G., Lee T., Welland M.E.* // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 4316.
6. *Zhu G., Yang R., Wang S., Wang Z.L.* // Nano Lett. 2010. V. 10. № 8. P. 3151.
7. *Грузинцев А.Н., Волков В.Т.* // ФТП. 2011. Т. 45. № 11. С. 1476.
8. *Xie R., Sekiguchi T., Ishigaki T., Ohashi N., Li D. Yang D., Liu B. Bando Y.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 134103.  
<https://doi.org/10.1063/1.2189200>
9. *Gruzintsev A.N., Red'kin A.N., Yakimov E.E., Yakimov E.B.* // Phys. Status Solidi C. 2011. V. 8. № 4. P. 1403.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.201084006>
10. *Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Грузинцев А.Н.* // ФТП. 2013. Т. 47. № 2. С. 216.
11. *Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е.* // Неорг. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 828.
12. *Dierre B., Yuan X.L., Sekiguchi T.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 043528.  
<https://doi.org/10.1063/1.2973190>
13. *Феклисова О.В., Якимов Е.Б., Ярыкин Н.А.* // ФТП. 1994. Т. 28. С. 2179.
14. *Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N.A.* // Mater. Science & Engineering B. 1996. V. 42. P. 274.
15. *Dierre B., Yuan X.L., Yao Y.Z., Yokoyama M., Sekiguchi T.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2008. V. 19. P. 307.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-008-9603-7>

**Electron Beam Irradiation Effect on Cathodoluminescence of ZnO Nanorod Array**

**E. B. Yakimov<sup>1</sup>, E. E. Yakimov<sup>1,\*</sup>, and A. N. Redkin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Microelectronics Technology Problems, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: yak@iptm.ru*

The effect of low-energy electron beam irradiation on the cathodoluminescence of ZnO nanorods have been studied. The nanorods were grown by gas-phase synthesis on oxidized silicon substrates at a temperature of about 550°C. It is shown that at the initial stage of irradiation the luminescence intensity increases and a rate of this process depends on electron beam current. Apparently it is associated with chemical reactions on sample surface stimulated by electron beam. Annealing at 500°C leads to annealing of this effect. Thus, this effect cannot be explained only by the formation of a carbon-containing film upon irradiation. At high irradiation doses luminescence quenching was observed. The quenching rates are different for initial and annealed samples. The “aftereffect” effect was found. This manifests itself in a decrease of the luminescence intensity even after the beam is turned off.

**Keywords:** wide bandgap semiconductors, zinc oxide, cathodoluminescence, scanning electron microscopy, nanostructures, gas-phase synthesis, e-beam irradiation, radiation-enhanced reaction.

УДК 620.18

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТРЕЩИН В ПОРИСТОМ ХРУПКОМ МАТЕРИАЛЕ

© 2021 г. С. В. Воронин<sup>a,\*</sup>, В. С. Данилушкин<sup>a,\*\*</sup>, В. И. Трегуб<sup>a,\*\*\*</sup>, С. В. Коновалов<sup>a,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Самарский университет, Самара, 443086 Россия

\*e-mail: voronin.sv@ssau.ru

\*\*e-mail: vladislavdan@bk.ru

\*\*\*e-mail: tvj\_v@rambler.ru

\*\*\*\*e-mail: ksv@ssau.ru

Поступила в редакцию 18.01.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 14.03.2021 г.

В работе приведены результаты компьютерного моделирования процесса зарождения и развития трещин методом конечных-элементов в моделях однофазного хрупкого сплава, содержащего упорядоченные микропоры, с кубической и триклинной сингонией расположения пор. В результате компьютерного моделирования процесса одноосного растяжения были получены данные о характере распределения напряжений и деформаций, траектории распространения трещин. Полученные результаты для триклинной и кубической сингонии расположения пор сравнивались с результатами растяжения модели изотропного образца. Установлено, что траектория распространения трещины в модели с кубической сингонией расположения пор и в изотропной модели линейная, характер распространения трещин в модели с триклинной сингонией расположения пор более разветвленный. Для роста трещины в модели с кубической сингонией расположения пор требуется наибольшая относительная деформация, по сравнению с моделями с триклинной сингонией расположения пор и изотропной. Определены длины трещин, образовавшиеся за равное количество шагов решения конечно-элементного анализа. Скорость распространения трещины в изотропной модели выше, чем в моделях с кубической и триклинной сингониями расположения пор. Показано, что поры выполняют роль стопоров трещин, так как на определенном этапе разрушения требуется повышение уровня деформации для роста трещины в хрупком теле с кубической и триклинной сингониями.

**Ключевые слова:** пористые материалы, конечно-элементный анализ, компьютерное моделирование, распространение трещин, упорядоченная пористая структура, деформация пористого материала, механические свойства, проектирование материала.

DOI: 10.31857/S1028096021110248

### ВВЕДЕНИЕ

Для создания уникальных образцов техники важными этапами являются разработка и получение новых сплавов, обладающих высокой удельной прочностью. Микропористые материалы с высокой степенью упорядоченности пор способны обеспечить получение вышеуказанного комплекса свойств материала. Изменение характера расположения и размеров пор позволяет управлять свойствами материала. Пора в микроструктуре способна выполнять функцию упрочняющей фазы, формируя в прилегающем к ней микрообъеме определенные поля напряжений. В случае образования и развития трещины пора способна влиять на траекторию ее движения и увеличивать радиус скругления вершины трещины, что приводит к снижению напряжений в вершине, ее остановке или изменению траектории.

Упорядоченная пористая структура может заставить ветвиться трещину и увеличить ресурс детали. Практически нулевая плотность поры (по сравнению с основой материала) позволяет снизить плотность и удельный вес конструкции. Пора вокруг себя вызывает определенный характер распределения напряжений, что сказывается на поведении сплава под нагрузкой, поэтому необходимо изучать процесс зарождения и развития трещин в хрупком пористом материале в зависимости от характера расположения микропор в структуре.

Целью данной работы является компьютерное моделирование методом конечных элементов процесса зарождения и развития трещин в хрупком пористом материале, содержащем упорядоченные микропоры с кубической и триклинной сингониями [1–13].

## МЕТОДИКА

Основным методом исследования в данной работе является компьютерное моделирование, реализованное на базе метода конечных элементов. В настоящее время известно большое количество программ, которые используют метод конечно-элементного анализа для определения характера распределения напряжений и деформаций, а также для моделирования процессов разрушения. Метод конечно-элементного моделирования реализован в ряде программных пакетов: Nastran, Marc, Femap, ANSYS, QForm, DEFORM-2D/3D и др. Однако, не во всех программах реализован модуль, позволяющий рассчитать и визуализировать траекторию распространения трещины при разрушении. Поэтому для достижения поставленной цели компьютерное моделирование проводилось в программной среде Nastran, а для расчета траектории и визуализации распространения трещины применялась авторская программа-приложение, реализованная в форме макроса в среде вышеуказанного программного продукта. Основными принципами, заложенными в данную программу-приложение, являются определение места зарождения и дальнейшее направление движения трещины. Местом зарождения является узел конечно-элементной сетки, в котором напряжения превосходят заданный предел прочности для конкретной структурной составляющей. Направление дальнейшего продвижения трещины определяется по принципу совершения минимальной работы на дальнейшее ее продвижение. Работа для предполагаемых направлений распространения трещины рассчитывалась по предложенному нами эмпирическому уравнению 1 [14]:

$$A = \frac{(\sigma_r - \sigma_i)l^2 t}{\cos \alpha}, \quad (1)$$

где  $A$  – затрачиваемая работа на перемещение трещины, Дж;

$\sigma_r$  – напряжение в вершине трещины, МПа;

$\sigma_i$  – напряжение в предполагаемом узле последующего раздвоения, МПа;

$l$  – расстояние между узлом вершины трещины и предполагаемым узлом последующего раздвоения, мм;

$t$  – толщина образца, мм;

$\alpha$  – угол между осью  $Y$  и направлением предполагаемого движения трещины, градусы.

Построение конечно-элементных моделей для определения характера распространения трещин выполнялось по предложенной нами методике. Данная методика позволяла получить равномерную, исключительно симметричную и идентичную для каждой рассматриваемой модели, конечно-элементную сетку. Данный тип конечно-элементной сетки обеспечивал максимально корректные ре-

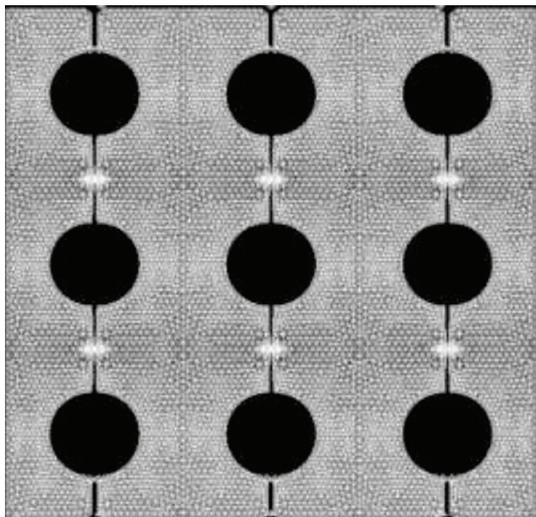
зультаты распределения напряжений и деформаций, следовательно, исключалось влияние конечно-элементной сетки на траекторию распространения трещин. Для обеспечения максимального количества направлений распространения трещины применялась треугольная форма конечных элементов. Методика построения конечно-элементных моделей заключалась в применении элементарной ячейки с порой в центре, соотношение диаметра поры к ребру 1 : 2. Для реализации исключительно симметричной конечно-элементной сетки в элементарных ячейках производилось зеркальное копирование четверти и половины элементарной ячейки. Затем полученные элементарные ячейки копировались в плоскости модели таким образом, чтобы реализовать квадратную и триклинную сингонии расположения пор. Одним из допущений являлся переход от трехмерной к двумерной конечно-элементной модели, в результате чего кубический тип структуры назван квадратным, а триклинный – треугольным. При построении конечно-элементного образца с изотропной структурой за основу использовалась модель с квадратной сингонией расположения микропор, и пустоты в порах дополнялись симметричной, идентичной конечно-элементной сеткой. Затем полученные модели подвергались проверке на сплошность конечно-элементной сетки.

При задании механических свойств конечно-элементным моделям принималось допущение, что материал однофазный, изотропный и хрупкий, с модулем упругости  $E = 71000$  МПа и коэффициентом Пуассона  $\mu = 0.3$ . Для реализации моделирования условий растяжения образцов задавались условия закрепления, обеспечивающие ее равномерное удлинение без возникновения концентраторов напряжений в углах моделей. Растягивающие силы прикладывались к двум противоположным рядам узлов, расположенным на ребрах конечно-элементных моделей [15].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Компьютерное моделирование процесса зарождения и распространения трещин в модели с квадратным расположением пор*

После приложения нагрузки к модели с квадратным типом структуры были рассчитаны поля напряжений, характер которых являлся полосчатым с определенными зонами релаксации (рис. 1). На пятом шаге решения наблюдалось зарождение трещин в области высоких напряжений по внешним полюсам микропор, расположенных в верхнем и нижних рядах. На десятом шаге решения трещина достигла края модели и прорвала ее. При этом наблюдалось повышение напряжений на внутренних полюсах внешних пор, а также повы-

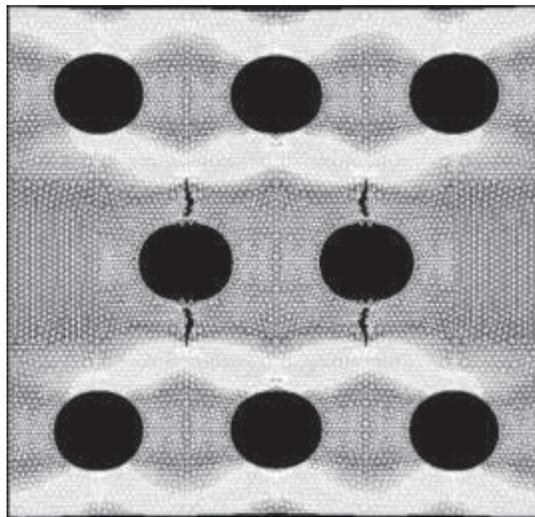


**Рис. 1.** Карта распределения трещин, напряжений и деформаций в модели с квадратным характером расположения пор на 20 шаге решения.

шение напряжения на обоих полюсах центральных пор, что привело к образованию трещин в зонах повышенных напряжений. На 15 шаге решения наблюдалось зарождение трещин в областях высоких напряжений в центральных порах, а трещина, прорвавшая модель, продолжила движение к центру модели навстречу трещине, идущей из центральной поры. На 20 шаге решения задачи было определено, что трещины сходятся и располагаются на расстоянии в двух элементах друг от друга, что можно считать полным разрушением модели (рис. 1).

*Компьютерное моделирование процесса зарождения и распространения трещин в модели с треугольным расположением пор*

После приложения нагрузки на первом этапе разрушения модели с треугольным характером расположения пор наблюдались повышенные напряжения по обоим полюсам центральных пор. Основные поля напряжений располагались под некоторым углом относительно оси растяжения. На пятом шаге решения задачи происходило зарождение трещин в области высоких напряжений по полюсам центральных пор. На двух порах, расположенных в центре, образовалось по два зародыша трещины под углом относительно оси растяжения. На 10 шаге наблюдалось продолжение распространения трещины под углом относительно оси растяжения, без изменения первоначальной траектории. На 15 шаге решения произошло изменение траектории развития трещины на направление, близкое к перпендикулярному относительно оси растяжения. Наибольшие напряжения скопились в вершине трещины, наблюдалось



**Рис. 2.** Карта распределения трещин, напряжений и деформаций в модели с треугольным характером расположения пор на 20 шаге решения.

ветвление распространяемых трещин. На 20 шаге решения задачи видно, что трещина выпрямилась и продолжала свое движение перпендикулярно к оси растяжения. Также наблюдалось повышение напряжений в порах, расположенных по центру перпендикулярных граней относительно оси растяжения, и на внутреннем полюсе произошло зарождение новой трещины (рис. 2).

*Компьютерное моделирование процесса зарождения и распространения трещины в изотропной модели с концентраторами напряжений*

После приложения нагрузки наибольшие поля напряжений сосредоточены в вершине концентраторов напряжений. На пятом шаге анализа трещины начинали движение от края к центру модели в перпендикулярном направлении относительно оси растяжения. На последующих контрольных 10, 15, 20 шагах анализа трещины двигались к центру, навстречу друг другу без изменения траектории. Характер распространения трещины в изотропной модели был линейным, без ветвлений (рис. 3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В конечно-элементной модели с квадратным характером расположения пор количество мест зарождения трещин больше, чем в изотропной модели. В модели с квадратным характером расположения пор на 11 шаге решения произошло разрушение сразу в 60 узлах, что соответствует моменту прорыва трещинами края модели. В результате происходит значительное перераспределение напряжений и повышение их уровня, что

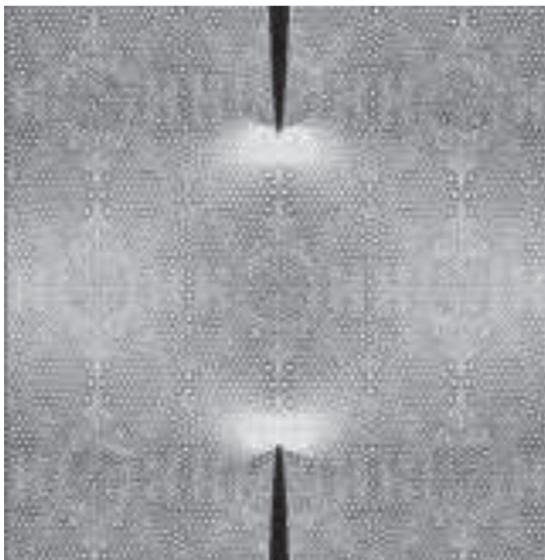


Рис. 3. Карта распределения трещин, напряжений и деформаций в модели изотропной структуры

приводит к распространению новых трещин из 12 мест. В конечно-элементной модели с треугольным характером расположения пор количество мест зарождения трещин также больше, чем в изотропной модели, но меньше чем в квадратной. Это приводит к равномерному распределению напряжений по всему объему и позволяет избежать локализации напряжений в двух точках, как в случае с изотропной структурой. Однако количество мест зарождения не полностью характеризует трещиностойкость материала, этот параметр необходимо рассматривать в совокупности с длиной трещины и скорости ее распространения.

Для оценки тенденции развития трещины в исследуемых моделях, необходимо определить влияние степени относительной деформации на длину трещины. За одну условную единицу длины трещины принимался один конечный элемент. В модели с квадратным характером расположения пор при достижении длины трещины в 14 условных единиц (усл. ед.) для продолжения ее развития потребовалось повышение относительной деформации. В модели с треугольным характером расположения пор необходимость повышения относительной деформации произошла на длине трещины в 4 усл. ед. На основании полученных данных можно сделать вывод, что наличие пор в модели однофазного сплава приводит к необходимости повышения степени деформации на определенном этапе разрушения. У изотропной модели приращение относительной деформации не произошло.

Для оценки скорости распространения трещины необходимо ввести дополнительный параметр: скорость достижения напряжения предела

прочности материала. По данному критерию можно судить на сколько интенсивно растут напряжения до предела прочности в модели. Это можно представить в виде формулы:

$$v = \frac{\sigma_i}{n_{\text{output set}}}, \quad (2)$$

где  $v$  – скорость достижения напряжения предела прочности материала;  $\sigma_i$  – напряжения, вызывающие разрушение в вершине трещины на текущем шаге решения задачи;  $n_{\text{output set}}$  – количество подшагов приращения нагрузки на определенном шаге решения задачи.

Высокая скорость достижения напряжения предела прочности в материале может свидетельствовать о высокой скорости продвижения трещины, что является отрицательным фактором для работы материала. Для модели с квадратным характером расположения пор скорость достижения напряжения предела прочности в материале ниже, чем в изотропной модели и модели с треугольным характером расположения пор. Следует отметить, что модель с треугольным характером расположения пор по скорости распространения трещины занимает промежуточное положение среди трех структур. На основании полученных данных можно сделать предположение о том, что в модели с квадратным расположением пор скорость распространения трещины будет самой низкой среди трех представленных моделей. Также видно, что по данному критерию изотропная модель уступает моделям с квадратным и треугольным характером расположения пор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что траектория распространения трещины в моделях с квадратным характером расположения пор и в изотропной модели линейная. А характер распространения трещин в модели с треугольным расположением пор более разветвленный, т.е. с большим количеством микротрещин.

Показано, что для роста трещины в модели с квадратным характером расположения пор требуется наибольшая относительная деформация, по сравнению с моделями с треугольным характером расположения пор и изотропной.

Определены длины трещин за 20 шагов конечно-элементного анализа: максимальная для изотропной модели – 40 усл. ед., для модели с квадратным характером расположения пор – 38 усл. ед., для модели с треугольным характером расположения пор – 20 усл. ед. В случае с одинаковой длиной трещин для моделей с квадратным расположением пор и изотропной структуры следует учитывать наличие пор у квадратной модели, которые приводят к снижению плотности материала.

ла и повышению удельной прочности. Меньшая длина трещины в модели с треугольным характером расположения пор связана с тем, что энергия на развитие трещины затрачивается на ее ветвление.

Установлено, что напряжения, равные пределу прочности материала, достигаются быстрее в изотропной модели, что свидетельствует о большей скорости распространения трещины, чем в моделях с квадратным и треугольным характером расположения пор.

Доказано, что поры выполняют роль стопоров трещин, так как на определенном этапе требуется повышение уровня деформации для роста трещины в хрупком теле с квадратным и треугольным типами структур.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ooi E.T.* // *Fract. Mech.* 2015. V. 144. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2015.06.083>
2. *Abdellah M.Y.* // *Fract. Mech.* 2017. V. 179. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.04.042>
3. *Sadovskii V.M., Sadovskaya. O.V.* // *AIP Conference Proceedings* 1684. Albena, Bulgaria. Institute of Computational Modeling, 2015. P. 070006. <https://doi.org/10.1063/1.4934307>
4. *Chen X.* // *Fract. Mech.* 2018. V. 94. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2018.01.008>
5. *Ansari R., Hassani R., Gholami R., Rouhi H.* // *International J. Non-Linear Mechanics.* 2020. V. 126. P. 103556. <https://doi.org/10.1016/j.ijnonlinmec.2020.103556>
6. *Pingping Yang, Ning Hu, Leiting Dong.* // *Composite Structures.* 2020. V. 249. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112531>
7. *Songyun M., Huang Y.* // *Mech. Mater.* 2017. V. 104. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.09.013>
8. *Wen Yu Hao, Ran Guo, Ning Han.* // *Composite Structures.* 2020. V. 252. P. 112598. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112598>
9. *Xiaoyue Gong, Julien Bustillo, Laurianne Blanc, Gaël Gautier.* // *International Journal of Solids and Structures.* 2020. V. 190. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2019.11.001>
10. *Cong Wang, Zhaoqin Huangc, Yu-Shu Wu* // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences.* 2020. V. 130. P. 104315. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.104315>
11. *Rubin M. B., Vorobiev O. Yu., Glenn L.A.* // *Solids Struct.* 2000. V. 37. P. 1841. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(98\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(98)00333-3)
12. *Binyamin, Sarjito, Aniq Hadiyah Bil Haq* // *AIP Conference Proceedings* 1977. Surakarta, Indonesia. 2018. P. 030038. <https://doi.org/10.1063/1.5042958>
13. *Shena W.Q., Cao Y.J., Shao J.F., Liu Z.B.* // *Materials Today Communications.* 2020. V. 25. P. 101477. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101477>
14. *Voronin S.V., Loboda P.S., Lediaev M.E.* // *AIP Conference Proceedings.* Ekaterinburg, Russia. 2016. V. 52. P. 040092. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.001>
15. *Voronin S.V., Yushin V.D., Bunova G.Z.* // *Modern Applied Science.* 2015. V. 9. P. 51. <https://doi.org/10.3103/S1068799808040181>

## Computer Simulation of the Process of Crack Propagation in a Brittle Porous Material

S. V. Voronin<sup>1, \*</sup>, V. S. Danilushkin<sup>1, \*\*</sup>, V. I. Tregub<sup>1, \*\*\*</sup>, and S.V. Kononov<sup>1, \*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

\**e-mail: voronin.sv@ssau.ru*

\*\**e-mail: vladislavdan@bk.ru*

\*\*\**e-mail: tvj\_v@rambler.ru*

\*\*\*\**e-mail: ksv@ssau.ru*

The paper presents the results of computer simulation of the process of origin and development of cracks by the finite-element method in models of a single-phase brittle alloy containing ordered micropores with cubic and triclinic pore arrangement syngony. As a result of computer modeling of the uniaxial stretching process, data on the nature of the distribution of stresses and deformations, and the trajectory of crack propagation were obtained. The results obtained for the triclinic and cubic syngony of the pore arrangement were compared with the results of stretching the model of an isotropic sample. It is established that the crack propagation trajectory in the model with a cubic pore arrangement and in the isotropic model is linear, and the crack propagation pattern in the model with a triclinic pore arrangement is more branched. For crack growth in a model with a cubic pore arrangement syngony, the greatest relative deformation is required, compared to models with a triclinic pore arrangement syngony and an isotropic one. The lengths of cracks formed in an equal number of steps of the solution of the finite element analysis are determined. The crack propagation velocity in the isotropic model is higher than in the models with cubic and triclinic pore arrangement syngons. It is shown that the pores act as crack stoppers, because at a certain stage of destruction, an increase in the level of deformation is required for the crack to grow in a brittle body with cubic and triclinic syngony.

**Keywords:** porous materials, finite element analysis, computer simulation, crack propagation, ordered porous structure, deformation of porous material, mechanical properties, material design.