

ТРУДЫ

**двенадцатого ежегодного заседания
Научного Совета РАН
по физике конденсированных сред
и
научно-практического семинара
«Актуальные проблемы физики
конденсированных сред»**

**29-30 октября 2019 г.
Черноголовка**

Сборник трудов двенадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», 29-30 октября 2019 г., Черноголовка

ОРГАНИЗАТОРЫ

- Российская академия наук
- Научный Совет РАН по физике конденсированных сред
- Институт физики твёрдого тела РАН
- Научный центр РАН в Черноголовке

Научно-практический семинар, традиционно совмещённый с ежегодной сессией Научного Совета РАН по физике конденсированных сред, включает доклады по широкому кругу проблем физики конденсированных сред с опорой на научную и организационную деятельность всех секций Научного Совета: теории твёрдого тела, нанотехнологий и наноматериалов, физики кристаллов, физики высоких давлений, магнетизма, физики сегнетоэлектриков и диэлектриков, физики поверхности, неразрушающих физических методов контроля, исследований конденсированных сред ядерно-физическими методами и физики прочности и пластичности. Представлены как результаты экспериментов, так и теоретического моделирования, а также новые экспериментальные методы и технологические процессы. Большая часть исследований по представленным проблемам поддерживается РФФИ. Об актуальности перечисленных направлений свидетельствуют большое число ежегодных международных конференций, специализированных научных изданий и международных исследовательских проектов, посвященных этим проблемам.

<http://sovetfks.issp.ras.ru/>

Оргкомитет

Сопредседатель проф., д. ф.-м. н. Б.Б. Страумал
Сопредседатель проф., д. ф.-м. н. А.А. Левченко
Зам. председателя к. ф.-м. н. И.Н. Чугуева
к. ф.-м. н. А.С. Горнакова
к. ф.-м. н. О.А. Когтенкова
к. ф.-м. н. А.Б. Страумал
О.В. Васильева
Е.Г. Федоренко
К.В. Цой

Программный комитет:

Чл. корр. РАН В.В. Кведер – председатель Проф., д. ф.-м. н. А.А. Левченко – зам. председателя
Проф. д.ф.-м.н. В.Е. Антонов Проф. д.ф.-м.н. В.И. Бетехтин Проф. д.ф.-м.н. А.М. Глезер
Проф. д.ф.-м.н. К.Н. Ельцов Чл. корр. РАН М.Ю. Каган Чл. корр. РАН М.И. Карпов
Чл. корр. РАН М.В. Ковальчук Проф. д.т.н. Ю.К. Новоселов Акад. РАН В.В. Осико Акад. РАН А.С. Сигов
Акад. РАН В.В. Устинов Акад. РАН М.В. Садовский Чл. корр. РАН А.Б. Борисов Акад. РАН Н.В. Мушников

ISBN 978_5_6040418_3_3 © Институт физики твёрдого тела РАН, 2019

© Научный центр РАН в Черноголовке, 2019

ISBN 978-5-6040418-3-3



9 785604 041833

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОГО И НЕЙТРОННОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

Амарантов С.В.¹, Волков В.В.¹, Ивичева С.Н.²

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
amarantov_s@mail.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.1

В данной работе исследовалась исходная (ОМ) и композит-ОМ с заполненным поровым пространством, а именно ОМ с золей оксида европия (ОМ/sol), ОМ с титанатом висмута (ОМ/Bi₂Ti₂O₇), ОМ с наночастицами оксида металла (железа) ОМ/М. Измерения малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН, SANS) были проведены на установке D33 (реактор ILL, Гренобль, Франция), работающей в геометрии близкой к точечной, на двух длин волн нейтронов $\lambda=4,6$ и $13\text{\AA}$, $\Delta\lambda/\lambda=10\%$, в диапазоне переданных импульсов $0,008 < q < 3 \cdot \text{нм}^{-1}$ и на рентгеновской лабораторной малоугловой установке NECUS в ИК РАН.

В области ультрамалых углов $0,003 \leq Q \leq 0,1 \text{ нм}^{-1}$ на данных МУРН для всех образцов четко прослеживается набор дифракционных максимумов, которые можно отнести к рассеянию на упорядоченной структуре ОМ или композита. Расположение максимумов, характерных для исходной ОМ, примерно сохраняется для всех образцов, а различия в расположении рефлексов могут быть связаны со структурными особенностями заполнения пустот и возможным изменением структурного типа упаковки решетки композитов.

Индицирование этих брэгговских пиков в рамках ГЦК структуры позволило определить параметры элементарной ячейки опаловой матрицы и нанокompозитов на ее основе, которые для всех образцов оказались одинаковыми и составили $a = 400(5) \text{ нм}$, что соответствует размеру монодисперсных сферических частиц $\sim 280(5) \text{ нм}$ и согласуется с данными электронной микроскопии.

Области $0,015 \leq Q \leq 0,3 \text{ нм}^{-1}$ и $0,3 \leq Q \leq 3 \text{ нм}^{-1}$ соответствуют двум диапазонам, в которых поведение кривых рассеяния подчиняется степенным законам (условно назовем их "I-степенная подсистема" и "II-степенная подсистема" рассеяния) в разных размерных диапазонах. I-степенная подсистема задается рассеянием от сферических частиц для исходной ОМ и небольшим вкладом по контрасту рассеивающей плотности наполнителя, участок II характеризует не только субструктуру глобул, но и распределение наночастиц кристаллических веществ в пустотах ОМ.

Актуальность данной тематики обусловлено широким практическим применением нанокompозитов на основе ОМ, в частности ОМ с европием (образец ОМ/sol) обладает люминесцентными свойствами, а ОМ с оксидом металла (железа) ОМ/М – перспективный материал в магнитооптике.

Исследования малоуглового рассеяния проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке "Минобрнауки" (проект RFMEFI62119X0035).

[1] С.Н. Ивичева, С.В. Амарантов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков // Российские нанотехнологии 2018, Т.13. № 7- 8. С.10-17.

[2] С.Н. Ивичева, С.В. Амарантов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков// Российские нанотехнологии 2018. Т.13. № 11-12. С.12-22.

САМОСОГЛАСОВАННАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЛАМЕЛЛЯРНОЙ ФАЗЫ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТЕРЖЕНЬ–КЛУБОК

Антонов А.А.⁽¹⁾, Осипов М.А.⁽²⁾, Горкунов М.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

⁽²⁾Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

antonov.wasd@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.2

Диблок-сополимеры стержень-клубок состоят из макромолекул, имеющих как гибкие, так и жёсткие фрагменты. Для последних характерен ориентационный порядок в фазах с регулярной микронеоднородностью (ламеллярная, гексагональная и т.п.). С фундаментальной точки зрения такие системы интересны сочетанием свойств жидких кристаллов и блок-сополимеров, а с практической – перспективными применениями в фотоэлектрических элементах, светодиодах и в высокопрочных композитах.

В работе [1] авторы предложили молекулярно-статистическую теорию диблок-сополимеров стержень-клубок. Свободная энергия системы была выражена в виде функционала плотности, зависящего от статистического распределения стержней и клубков, определяемого ориентационными и трансляционными параметрами порядка. Несмотря на частичную несамосогласованность, теория объяснила формирование ламеллярной фазы, однако неполное выполнение условия несжимаемости сополимера выражалось в аномально больших значениях параметров порядка. В настоящей работе представлена теория, в которой свободная энергия последовательно минимизируется с учетом несжимаемости в рамках формализма множителей Лагранжа. Значения этого множителя определяются численно на каждом шаге минимизации свободной энергии сополимера и учитываются при вычислении равновесных значений его параметров порядка и минимальной свободной энергии. На рисунке 1 представлены фазовые диаграммы, рассчитанные в рамках более простой теории из работы [1] и с точным выполнением условия несжимаемости.

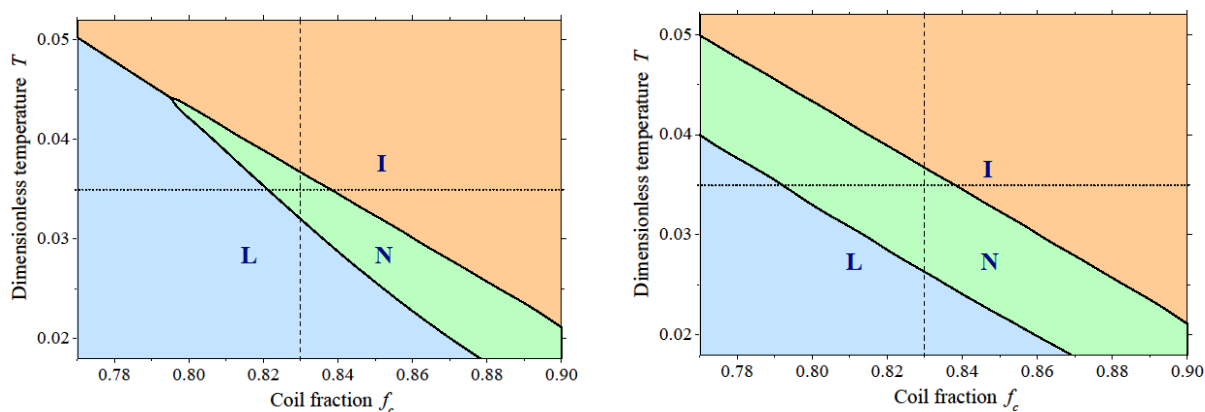


Рис.1. Фазовые диаграммы диблок-сополимеров стержень-клубок в соответствии с несамосогласованной (слева) и самосогласованной (справа) теориями. Три фазы: изотропная (I), нематическая (N) и ламеллярная (L) показаны разными цветом фона.

Развитая самосогласованная теория на основе функционала плотности может быть обобщена на случай гексагональной и более сложных сополимерных фаз.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (А.А.А. и М.В.Г, численные расчеты) и ИНХС РАН (М.А.О., формулировка теории).

[1] M. A. Osipov, M. V. Gorkunov “Molecular theory of liquid-crystal ordering in rod-coil diblock copolymers” // Phys. Rev. E 100, 042701.

HYDRATES OF METHANE AND HYDROGEN

**Antonov V. E.¹, Efimchenko V. S.¹, Klyamkin S. N.²,
Kuzovnikov M. A.^{1,3}, and Tkacz M.⁴**

¹ *Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Russia*

² *Moscow State University, 119992 Moscow, Russia*

³ *Max Planck Institute for Chemistry, 55128 Mainz, Germany*

⁴ *Institute of Physical Chemistry PAS, 01-224 Warsaw, Poland*

antonov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.3

Gas hydrates are ice-like solids composed of guest molecules or atoms of gases trapped inside the cages formed within a crystalline host framework (clathrate) of hydrogen-bonded water molecules. The report will mainly be devoted to various aspects of the formation and decomposition of methane hydrates, large deposits of which are found in permafrost and under the ocean floor on the continental shelf, as well as hydrogen hydrates, the transformations of which should play a significant role in the evolution of ice satellites of giant planets.

World deposits of methane hydrates amount to more than 3 trillion tons and store at least 70% of the hydrocarbons available on Earth. On the one hand, this is our reserve for the future – at the current level of gas consumption the hydrates can serve as its source for a thousand of years. On the other hand, these hydrates pose a threat to the very existence of mankind in the event of any serious natural disaster, since methane is a greenhouse gas, whose efficiency is 21 times higher than that of carbon dioxide. At atmospheric pressure, methane hydrates are thermodynamically stable at temperatures below about $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, and they exist in permafrost for a long time at much higher temperatures (though necessarily negative) only due to the effect of self-conservation – when partly decomposed, the methanhydrates are covered with an ice crust, which prevents their further decomposition.

Unlike the methane hydrates, which easily form at a pressure of about 50 bar at $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, hydrogen hydrates become thermodynamically stable only at pressures above 1000 bar that excludes their formation in the subsurface layers of the Earth. The pressures in the kilobar range at negative temperatures are however characteristic of the inner parts of small icy satellite planets. Hydrogen can form in the depths of these satellites at high temperatures and pressures as a result of reactions between water and silicates, such as $3\cdot\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\cdot\text{SiO}_2 + \text{H}_2$. In particular, large amounts of hydrogen were discovered in 2015 by the Cassini space probe in giant jets of matter emitted from beneath the surface of Enceladus, the ice satellite of Saturn.

The talk will briefly discuss some results of the joint high-pressure studies of the water-hydrogen system conducted by ISSP RAS, MSU and IPC PAS. Particularly, the lines of transformations between different crystalline phases of $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ were constructed for the first time at hydrogen pressures up to 10 kbar, an unusual new hydrate C_0 was discovered, the volume effects of phase transformations were measured, and the hydrogen content was determined for all studied phases (the liquid, ice Ih, hydrates sII, C_0 and C_1).

The investigation of the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}$ system explained some effects typical of most gas hydrates – for example, the combined crystallization of the hydrates and non-equilibrium phase ice Ih with a low gas content. It was also shown that along the melting line of the hydrates, the solubility of hydrogen in water reaches a maximum at a pressure of about 3 kbar, and then rapidly decreases. This suggests that the H_2 and H_2O fluids should not mix under the T-P interior conditions of the Earth, icy satellites and many other celestial bodies.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИОННО-ПУЧКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ

Афанасьев М.С.¹, Егоров Е.В.^{1,2,3}, Егоров В.К.², Чучева Г.В.¹

¹Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязино, Московская обл., Россия

²ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия, egorov@iptm.ru

³Финансовый университет при правительстве РФ, Москва, Россия
gvc@ms.ire.rssi.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.4

В работе приведены технические и аналитические параметры ионно-пучковых аналитических комплексов и охарактеризованы представляемые этими комплексами экспериментальные методы исследования различных материалов. Среди них наибольшее распространение получили: резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионов и рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении (PIXE). Метод РОР является базовым методом элементной диагностики многокомпонентных материалов, в том числе и сегнетоэлектрических. Он многоэлементен и позволяет диагностировать присутствие в веществе элементов от Be до U. Главной задачей РОР исследований является определение элементного состава по толщине изучаемой поверхности со стандартным разрешением по глубине 10 нм. Вследствие высокого разрешения по глубине метод характеризуется повышенными требованиями к качеству поверхности изучаемых структур. Метод не нуждается при количественном анализе материалов в использовании эталонов и стандартов. РОР применим к элементной диагностике твердых материалов и сухих остатков жидкостей, осажденных на специально подготовленные подложки. Пределы обнаружения метода составляют 0.1% ат. Недостаточность чувствительности РОР измерений компенсируется параллельным использованием PIXE. Пределы обнаружения примесей в этих измерениях зависят от экспериментальных условий и колеблются в интервале 10^{-6} – 10^{-8} % ат. Доступность регистрации присутствия легких элементов в материале ограничена свойствами входного окна рентгеновского детектора, и при использовании Be окон метод позволяет диагностировать элементы, начиная с фтора. Метод полуколичественный вследствие наличия матричного эффекта. В условиях применения плоских рентгеновских волноводов-резонаторов (ПРВР) позволяет анализировать элементный состав поверхностного слоя материалов толщиной 3-5 нм. Представлены экспериментальные данные элементного анализа твердых материалов и сегнетоэлектрических пленок.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №18-29-11029, №19-07-00271 и №19-29-03042).

ТЕРАГЕРЦОВАЯ ИМПУЛЬСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ АНАЛОГОВ МЕЖЗВЕЗДНЫХ И ОКОЛОЗВЕЗДНЫХ ЛЬДОВ

Гавдуш А. А. ^{1,2,*}, **Giuliano B. M.** ³, **Müller B.** ³, **Командин Г. А.** ¹,
Зайцев К. И. ^{1,2}, **Ивлев А. В.** ³ и **Caselli P.** ³

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
Москва, Россия;*

²*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия;*

³*Max Planck Institute for Extraterrestrial Physics, Garching, Germany*

arsenii.a.gavdush@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.5

Льды различной молекулярной композиции (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH и др.) составляют значительную часть вещества в межзвездном и околозвездном пространстве [1]. Знание диэлектрических характеристик подобных льдов необходимо для решения широкого спектра проблем астрофизики и астрохимии. Например, поверхностные химические процессы во льдах на пылевых частицах приводят к возникновению новых молекулярных соединений в космосе, в том числе органических [2,3]. В свою очередь, диэлектрическая проницаемость молекулярных соединений (например, CO [3]) используется при количественной оценке масс молекулярных облаков, что необходимо для понимания процессов формирования звездных систем. Создание и анализ базы данных диэлектрических характеристик льдов в терагерцовом (ТГц) и инфракрасном (ИК) диапазонах особенно актуально для интерпретации современных астрономических наблюдений [4,5].

Коллективом авторов создан экспериментальный стенд, позволяющий выращивать аналоги межзвездных и околозвездных льдов в лабораторных условиях путем осаждения из газовой фазы на холодную подложку, проводить их отжиг и спектроскопические измерения методами ТГц импульсной спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии [6,7]. Разработаны методы обработки сигналов спектрометров и решения обратной задачи, связанной с оценкой одновременно толщины и частотной зависимости ТГц комплексной диэлектрической проницаемости образца. С помощью разработанной установки получены пилотные результаты измерений льдов CO и H_2O , полученных при различных режимах осаждения и отжига [6,7]. Разработанная установка и методы будут применяться для спектроскопии льдов различного молекулярного состава, многокомпонентных и пористых систем.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-32-00816 «мол_а».

- [1] A.C.A. Boogert et al., Annual Review of Astronomy & Astrophysics **53**, 541 (2015).
- [2] A. Dutrey et al., Astronomy & Astrophysics **338**, L63 (1998).
- [3] P. Caselli et al., The Astrophysical Journal **523**, L165 (1999).
- [4] D. Doyle et al., Proceedings of the IEEE **97**(8), 1403 (2009).
- [5] R.D. Gehrz et al., Advances in Space Research **44**(4), 413 (2009).
- [6] B.M. Giuliano et al., Astronomy & Astrophysics **629**, A112 (2019).
- [7] A.A. Gavdush et al., EPJ Web of Conferences **195**, 06004 (2018).

НЕКОТОРЫЕ ПОСТУЛАТЫ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ, КОТОРЫЕ ТРЕБУЮТ СВОЕГО ПЕРЕОСМЫСЛЕНИЯ

Глезер А.М.^{1,2,3}

¹ *Национальный исследовательский университет «МИСиС», Москва, Россия*

² *ГНЦ РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина», Москва, Россия*

³ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

a.glezer@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.6

В докладе предпринята попытка по-новому взглянуть на некоторые, казалось бы, очевидные постулаты физики прочности и пластичности материалов, которые *a priori* активно используются в многочисленных исследованиях. Здесь мы попытаемся лишь сформулировать некоторые из них, а их некорректность с позиций современного материаловедения будет рассмотрена в представленном докладе.

Итак, постулаты, требующие переосмысления:

- Чем прочнее материал, тем он менее пластичный и, наоборот, чем пластичнее материал, тем он менее прочный.
- Упрочнение поликристаллических сплавов всегда определяется аддитивными вкладами твердорастворного, зернограницного, дисперсионного и дислокационного вкладов в общее упрочнение.
- Дисперсионное упрочнение тем эффективнее, чем меньше размер упрочняющих частиц второй фазы.
- Плотность дислокаций на металлографических (электронно-микроскопических) изображениях структуры деформированных материалов всегда однозначно определяет степень пластической деформации.
- В поликристаллических материалах всегда выполняется соотношение Холла – Петча.
- Макроскопические свойства твердых тел, и в частности их температурно – скоростные зависимости однозначно определяют конкретные механизмы элементарных (дислокационных) актов пластической деформации.
- Аморфные сплавы имеют низкие модули упругости, поэтому обладают низкой прочностью и высокой хрупкостью.
- Низкотемпературная пластическая деформация разрушает атомное упорядочение в твердых растворах (сверхструктурах)..

Исследование выполнено в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (2017/113 № 2097) и по гранту РФФИ № 18-02-00398.

СУПЕРПРОТОНИКИ - НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Гребенев В.В., Макарова И.П., Селезнева Е.В., Коморников В.А., Тимаков И.С.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

vadim.grebenev@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.7

В связи с растущими темпами энергопотребления активно ведутся исследования и разработки в области альтернативных источников энергии, и одно из самых быстроразвивающихся направлений - водородная энергетика. Топливные элементы, основным компонентом которых является протонообменная мембрана, обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую с очень высоким КПД (теоретически до 100%). При этом они экологически безопасны и не загрязняют окружающую среду.

Перспективными материалами для создания протонообменных мембран топливных элементов и других электрохимических устройств являются кристаллы-суперпротоники $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$, $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), обладающие при температурах 70 – 230°C протонной проводимостью порядка 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹·см⁻¹, обусловленной их структурными особенностями - формированием динамически разупорядоченных систем водородных связей [1].

С целью получения новых соединений проведены исследования многокомпонентных водно-солевых систем $CsHSO_4$ – CsH_2PO_4 – H_2O , $K_3H(SO_4)_2$ – $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ – H_2O , $Rb_3H(SO_4)_2$ – RbH_2PO_4 – H_2O , Cs_2SO_4 – Rb_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O , K_2SO_4 – Rb_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O , $(NH_4)_2SO_4$ – K_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O , $CsHSO_4$ – CsH_2PO_4 – $NH_4H_2PO_4$ – H_2O и определены условия воспроизводимого получения целого ряда кристаллов-суперпротононов, многие из которых получены впервые [2-4]. Выполнено исследование структуры и свойств полученных кристаллов комплексом физико-химических методов, включая импедансную спектроскопию и структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов.

Впервые обнаружены суперпротонные свойства при комнатной температуре в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \geq 57\%$) [5]. Выращенные кристаллы $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ уникальны по своей структуре [6] и химически устойчивы при довольно высокой для этого класса материалов температуре (до 125°C). Установлено, что замещение катионов (даже порядка несколько %) или групп AO_4 приводит к образованию дополнительных водородных связей в структуре суперпротононов $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ и может существенно изменять кинетику формирования суперпротонных фаз, обуславливая увеличение проводимости на порядок и более [5-7].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП (Минобрнауки, проект RFMEFI62119X0035). Водно-солевые системы исследованы при поддержке РФФИ (грант № 18-32-20050).

1. Макарова И.П. // ФТТ. 2015. Т. 57 (3). С. 433.
2. Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 645.
3. Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 967.
4. Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. С. 979.
5. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malysheva I.A. et al. // Acta Cryst B. 2017. V. 73. P. 1105.
6. Makarova I., Selezneva E., Grebenev V. et al. // Ferroelectrics. 2016. V. 500. P. 54.
7. Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П. и др. // Вестник Московского университета. С3. Физика. Астрономия. 2019. Т. 4. С. 52.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО КОНДО-ИЗОЛЯТОРА SmB_6

Демишев С. В.

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, 119991, Россия,

demis@lt.gpi.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.8

В работе представлены результаты исследования магнитных свойств нелегированных монокристаллов топологического Кондо-изолятора SmB_6 , следующие из измерений электронного спинового резонанса (ЭСР) [1] и статической намагниченности [2]. Впервые зарегистрирован сигнал высокочастотного (60 ГГц) ЭСР от парамагнитных центров, спонтанно возникающих на поверхности SmB_6 в результате магнитного перехода при $T^* \sim 5.3$ К, ведущего к нарушению симметрии обращения времени и «снятию» обусловленной ей топологической защиты поверхностных состояний. Статические магнитные свойства SmB_6 были исследованы в области температур $T < 10$ К в магнитном поле до 5 Тл. Анализ полевой зависимости намагниченности позволил установить, что нелинейный вклад в намагниченность при низких температурах в общем случае связан не только с локализованными магнитными моментами, но и с парамагнетизмом Паули поверхностных электронов. Такое поведение может быть интерпретировано в модели распада кондовских синглетов [3] с учетом перенормировки плотности поверхностных состояний [2]. Интересно, что оценка величины эффективных магнитных моментов, образующихся при $T < T^*$, дает аномально большие значения $\mu^* \sim 7\text{--}14\mu_B$, существенно превышающие $\mu^* \sim 3\text{--}5\mu_B$, ожидаемые для изолированного магнитного иона Sm^{3+} . Показано, что парамагнитные центры, с которыми связан сигнал ЭСР, характеризуются аномальной спиновой релаксацией. Время жизни таких центров оказывается на 6-7 порядков больше времени зарядовых/спиновых флуктуаций ($\sim 10^{-13}$ с), определяющих состояние однородной промежуточной валентности у SmB_6 . Для объяснения магнитных свойств SmB_6 , предложена модель [4], связывающая наблюдаемые аномалии многочастичным эффектом - образованием спиновых поляронов на поверхности [5]. Такой спиновый полярон представляет собой магнитный кластер, составленный из нескольких Кондо синглетов, и в котором локализован один дополнительный электрон. При этом магнитная структура кластера характеризуется скошенной структурой ферромагнитного типа (Рис. 1). Работа выполнена при поддержке проектом РФФИ 17-02-00127-а.

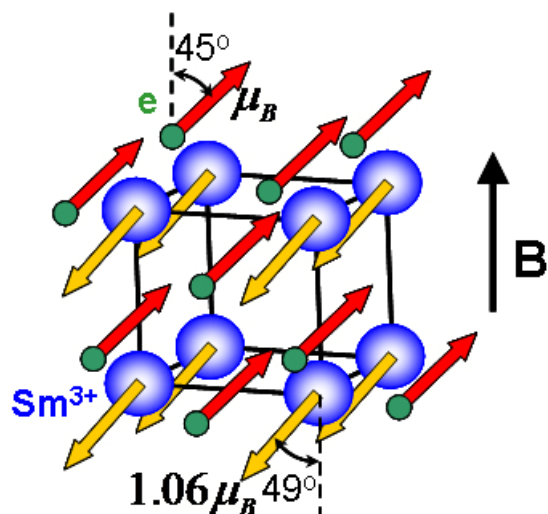


Рис. 1. Магнитная конфигурация спинового полярона на поверхности SmB_6 (модель). По работе [4].

[1] S.V.Demishev, et al., Scientific Reports, **8**, 7125 (2018).

[2] S.V.Demishev, et al., JETP Letters, **109**, 150 (2019).

[3] V.Alexandrov, P.Coleman, and O.Erten, Phys. Rev. Lett., **114**, 177202 (2015).

[4] S.V. Demishev et al., Appl. Mag. Res., 2019, in press.

[5] С.В.Демишев и др., Физика низких температур, **41**, 1243 (2015).

НОВЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ, ТЕРАПИИ И ХИРУРГИИ НА ОСНОВЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ САПФИРА

Долганова И. Н.^{1,2,*}, **Катыба Г. М.**^{1,3}, **Шикунова И. А.**¹, **Зотов А. К.**¹,
Александрова П. В.^{1,2}, **Решетов И. В.**⁴, **Зайцев К. И.**^{2,3}, **Курлов В. Н.**¹

¹*Институт физики твердого тела Российской академии наук,
Черноголовка, Россия;*

²*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия;*

³*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
Москва, Россия;*

⁴*Институт регенеративной медицины, Первый московский государственный
медицинский университет им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет),
Москва, Россия;*

: dolganova@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.9

Сапфир обладает уникальной комбинацией физических свойств, что делает его перспективным материалом для создания инструментов медицинской диагностики, терапии и хирургии [1]. Сапфировые инструменты способны работать в контакте с биологическими тканями и жидкостями, а также допускают многократную стерилизацию. Несмотря на перспективность данного материала, механическое изготовление сапфировых инструментов сложной формы и профиля сечения крайне затруднительно.

Тем не менее, разработанные методы выращивания профилированных кристаллов [2,3] позволяют преодолеть данную проблему и получать (непосредственно из расплава Al_2O_3) кристаллы со сложной геометрией сечения: ленты, трубки, иглы и др. Более того, возможно получение кристаллов с переменной (по длине) геометрией сечения, а также с одним или несколькими внутренними капиллярными каналами. Инструменты на основе профилированных кристаллов сапфира могут выполнять несколько функций, комбинируя оптическую диагностику, фотодинамическую и лазерную терапию, гипертермию, криодеструкцию, а также резекцию тканей [4–10]. В данном докладе представлены оригинальные разработки новых медицинских инструментов на основе профилированных кристаллов сапфира.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 19-79-10212 и грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-08-01230.

- [1] Katyba G.M. et al., Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials **64**, 133 (2018).
- [2] Antonov P.I. et al., Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials **44**(2), 63 (2002).
- [3] Abrosimov N.V. et al., Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials **46**(1–2), 1 (2003).
- [4] Kurlov V.N. et al., Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics **73**, 1341 (2009).
- [5] Shikunova I.A. et al., Journal of Crystal Growth **457**, 265 (2017).
- [6] Shikunova I.A. et al., Proceedings of SPIE **10716**, 1071605 (2018).
- [7] Shikunova I.A. et al., Optics & Spectroscopy **126**(5), 545 (2019).
- [8] Shikunova I.A. et al., Proceedings of SPIE **10716**, 1071605 (2018).
- [9] Dubyanskaya E.N. et al., Proceedings of SPIE **10685**, 1068529 (2018).
- [10] Dolganova I.N. et al., “Optimization of sapphire capillary needles for interstitial and percutaneous laser medicine,” Journal of Biomedical Optics (2019), under review.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОИСКУ СЛАБОВЫРАЖЕННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

Дудка А. П.^{1,2}, Хрыкина О. Н.^{1,2}, Болотина Н. Б.¹

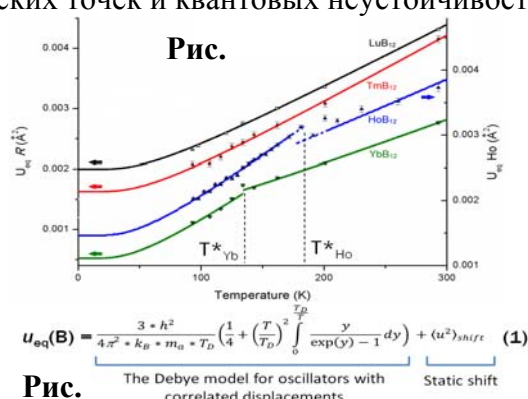
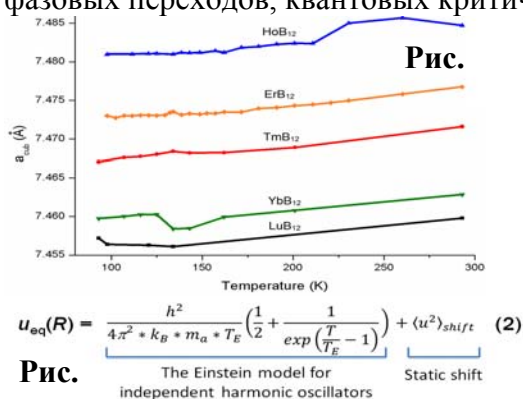
¹Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.10

Многие важные физические свойства кристаллов были обнаружены при экстремальных условиях. Поиск материалов с соответствующими свойствами приводил к расширению диапазона (температурного,...) реализации этих свойств. Пример – сверхпроводимость. Диапазон проявления интересных свойств может существовать в ограниченном интервале внешних воздействий, свойства могут воспроизводиться только при определенных условиях. Это затруднение можно преодолеть, анализируя температурную динамику параметров элементарной ячейки [1, Рис.1] и параметров атомных смещений (ADP). Нами предложен формализм и создана программа DebyeFit для количественной оценки температурно-зависимых изменений ADP при наличии мультитемпературных измерений [2, Рис.2]. Новый формализм [2, Рис.3,4] обеспечивает оперативное извлечение физически значимых параметров из дифракционных данных (характеристические температуры Эйнштейна и Дебая, разделение ADP на статическую и динамическую составляющие). Немаловажно, что кристаллографы и физики получают возможность работать с единой системой понятий и могут достичь лучшего взаимопонимания при анализе взаимосвязи структура – свойства. Программа DebyeFit успешно использована для моделирования ADP в редкоземельных боридах [3,4,5,6,7], ферроборатах [8], лангаситах [9] и показала, что «структурные изломы» соответствуют аномалии физических характеристик. Из Рис.2 ясно, что точка излома ADP может быть обнаружена, даже если дифракционные эксперименты в этой области не проводились. Таким образом, мы создали чувствительный инструмент структурной диагностики для обнаружения неявных фазовых переходов, квантовых критических точек и квантовых неустойчивостей.



Разработка методики структурного анализа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект RFMEFI62119X0035), изучение кристаллов HoB₁₂, ErB₁₂ поддержано РФФИ (№18-29-12005), изучение кристаллов GdB₆, TmB₁₂, YbB₁₂, LuB₁₂ – РФФИ (№ 17-12-01426).

[1]. Дудка и др./Кристаллография. Т.62.№4. С.669 (2017). [2]. Dudka et al./J.Appl.Cryst.52. 690 (2019). [3]. Bolotina et al./J.Phys.-Cond.Matt.30.26.265402 (2018). [4]. Sluchanko et al./Phys. Rev B.97.3.035150 (2018). [5]. Bolotina et al./J.Phys.Chem.Solids.129.434 (2019). [6]. Случанко и др. /Письма ЖЭТФ.108.10.715(2018). [7]. Sluchanko et al./J. Phys.:Condens.Matt.31.065604 (2019). [8]. Smirnova et al./Acta Cryst. B. 74.226 (2018). [9]. Дудка и др./ Кристаллография. (2020).

НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ 3-D МЕТАЛЛОВ: МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Муслимов А.Э., Каневский В.М., Жигалина О.М., Черкасов Д.А., Бедин С.А., Хайбуллин Р.И.*, Бизяев Д.А.*, Бухараев А.А.*

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва), * КФТИ РАН (Казань)

dzagorskiy@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.11

Массивы одномерных структур – нанопроволок (НП) из металлов группы железа представляют интерес как магнитные материалы, сенсоры, элементы спинтроники. В настоящей работе методом матричного (темплатного) синтеза на основе трековых мембран (ЛЯР, ОИЯИ) были получены НП различных типов. Были отработаны методы получения сплавов с различным соотношением элементов (FeCo и FeNi, содержание железа 6-63% и 15-74%, соотв.) и слоевых структур (Ni/Cu и Co/Cu) с различными длинами слоёв (от 10 до 500 нм). При получении слоевых НП экспериментально определены оптимальные напряжения для роста слоёв различных металлов. Анализ топографии и структуры проводился методами СЭМ, ПЭМ (с элементным анализом) и рентгеновским методом. Обнаружено, что в порах малого диаметра диаметр НП несколько выше измеренного диаметра пор. Показана зависимость элементного состава НП и их структуры от состава электролита:

Так, состав НП из сплавов отличается от состава электролита (содержание Fe увеличено) и изменяется по длине НП. Структура представляет из себя твёрдый раствор Ni или Co в Fe. В образцах с высоким содержанием Ni (или Co) наблюдалось выделение второй фазы – чистого Ni (или Co), с большим искажением решётки.

ПЭМ исследования слоевых НП позволили определить оптимальный способ контроля длины слоёв – по контролю заряда. Показано, что за счёт уменьшения длительности ростового импульса возможно снижение толщины до 30 – 10 нм (минимальная толщина зависит от диаметра пор). Дальнейшие попытки уменьшения длины слоёв приводили к формированию структур типа «стержень-оболочка» (медь-никель соотв.). Предложены способы получения магнитных слоёв с периодически изменяющейся длиной (для моделирования подмагничивающих слоёв).

Методы магнитометрии позволили выявить магнитную анизотропию формы слоевых НП (Co/Cu, диаметр 100 нм) с длинными слоями магнитного металла (Co, 250 и 500 нм) – ось НП являлась при этом осью лёгкого намагничивания. Напротив, НП с короткими слоями оказались практически изотропными. Для слоевых НП Ni/Cu анизотропия формы (при толщинах слоёв 250 и 500 нм) не проявлялась.

Методы МСМ (геометрия-исследование «торцов» НП в матрице) позволило выявить влияние соседних НП друг на друга (размагничивание - что, очевидно, является эффективным препятствием при попытке создания матриц с высокой плотностью магнитной записи). Отработаны методы закрепления единичных НП на плоской поверхности для их исследования методом МСМ (геометрия-«вдоль НП»). Сопоставление результатов АСМ и МСМ показало, что области одинаковой намагничённости («домены», длина 500 нм) могут включать несколько слоёв магнитного и немагнитного металла (длина около 70 нм). Приложение небольшого магнитного поля (16 мТл) приводит к изменению намагничённости слоевых НП.

Благодарности. Работа проводилась в рамках выполнения Госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и по программе фундаментальных исследований Президиума РАН на оборудовании ЦКП (проект RFMEFI 62119X0035). Часть работ по магнитным измерениям проводилась в рамках Госзадания КФТИ РАН. Авторы благодарят П.Ю.Апеля (ОИЯИ, г.Дубна) за мембраны.

ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА

Карпов М.И.

Институт физики твердого тела РАН
142432 г. Черноголовка, Моск. обл., ул. Академика Осипяна, 2
karpov@issp.ac.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.12

Сплавы эвтектического типа на основе систем ниобий - кремний и ниобий – углерод в последние годы являются объектами исследований, направленных на создание нового поколения жаропрочных сплавов, способных выдерживать более высокие температуры эксплуатации, чем современные суперсплавы системы никель – алюминий. В докладе представлены результаты исследования структуры, данные об испытании кратковременных механических свойств и испытаний на длительную высокотемпературную прочность в режиме высокотемпературной ползучести сложно легированных эвтектических сплавов ниобия с различным содержанием кремния и двух эвтектических сплавов ниобия, содержащих 20 ат% углерода. Образцы для исследования были изготовлены методом направленной кристаллизации. Полученные данные показали, что сплавы на основе системы ниобий-кремний при оптимальном содержании кремния способны выдерживать необходимый для последующей эксплуатации уровень нагрузки при температурах не выше 1300°C. Причиной этого является низкое сопротивление ползучести легированного интерметаллида Nb₅Si₃. Образцы сплава Nb₄₀Mo₄₀C₂₀ сохраняют высокую длительную прочность даже при 1500°C. Причиной этого является более высокое сопротивление высокотемпературной деформации упрочняющей фазы NbC. Представлены данные о зависимости скорости ползучести от напряжения определены величины энергии активации ползучести и параметра n, характеризующего зависимость скорости ползучести от напряжения. На основе их анализа предложены механизмы высокотемпературной деформации сплавов этого типа. Представлены данные о структуре малолегированных сплавов молибдена

Работа выполнена при поддержке РФФИ гранты 16-02-00384 и 19-02-00434 в рамках Государственного задания ИФТТ РАН и Программы Президиума РАН «Наноструктуры»:

САПФИРОВЫЕ ВОЛНОВОДЫ И ВОЛОКНА ДЛЯ ПЕРЕДАЧИ ТЕРАГЕРЦОВОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СУБ-ВОЛНОВОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Катыба Г. М. ^{1,*}, **Черномырдин Н. В.** ^{2,3}, **Долганова И. Н.** ^{1,3},
Скоробогатый М. А. ⁴, **Зайцев К. И.** ^{2,3}, **Курлов В. Н.** ¹

¹*Институт физики твердого тела Российской академии наук,
Черноголовка, Россия;*

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
Москва, Россия;*

³*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия;*

⁴*Polytechnique Montréal, Campus l'Université de Montréal, Montréal (Québec), Canada;
katyba_gm@issp.ac.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.13*

Сочетание физических свойств сапфира (прозрачности в широкой спектральной диапозоне, высокой механической прочности, термической и радиационной стойкости, химической инертности) с достоинствами метода выращивания из расплава профилированных кристаллов [1–3] (возможностью получения высококачественных кристаллов с заданной геометрией сечения и очень низкой шероховатостью поверхности) позволяет решить широкий спектр проблем оптики терагерцового (ТГц) диапозона, включая передачу электромагнитного излучения и визуализацию с высоким пространственным разрешением.

В докладе представлены результаты исследования возможности применения профилированных кристаллов сапфира для передачи электромагнитного излучения ТГц диапозона [3–9]. Разработаны и изготовлены жесткие сапфировые волноводы с полой сердцевиной, реализующие как фотонно-кристаллический, так и антирезонансный (ARROW – Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguide) механизмы передачи электромагнитного излучения и обеспечивающие малую дисперсию и низкие потери в широком спектральном диапозоне [3–6]. В то же время изучена возможность применения гибких сапфировых волокон со ступенчатой геометрией сечения в качестве зондов для ТГц сканирующей зондовой микроскопии. Высокий показатель преломления в ТГц диапозоне и, соответственно, существенная локализация волноводной моды в сапфировом волокне обеспечивают суб-волновое пространственное разрешение ТГц визуализации [7–9].

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 19-12-00402.

- [1] P.I. Antonov et al., Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials **44**(2), 63 (2002).
- [2] N.V. Abrosimov et al., Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials **46**(1–2), 1 (2003).
- [3] G.M. Katyba et al, Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials **64**(4), 133 (2018).
- [4] G.M. Katyba et al., Advanced Optical Materials **6**(22), 1800573 (2018).
- [5] K.I. Zaytsev et al., IEEE Transactions on Terahertz Science & Technology **6**(4), 576 (2016).
- [6] G.M. Katyba et al., Proceedings of SPIE **10333**, 103331C (2017)
- [7] I.V. Minin et al., Applied Physics Letters **114**(3), 031105 (2019).
- [8] N.V. Chernomyrdin et al., Proceedings of SPIE **11088**, 110880I (2019).
- [9] G.M. Katyba et al., “Step-index sapphire fiber and its application in a terahertz near-field microscopy,” Proceedings of SPIE (2019), in press.

МОРФОЛОГИЯ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ НАНО-ГЕЛЬ-ПЛЕНОК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *KOMAGATAEIBACTER RHAETICUS*

Архарова Н.А.¹, Хрипунов А. К.², Ракова Е.В.¹ Орехов А.С.¹, Ключковская В.В.¹

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт кристаллографии
им.А.В.Шубникова. Москва, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
klechvv@crys.ras.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.14

Макро- и микроструктурные особенности бактериальной целлюлозы (БЦ) безусловно определяют ее уникальные свойства (высокая прочность, степень полимеризации и индекс кристалличности), благодаря которым данный материал представляется перспективным в качестве матрицы различных композитных систем. Для получения гомогенных композитов исходная nano-гель-пленка БЦ подвергается диспергированию для получения однородной суспензии [1,2] или порошка в случае измельчения высушенной пленки [3]. При этом актуальным является исследование изменения морфологии пленки, полученной из дисперсий.

Целью данной работы является изучение морфологических особенностей пленок БЦ, сформированных из раствора диспергированной в лабораторном блендере nano-гель-пленки *Komagataeibacter rhaeticus*. Морфологию изучали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (НВРЭМ) на микроскопе Scios (FEI, USA) при ускоряющем напряжении 500 -1000 В в режиме вторичных электронов.

Установлено, что дезинтегрирование приводит к образованию фрагментов микрофибрилл и лент БЦ в водном растворе со средним размером 500 мкм (скорость вращения 2 000 об./мин) и – 300 мкм (15 000 об./мин). На Рис.1. представлены РЭМ изображения поверхности исходной и высушенных пленок, сформированных из водных растворов БЦ, фрагментированной при разных скоростях блендера.

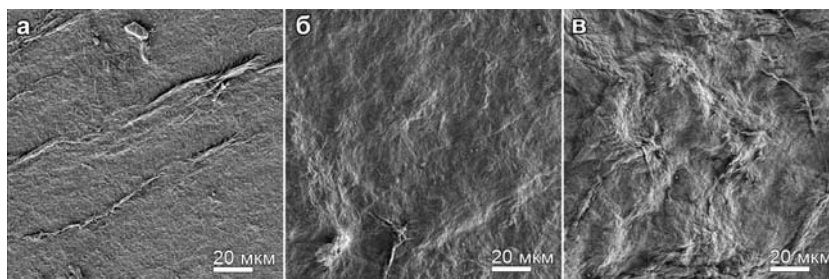


Рис.1. РЭМ изображения поверхности высушенных пленок: исходной nano-гель-пленки - (а) и полученных из суспензий после дезинтегрирования nano-гель-пленки БЦ *Komagataeibacter rhaeticus* при скоростях 2 000 об./мин- (б) и 15 000 об./мин - (в).

Изучены боковые сколы пленок. Показано, что в высушенных пленках из дезинтегрированной БЦ текстурированность сохраняется, несмотря на отсутствие четкой укладки листов, наблюдаемой в исходной nano-гель-пленке. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

[1]. Романов Д.П., Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г. и др. Нанотекстуры композитов, образующихся при взаимодействии гидроксиапатита и целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus*// Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. - С.485-495

[2]. Arkharova N., Suvorova E., Severin A. et al. SEM and TEM for structure and properties characterization of bacterial cellulose/hydroxyapatite composites// Scanning. -2016. - V.38. - P.757-565.

[3]. Albu M.G., Vuluga Z., Panaitescu D.M. et al. Morphology and thermal stability of bacterial cellulose/ collagen composites// Cent. Eur. J. Chem. - 2014. -12(9).- P.968-975.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ МЕХАНИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ И УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Ю.Р. Колобов

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва
kolobov@icp.ac.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.15*

На основе результатов оригинальных исследований проводится анализ закономерностей и физических механизмов формирования зеренно-субзеренной структуры с размерами элементов такой структуры в нано- и субмикронном диапазонах в условиях обработки металлов и сплавов по классическим и новым режимам механико-термической обработки, а также при взрывном и импульсном (воздействие фемтосекундным лазерным облучением) нагружении металлов и сплавов.

С учетом общих признаков сочетания термического и силового воздействий при самых различных видах и режимах механико-термической обработки (различные модификации методов интенсивной пластической деформации, воздействие большой (мегапластической) и другими видами пластической деформации (кручение со сдвигом, винтовая экструзия, поперечно-и продольно-винтовая прокатки и другие) по физическим условиям рассматриваемые воздействия на металлические материалы во многих случаях приводят к формированию фрагментированных структур и, в процессе или после этого, путем эволюции дислокационно-дисклинационных ансамблей, в том числе путем протекания термически-активируемых процессов полигонизации и рекристаллизации.

Рассматриваются новые возможности существенного повышения прочности с сохранением, а в некоторых случаях и увеличением пластичности, достигаемые не только путем измельчения зеренной структуры металлических материалов методами ИПД (главными из них считаются равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под высоким давлением), но и в ряде случаев с большим успехом и при существенно более низких затратах с использованием указанных выше традиционных методов обработки металлов давлением в сочетании с известными и новыми способами поперечно-винтовой и сортовой прокаток. Специальное внимание уделено новым возможностям значительного измельчения зеренной структуры и наноструктурирования при высокоскоростной деформации и фемтосекундном лазерном облучении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН, проект №32 и темкарты ИПХФ РАН №0089-2019-0017.

ТЕРАГЕРЦОВАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК In_2O_3

Командин Г. А.*, Породинков О. Е., Чучупал С. В.,
Ноздрин В. С. и Спектор И. Е.

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
Москва, Россия;*

gakomandin@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.16

Тонкие пленки проводящих оксидов нашли широкое применение в оптоэлектронных преобразователях, например, солнечных элементах [1]. В видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах широко применяются соединения на основе оксида индия. При его легировании оксидом олова удается существенно оптимизировать электрооптические характеристики пленок [2]. Удельное статическое сопротивление таких тонких пленок по порядку величины составляет 10^{-3} – 10^{-4} Ω/cm , а коэффициент пропускания в видимом диапазоне достигает 80–85 %. Целью нашей работы было определение величин динамической проводимости тонких пленок оксида индия (In_2O_3) и оценка возможности их применения в оптико-электронных преобразователях дальнего ИК и терагерцового (ТГц) диапазонов. Для оксидов такого класса характерным типом функции отклика является сумма друдевского вклада свободных носителей, релаксаций и поглощения на фононных модах. Спектры пропускания и отражения тонкой пленки In_2O_3 , осажденной на подложку из плавленого кварца, измерены с помощью ИК-фурье спектрометра и спектрометра на базе ламп обратной волны (ЛОВ). Полученные спектры проанализированы с применением классической модели дисперсии Друде-Лоренца. Моделирование электродинамического отклика двухслойного образца позволило определить дисперсионные параметры пленки, характеризующие проводимость и фононное поглощение. По полученным параметрам модели Друде рассчитаны модельные спектры пропускания и динамической проводимости самой пленки. В ТГц диапазоне величина проводимости достигает 3×10^2 Ω/cm и соответствует пропусканию не менее 5 %. Несмотря на низкий коэффициент пропускания, пленка In_2O_3 все же может применяться в качестве проводящего слоя на низкочастотном краю ТГц диапазона, где влияние фононного поглощения становится малым. Необходимо отметить компромиссный характер управления друдевскими параметрами проводящего слоя, в том числе путем его легирования. Для ТГц приложений оптимальными будут пленки со сравнительно невысокой статической проводимостью и средними величинами друдевского затухания.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-27010.

[1] S. Li, Z. Shi, X. Li, Vacuum **145**, 262 (2016).

[2] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kaffafi, D.B. Chrisey, Journal of Applied Physics **86**, 6451 (1999).

ПЕРЕСТРОЙКА ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ ПРИ МИГРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Куликов А.Г., Петренко А.А., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

ontonic@gmail.com DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.17

В работе исследована динамика приповерхностных изменений дефектной структуры в монокристалле тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) с ионной проводимостью при воздействии на образец постоянным внешним электрическим полем высокой напряженности до 1,4 кВ/мм. Результаты получены с помощью *in situ* рентгенодифракционного метода (рис. 1а) и дополнены электрофизическими измерениями [1]. Обнаружен аномальный рост удельной проводимости кристалла при полях >150 В/мм. Механизм возникновения данного эффекта связан с миграцией носителей заряда и их скоплением в тонком приповерхностном диффузном слое [2]. Приложение электрического поля в направлении полярной оси [001] кристалла вызывает два процесса, обусловленных двумя типами ионной проводимости (Li^+ и V_O^{++}). В зависимости от напряженности прикладываемого поля зафиксировано нелинейное уширение и сдвиг дифракционного пика в сторону меньших углов, что отражает вклад миграции как ионов лития, так и вакансий кислорода (рис. 1б). Длительное приложение полей высокой напряженности вызывает в кристалле $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ квазиобратимые структурные изменения с эффектом памяти. При помощи времяразрешающей дифрактометрии [3] изучена динамика процесса в начальный этап формирования экранирующего слоя за счет перераспределения мобильных ионов лития с временным разрешением 10 мс.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «выращивания и подготовки кристаллов» и фонда РФФИ (гранты № 18-32-00410 мол_а и № 19-52-12029 ННИО_а) в части «получения экспериментальных результатов» и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

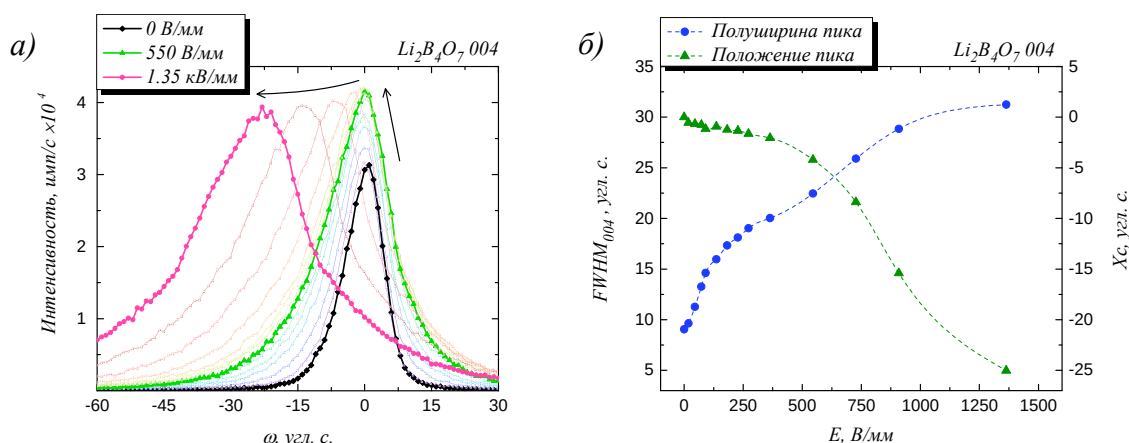


Рисунок 1. а) Эволюция КДО рефлекса 004 тетрабората лития по мере увеличения напряженности внешнего электрического поля, прикладываемого к кристаллу. б) Зависимость полуширины и положения пика рефлекса 004 от напряженности поля.

[1]

А.Г. Куликов, Ю.В. Писаревский, А.Е. Благов, и др. // *ФТТ* **61**(4) с.671 (2019)

[2] А.Г. Куликов, А.Е. Благов, Н.В. Марченков, и др. // *Письма в ЖЭТФ* **107**(10), с.679 (2018)

[3] N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, A.A. Petrenko, et al. // *Rev.Sci.Instrum.* **89**(9), 095105 (2018)

СВЕРХРЕШЕТОЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ С НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ ДЛЯ СИСТЕМ ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**Лаврухин Д. В.^{1,2}, Ячменев А. Э.^{1,2}, Хабибуллин Р. А.¹,
Буряков А. М.³, Мишина Е. Д.³, Пономарев Д. С.^{1,2}**

¹Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники
имени В.Г. Мокерова РАН, Москва, Россия;

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

³МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия;
ponomarev_dmitr@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.18

Одним из основных трендов последних лет в области терагерцовой (ТГц) фотоники является создание высокоэффективных оптико-ТГц преобразователей на основе полупроводниковых материалов с заданными свойствами. Ключевая проблема таких преобразователей заключается в довольно низкой излучаемой мощности ТГц излучения, которая определяется эффективностью преобразования оптического излучения ультракороткого лазерного импульса в электромагнитные колебания ТГц диапазона [1]. Решение данной проблемы упирается в две фундаментальные задачи:

- обеспечение сверхмалых времен жизни фотоносителей заряда в фотопроводящем материале при сохранении относительно высокой подвижности;
- увеличение эффективности поглощения оптического излучения возбуждения фотопроводящим слоем ТГц преобразователя [2].

Нами были предложены сверхрешеточные наноструктуры InGaAs/InAlAs с искусственно введенными в функциональные слои упругими деформациями, что привело к значительному уменьшению времени жизни фотоносителей заряда $\tau \sim 1.7$ пс за счет увеличения микросплавного рассеяния (рассеяния на неоднородностях состава) и рассеяния на шероховатостях гетероинтерфейса InGaAs/InAlAs и InGaAs/InAs. Поскольку упругие деформации способствуют сжатию (напряжению) фотопроводящих слоев InGaAs по отношению к барьерным слоям InAlAs, это привело к дополнительному уменьшению энергии запрещенной зоны в слоях InGaAs. Как следствие, при уменьшении энергии запрещенной зоны возросла избыточная энергия фотонов, что способствовало заметному (10–100 кратному) увеличению интенсивности ТГц излучения по сравнению с решеточно-согласованной структурой [3].

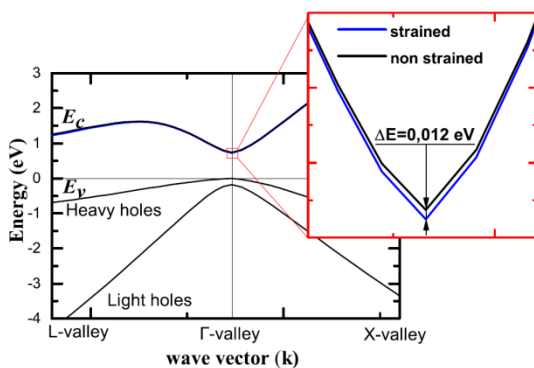


Рис. 1. Зонная структура фотопроводящего слоя InGaAs в напряженной сверхрешеточной наноструктуре.

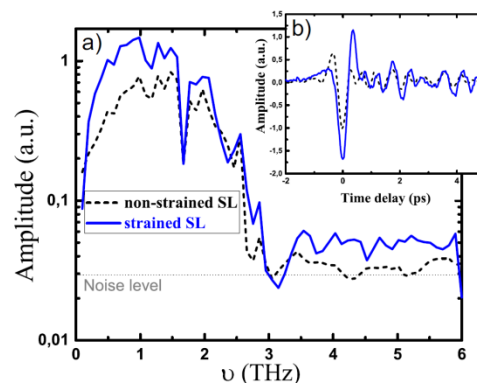


Рис. 2. Спектр излучаемой мощности в напряженной и решеточно-согласованной сверхрешеточной наноструктуре [3].

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-79-10195.

Список литературы

- [1] D.V. Lavrukhin et al, Semiconductor Science and Technology, 34 (3), 034005 (2019)
- [2] D.V. Lavrukhin et al, AIP Advances 9, 015112 (2019)
- [3] D.S. Ponomarev et al, Journal of Applied Physics, 125 (15), 151605 (2019)

FORMATION OF VORTEX MOTION IN THE BULK AND ON THE SURFACE OF VISCOUS LIQUID

Filatov S.V., Levchenko A.A., Mezhev-Deglin L.P.

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

levch@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.19

Recently it has been demonstrated in [1,2] that waves on the surface of a liquid which propagate at an angle to each other generate vortex motion on the liquid surface. Two perpendicular standing waves form a vortex lattice on the surface of a liquid with spacing equal to the wavelength [2]. There are two mechanisms of generation of such vortex motion. In the first mechanism, vorticity on the surface of a liquid is formed due to the Stokes drag Ω_{St} , in the second one it is formed due to the nonlinear wave interaction Ω_E . In a stationary state, vorticity distribution over the surface $\Omega(x,y,z)$ is described by a sum of two identical terms [2] differing in the multipliers and does not depend on the viscosity

$$\Omega(x,y,z) = (e^{-2kz} + \sqrt{2}e^{-\sqrt{2}kz}) H_x H_y \omega k^2 \sin(\phi) \sin(kx) \sin(ky)$$

The experimental procedure was used previously in the experimental studies [2]. The bath was glued from 1-cm-thick transparent glass. It was filled with 70 l of liquid; thus, the depth of liquid in the bath was 10 cm. Wave generators consisting of actuators and plungers were mounted on a supporting frame and placed on a Standa table. Waves on the water surface were excited by the plungers, i.e., the tubes made from stainless steel with a diameter of 9 mm which were semi-immersed in water and performed vertical oscillations. The length of the tubes was 68 cm. Pioneer TS-W254R subwoofers with a rated power of 250 W were used as the wave generator actuators. Sinusoidal signals were generated by an Agilent 33522B dual-channel generator, amplified, and supplied to the subwoofers. In the experiment, the phase difference of signals ϕ in the channels was set to 90° . To visualize vortex motion, polyamide 12 particles with density close to that of water were injected into the bulk or on the surface.

Penetration of a vorticity lattice formed by waves propagating on the surface at an angle to each other into the bulk of distilled water was studied experimentally. It is shown that along with the Stokes drag it is necessary to regard nonlinear wave interaction in order to explain experimental time dependences of average vorticity. Vorticity distribution over the depth of a liquid is described by a sum of two exponents considering the contribution of both mechanisms. It is determined that formation of large-scale vortex flows leads to deformation of a vortex lattice and a decrease in an average value of the amplitude of lattice vorticity as a result of its drift.

We have measured the time dependence of the average amplitude of the vorticity of vortices at the lattice sites on the surface of water-glycerol solutions after the excitation of two surface perpendicular waves with a frequency of 3 Hz was turned on. It is noted that in order to achieve the best agreement between the experimental data and theoretical calculations, it is necessary to assume the presence of an elastic film on the surface of the liquid. Taking into account the influence of the film, it was shown that in a stationary state the vorticity amplitude generated by perpendicular nonlinear waves practically does not change when the kinematic viscosity coefficient of the glycerin-water solution increases by more than 10 times.

1. S.V. Filatov, V.M. Parfenyev, S.S. Vergeles, M.Yu. Brazhnikov, A.A. Levchenko, V.V. Lebedev, Physical Review Letters, 116, 054501 (2016)
2. S.V. Filatov, S.A. Aliev, A.A. Levchenko, D.A. Khramov, JETP Letters, vol. 104, 10, pp.: 702-708 (2017)

ВЛИЯНИЕ ВМОРОЖЕННЫХ НЕМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ПОТТСА

Муртазаев А.К., Бабаев А.Б., Атаева Г.Я.

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала

akai2005@mail.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.20

Изучение фазовых переходов (ФП) и критических явлений (КЯ) в магнитных материалах, содержащих примеси, и другие дефекты структуры представляет большой теоретический и экспериментальный интерес [1]. Это обусловлено тем, что большинство реальных твердых тел всегда содержит примеси и другие дефекты структуры, присутствие которых влияет на их физические свойства и, в частности, может существенно влиять на поведение систем при ФП. Поэтому в последнее время усилия многих исследователей были направлены на то, чтобы понять, как те или иные дефекты структуры влияют на поведение различных систем при ФП.

На основе эвристических аргументов было показано, что замороженные немагнитные примеси изменяют критические показатели системы, если соответствующий показатель теплоемкости чистой системы положителен (критерий Харриса [2]). В тоже время имеются основания предполагать, что немагнитные примеси оказывают совершенно другое влияние, вплоть до изменения рода ФП на системы описываемых моделями Поттса. При изучении этих вопросов лабораторные и теоретические исследования сталкиваются с большими и труднопреодолимыми проблемами.

В настоящей работе на основе кластерного алгоритма метода Монте-Карло (МК) [3] исследуется влияние слабого беспорядка, реализованного в виде замороженных немагнитных примесей на ФП в двумерных системах, описываемых моделями Поттса. В частности, приведены результаты для пятивершинной модели Поттса на квадратной решетке.

Гамильтониан спиновой системы описываемой моделью Поттса с числом состояний спина q имеет следующий вид

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \cos \theta_{i,j}, \quad (1)$$

θ_{ij} - угол между взаимодействующими спинами S_i - S_j , J – параметр обменного ферромагнитного взаимодействия, $\rho_i=1$, если узел i занят магнитным атомом, и $\rho_i=0$ если в i узле немагнитная примесь. Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями при концентрациях спинов $p=1.00, 0.90$. Исследовались системы с линейными размерами $L \times L = N$, $L=20 \div 120$. Для определения температуры ФП и анализа характера ФП использовался метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [4]. Температуры ФП $T_f(p)$ в единицах $|J|/k_B$ равны: $T_f(1.0)=0.8515(1)$, $T_f(0.90)=0.731(2)$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что внесение слабого замороженного беспорядка ($c=0.10$, $c=1-p$) в виде немагнитных примесей в рассматриваемую модель приводит к ФП второго рода.

1. Ма Ш. // Современная теория критических явлений.-1980.-Мир.-Москва.
2. Harris A.B., J. Phys. C **7**, P. 1671 (1974).
3. Wolff U., Phys. Lett. **62**, 361 (1989).
4. K. Eichhorn, K. Binder, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 5209 (1996).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИСТОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛА GaSb:Te В НЕВЕСОМОСТИ ПО ДАННЫМ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСИ

А.Э.Волошин¹⁾, А.И.Простомолотов²⁾, Н.А.Верезуб²⁾, Т. Nishinaga³⁾

1) Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова, Москва, Россия

2) Институт проблем механики им. А.Ю. Иилинского РАН, Москва, Россия

3) Tokyo University, Tokyo, Japan

voloshin@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.21

Неоднородное распределение примеси в кристалле обусловлено условиями его выращивания, поэтому анализ примесной неоднородности позволяет восстановить многие параметры роста кристалла. Такой анализ проводится на примере кристалла GaSb:Te, полученного в результате весьма успешного космического эксперимента, проводившегося, однако, при полном отсутствии контроля параметров роста. Результаты предварительного исследования образца методом количественной рентгеновской топографии сообщались нами ранее [1]. Полученная карта распределения Te в образце позволяет восстановить скорости роста различных зон кристалла и конвективного потока и их изменения во времени. Для расчетов используется доработанная модель Бартона-Прима-Слихтера [2]. По данным о

распределении примеси рассчитаны величины осевого и радиального температурных градиентов и скорости охлаждения. Анализируется возможный механизм образования полос неоднородности. Показано, что даже незначительные смещения образца (~ 50-100 мкм), приводящие к скачкам температуры ~0,1 °К, способны привести к образованию заметной неоднородности распределения примеси.

На основе полученных оценок анализируются оптимальные условия выращивания кристаллов полупроводников в условиях микрогравитации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

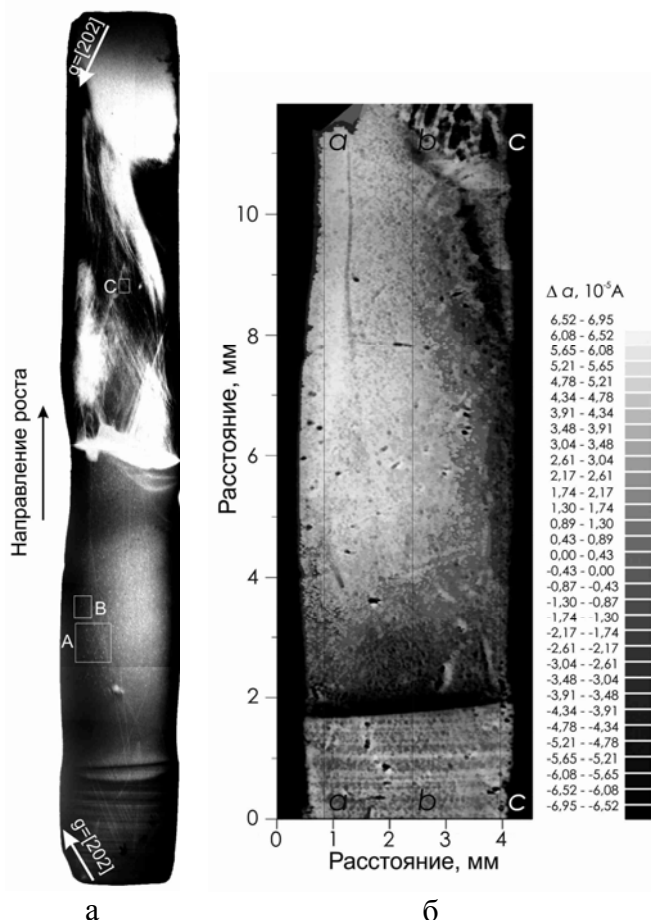


Рис. 1 Рентгеновская топограмма кристалла GaSb:Te (а) и карта вариаций параметра решетки, полученная методом количественной рентгеновской топографии, для средней части кристалла (б)

[1] А. Е. Voloshin, Т. Nishinaga, Р. Ge, С. Huo. J. Cryst. Growth, 2002, v.234, №1, p.12–24.

[2] А.Э. Волошин. Кристаллография, 2013, т. 58, № 6, с. 942–951.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДИК С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ЗАРЯДОПЕРЕНОСА В КРИСТАЛЛАХ БИФТАЛАТА КАЛИЯ И БИФТАЛАТА РУБИДИЯ

А.А. Петренко^{1,2}, Ю.В. Писаревский^{1,2}, А.Г. Куликов^{1,2}, А.Е. Благов^{1,2}.

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

diacon0301@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.22

Использование методик с временным разрешением представляет огромную важность для изучения динамики быстропротекающих процессов, протекающих в кристаллических образцах, в частности, исследования дефектной структуры и свойств материалов, подвергающихся различного рода внешним воздействиям. Подобные исследования дают понимание процесса переноса заряда в кристаллах с ионной проводимостью, приводящего к образованию новых двумерных приповерхностных структур и новых фаз во внешнем электрическом поле [1].

С использованием метода времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии с использованием быстродействующего временного многоканального анализатора на лабораторном рентгеновском источнике ($\lambda[\text{MoK}\alpha_1] = 0,70932 \text{ \AA}$) [2], проведены исследования динамики изменения параметров кривой дифракционного отражения (КДО) при воздействии внешнего электрического поля напряжённостью 1 кВ/мм на кристаллы бифталата калия ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) и бифталата рубидия ($\text{C}_8\text{H}_5\text{RbO}_4$) с временным разрешением до 10 мс. Измерялись КДО рефлексов 400, 070 и 004 данных кристаллов при обеих полярностях электрического поля, приложенного вдоль направления [001]. Быстрый сдвиг КДО связан с пьезоэффектом и проявляется для обоих типов кристаллов. Кроме того, в кристаллах $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ обнаружены более медленные по кинетике протекания эффекты, вызванные процессом зарядопереноса, предположительно, за счет легких и мобильных ионов калия и приводящие к релаксационному изменению параметра решетки и интегральной интенсивности дифракционных пиков. Особенно явно данный процесс наблюдается в направлении [010], что можно объяснить наличием анизотропии проводимости в кристалле.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

[1] А.Г. Куликов и др. // ФТТ **61**(4) с.671 (2019)

[2] N.V. Marchenkov, et al. // *Rev. Sci. Instrum.*, **89**, 095105 (2018)

SUPERCONDUCTING CURRENT IN MESA-STRUCTURES WITH THE INTERLAYER WITH STRONG SPIN-ORBIT INTERACTION

Petrzhik A.M.^{1*}, Constantinian K.Y.¹, Ovsyannikov G.A.¹, Shadrin A.V.^{1,2},
Kislinskii Yu.V.¹, Cristiani G.³, Logvenov G.³

¹ Kotel'nikov IRE RAS, Moscow, Russia, *

² MIPT, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

³ Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany

petrzhik@hitech.cplire.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.23

We report on observation of superconducting current and AC Josephson effect in mesa-heterostructures with the interfaces comprised spin-singlet superconducting electrodes, coupled by a barrier made from strontium iridate, a material with the strong spin-orbit interaction. The mesa-structures were Nb/Au/Sr₂IrO₄/YBa₂Cu₃O_x with $d=5$ nm and 7 nm thick Sr₂IrO₄, which is known as a canted antiferromagnetic insulator with a weak magnetic moment from Ir atoms and with spin-orbit interaction energy $E_{SO} \sim 0.4$ eV. The critical current of the mesa-structures increased with decreasing temperature similarly as the voltage of the energy gap singularity of Nb film [1]. The superconducting critical current density was $j_c \approx 0.3$ A/cm² at $T=4.2$ K for mesa-heterostructures with $d=7$ nm and a few times higher for $d=5$ nm. The zero-bias conductance peak has been observed due to low energy states originated at Sr₂IrO₄/YBa₂Cu₃O_x interface. Under influence of weak magnetic field the critical current $I_C(H)$ dependences showed Fraunhofer-like pattern indicating absence of pinholes, supported also by oscillating with microwave power Shapiro steps. Fiske resonance steps with voltage positions deviated from the ordinary ones were registered for mesas with $d=5$ nm.

1. A.M. Petrzhik, K.Y. Constantinian, G.A. Ovsyannikov, A.V. Zaitsev, A.V. Shadrin, A. S. Grishin, Yu.V. Kislinskii, G. Cristiani, G. Logvenov. Phys. Rev. **B100**, 024501 (2019).

This work was performed within the framework of a state task and was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects 19-07-00274, 18-37-00170).

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3 , ВЫЗВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Пиляк Ф.С., Благоев А.Е., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В.,
Фридкин В.М., Ковальчук М.В.**

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

FPilyak@yandex.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.24

Изучение динамики процессов в кристаллических структурах, вызванных внешними воздействиями, требует применения времяразрешающих методов и подходов, среди которых стоит выделить рентгеновскую дифракцию в силу своей информативности и чувствительности к деформациям кристаллической решетки.

В данной работе впервые реализована методика времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии [1] при воздействии на образец интенсивным импульсным лазерным излучением ($\lambda = 532$ нм) для изучения динамики фотоиндуцированных процессов в кристаллах ниобата лития с примесью железа ($\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$) [2] с примесью Fe 0,02% и 0,05%. Была проведена оценка времен насыщения (156 с и 82 с для образцов с примесью 0,02% и 0,05% соответственно) и релаксации фотоиндуцированного электрического поля (133 с и 77 с) (рис. 1б). Также было показано, что при облучении образца 0,05% его удельное сопротивление возрастает втрое ($\rho_{\text{dark}} = 5,3$ ГОм·м, $\rho_{\text{light}} = 15,1$ ГОм·м), тогда как в образце с меньшей концентрацией изменения оказываются незначительными ($\rho_{\text{dark}} = 101,7$ ГОм·м, $\rho_{\text{light}} = 113,4$ ГОм·м). Методом времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии была получена динамика процессов при воздействии лазера (временное разрешение 25 мс) (рис. 1а). Первоначальный скачок кривой вызван пьезоэлектрическим эффектом и процессом формирования фототока, последующий сдвиг в сторону больших углов происходит за счет теплового расширения кристаллической решетки. Релаксационный сдвиг после выключения лазерного излучения вызван с пьезоэлектрическим откликом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

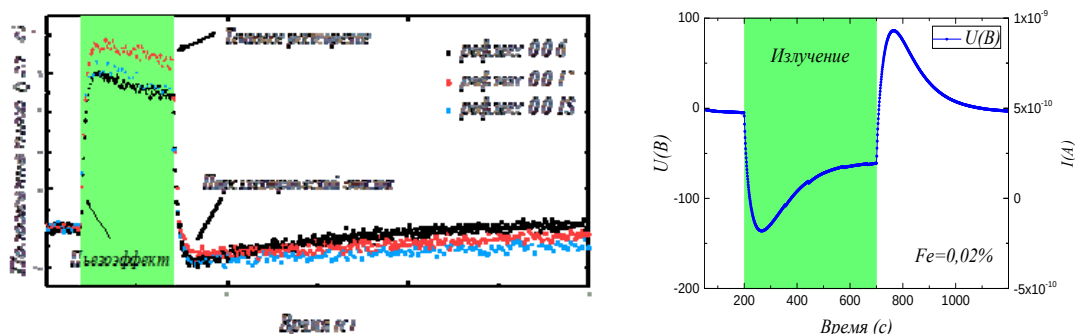


Рисунок 1. а) Динамика изменения положения пиков КДО рефлексов с различной глубиной экстинкции при облучении кристалла лазерным импульсом длительностью 2.5 с; б) Кинетика фотоиндуцированного $U(t)$ в кристалле при облучении лазером.

[1] V.M. Fridkin, B.N. Popov, K.A. Verhovskaya // *Phys. Stat. Sol.* **39**, 193 (1977)

[2] N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, A.A. Petrenko, et al. // *Rev. Sci. Instrum.* **89**(9), 095105 (2018)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ Cr^{3+} ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ХРОМА В ТИТАНАТ СТРОНЦИЯ (SrTiO_3)

**А.А. Суханов¹, И.В. Янилкин^{1,2}, В.Ф. Валеев¹, В.И. Нуждин¹,
Р.И. Хайбуллин¹, Л.Р. Тагиров^{1,2}, В.К. Воронкова¹**

¹ Казанский физико-технического института им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия

² Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,
Россия

vio@kfti.knc.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.25

Представлены результаты структурных (методом РФЭС) и магниторезонансных (ЭПР) исследований монокристаллических пластин титаната стронция (SrTiO_3), легированных примесью хрома с высокой концентрацией методом ионной имплантации. Показано, что температура оксидной матрицы во время ионной имплантации, при комнатной (300 К) или повышенной (900 К) температуре, существенно влияет на валентное состояние имплантированной примеси хрома (Cr^0 или Cr^{3+}) и глубинные профили ее распределения в матрице SrTiO_3 . Методом ЭПР установлено, что в результате имплантации примеси хрома при повышенной температуре подложки во время облучения, в поверхностном имплантированном слое оксида доминируют центры окраски в форме трехвалентных ионов хрома в кубическом окружении с g-фактором $g=1.976$ и величиной константы сверхтонкого взаимодействия с магнитным ядром изотопа ^{53}Cr , $A=16.2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Из сравнения этих данных с параметрами для кубического примесного центра Cr^{3+} в монокристалле SrTiO_3 сделан вывод о локализации этого центра в структурных позициях титана. При имплантации примеси хрома в SrTiO_3 при комнатной температуре подложки в спектрах ЭПР, кроме кубических центров Cr^{3+} , детектировались дополнительные сигналы, связанные, по-видимому, с формированием кислородных вакансий в имплантированном оксиде. Однако количество этих дополнительных центров существенно не меняется даже после высокотемпературной термической обработки образцов в атмосфере воздуха при температуре вплоть до 900 К. Отмечено, что подобного типа сигналы появляются и в спектрах образцов SrTiO_3 , полученных в результате “горячей” имплантации и затем подвергнутых высокотемпературному термическому отжигу.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ по постановлению 220, договор № 14.W03.31.0028 с ведущей организацией КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

СРАВНЕНИЕ ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ МУТАНТНОЙ ФОРМЫ L-АСПАРАГИНАЗЫ *WOLINELLA SUCCINOGENES*

Тимофеев В. И.^{1,2}, Жухлистова Н. Е.¹, Куранова И. П.^{1,2}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия, inna@ns.crys.ras.ru

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия, tostars@mail.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.26

L-Аспарагиназа *Wolinella succinogenes* (WAS) относится к классу **амидогидролаз**, катализирующих гидролиз аспарагина до аспарагиновой кислоты, и наряду с другими L-аспарагиназами используется в медицине как эффективное противоопухолевое средство. Преимуществом WAS при терапевтическом применении является её низкая глутаминазная активность, с присутствием которой связывают токсичность препаратов аспарагиназ. В работе [1] показано, что мутантная форма L-аспарагиназы *Wolinella succinogenes* (WASm), с двумя заменами в полипептидной петле, ограничивающей активный центр, имеет на порядок меньшую глутаминазную активность по сравнению с исходным ферментом.

В настоящей работе методом диффузии паров растворителя выращены кристаллы апо-формы WASm, принадлежащие моноклинной ($a=62.820 \text{ \AA}$, $b=109.170 \text{ \AA}$, $c=87.700 \text{ \AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=95.50^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, пр. гр. $P2_1$) и ромбической ($a=60.619 \text{ \AA}$, $b=79.959$, $c=108.469 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$, пр. гр. $P22_12_1$) пространственным группам. Для кристаллов обеих модификаций собраны дифракционные наборы при разрешении 1.7 и 1.5 $\text{\AA}$, и методом молекулярного замещения установлены пространственные структуры. В независимой части ячейки в моноклинных кристаллах содержится тетрамерная молекула фермента, а в ромбических кристаллах - один из димеров. При совмещении субъединиц молекулы (пр. гр. $P2_1$) по C α -атомам $\text{rmsd}_{\text{сред}}$ колеблется в пределах 0.091-0.120 $\text{\AA}$, максимальное отклонение наблюдается для остатков подвижных петель и не превышает 1.295 $\text{\AA}$. При совмещении двух независимых субъединиц апо-формы молекулы (пр. гр. $P22_12_1$) по C α -атомам $\text{rmsd}_{\text{сред}}$ равно 0.301 $\text{\AA}$, максимальные отклонения (до 6.843 $\text{\AA}$) наблюдаются для аминокислотных остатков петли 266-294, один из остатков которой (Glu287) входит в состав активного центра.

При наложении тетрамерных молекул обеих кристаллических модификаций среднеквадратичное отклонение ($\text{rmsd}_{\text{сред}}$) составляет 0.339 $\text{\AA}$. Максимальное значение rmsd , равное 6.929 $\text{\AA}$, наблюдается для остатка Glu287, имеющего разные конформации в субъединицах обеих кристаллических модификаций. Упаковка молекул в ромбических кристаллах более компактная, чем в моноклинных. В моноклинных кристаллах доля растворителя составляет 44.53%, а в ромбических - 36.95% (коэффициенты Метьюса для структур равны 2.22 $\text{\AA}^3/\text{Da}$ и 1.95 $\text{\AA}^3/\text{Da}$, соответственно).

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

[1] E. P. Sannikova and al., Mol Biotechnol 2016 DOI 10.1007/s12033-016-9950-1

PFM METHODS FOR RESEARCH OF PHASE TRANSITIONS IN SUPERPROTONIC CRYSTALS

Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V., Selezneva E. V., Makarova I. P.

*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre
“Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Science, Moscow, Russia,
alla@ns.crys.ras.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.27*

Superprotonic crystals are of special interest as a potential material for the creation of various electrochemical devices. The proton conductivity is important characteristic of these crystals. Study of temperature behavior of crystals at cooling and detection of phase transitions by PFM methods are purpose of this work.

Crystals were grown in the $K_3H(SO_4)_2-(NH_4)_3H(SO_4)_2-H_2O$ system in the Institute of Crystallography [1]. In contrast to the known members of $M_3H(AsO_4)_2$ family that have a superprotonic phase transition with an increase in symmetry from monoclinic to trigonal at heating, the crystals of $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ with 57 % of ammonium grow in the superprotonic phase [2]. X-ray study shows that crystals has trigonal symmetry, space group $R\bar{3}$, $Z = 3$, $a = b = 5.7768(3)$, $c = 22.0983(1)$ Å at $T \approx 23$ °C. The trigonal symmetry is conditioned by the K/N occupation ratio and corresponding coordination of NH_4 group. The appearance of the threefold axis leads to disordering of the O atoms involved in hydrogen bonds and as a result to the formation of a dynamically disordered network of hydrogen bonds, and rise of conductivity.

The $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ crystal was investigated with two PFM methods using various ways of registration the piezoelectric response. The first one is traditional contact PFM, the second – hybrid PFM. The PFM measurements were carried out with scanning probe microscope NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments) using NSG01/Pt tip. Also the temperature controller MP6LC which allows to vary temperature (T) from -30°C to +120 °C was used. The maximum interaction force between tip and surface was 160 nN. The temperature varied three times: from 23 ± 0.1 °C to 5 ± 0.1 °C and backwards.

The PFM image shows that at $T = 23$ °C the crystal was in the paraphase. With a decrease in temperature to 9 °C, a transition to the ferroelectric state was observed. Small domains with the size about 1 µm are visible on monodomain area. Measurement of mechanical properties allows to observe the small areas with hardness lower than the main template hardness. With the temperature decrease to 5 °C, no changes in the structure were observed. Repeated temperature change in the range of 5-23 °C showed that the phase transition is reversible. The PFM method allows first time to observe the phase transition (from paraphase to ferroelectric phase) in $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ crystal with temperature decrease. The obtained information supplements the structural and dielectric data [2].

We are grateful to Dolbinina V. V. (FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow) for supplying the samples and Kalinin A. S. (NT-MDT Spectrum Instruments, Moscow) for his help.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS. This work was performed using the equipment of the Shared Research Center FSRC “Crystallography and Photonics” RAS and was supported by the Russian Ministry of Education and Science (project RFMEFI62119X0035)

[1] E. V. Dmitricheva, I. P. Makarova, V. V. Grebenev, et al. , Solid State Ionics **268**, 68 (2014).

[2] E. V. Selezneva, I. P. Makarova, I. A. Malyskhina, et al. , Acta Cryst B. **73**, 1105 (2017).

СКРЫТЫЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В КРИСТАЛЛЕ URu_2Si_2 . ВНУТРИАТОМНЫЙ МАГНЕТИЗМ И АНТИТОРОИДНЫЕ ВИХРИ

Чижиков В. А., Дмитриенко В. Е.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия,

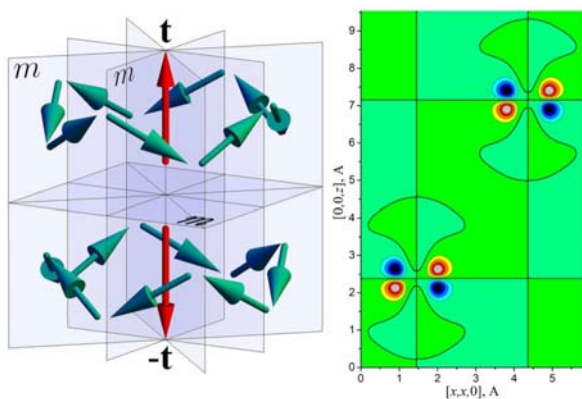
chizhikov@crys.ras.ru, dmitrien@crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.28

Кристалл URu_2Si_2 – это первая система с тяжёлыми фермионами, для которой было обнаружено сосуществование некоторого «скрытого порядка» (hidden order, HO), появляющегося при температуре ниже $T_{\text{HO}} = 17,5$ К, и сверхпроводимости ниже $T_c = 1,3$ К. Дополнительный интерес к кристаллу возник из-за парадоксального несоответствия между сильным понижением энтропии в точке перехода T_{HO} и чрезвычайно маленьким упорядоченным магнитным моментом ($\approx 0,03$ μ_B на атом). Многие десятилетия не утихают споры о природе этого фазового перехода.

Ранее нами было высказано и обосновано предположение, что данный переход являет собой тот редкий (если не уникальный) случай в физике твёрдого тела, когда фазовое превращение проходит без изменения пространственной симметрии кристалла, но с нарушением симметрии относительно обращения времени [1]. Положение ещё более усложняется тем, что атомы урана, вокруг которых и возникает распределение намагниченности, расположены в высокосимметричных позициях $4/m\bar{3}m$. Вследствие этого разрешённая симметрией магнитная конфигурация имеет вид антитороидных вихрей (рисунок) с нулевыми дипольным, квадрупольным, октупольным и тороидным моментами, что затрудняет экспериментальное наблюдение подобного скрытого магнитного порядка в URu_2Si_2 .

Выполненные нами вычисления *ab initio* подтверждают, что вихревой магнитный порядок в URu_2Si_2 достаточно сильный для объяснения фазового перехода: суммарная абсолютная намагниченность $|\mathbf{M}(\mathbf{r})|$ составляет 0.9 μ_B на атом урана, что доступно для наблюдения с помощью дифракции нейтронов. В докладе будут также представлены расчёты для других подобных соединений с сильным спин-орбитальным взаимодействием.



Анти-тороидный вихрь (слева) внутри атома урана с точечной симметрией $4/m\bar{3}m$, образованный 16 магнитными моментами в эквивалентных точках общего положения; красные стрелки – компенсирующие друг друга тороидные моменты верхней и нижней половин. Распределение компоненты m_x намагниченности (справа) в элементарной ячейке URu_2Si_2 по данным расчётов *ab initio* (ферро-вихревая структура, группа $I4/m\bar{3}m$). Показана зеркальная плоскость (1-10) с двумя

атомами урана, окружёнными антитороидными магнитными вихрями.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

[1] V.E. Dmitrienko, V.A. Chizhikov “The hidden order in URu_2Si_2 : Symmetry-induced anti-toroidal vortices” // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 165118.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ СИЛИЦИРОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ

Шикунов С. Л., Курлов В. Н.

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия,
shikunov@issp.ac.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.29*

Материалы на основе карбидокремниевой (SiC) керамики широко применяются для изготовления различных деталей и технологической оснастки в тех отраслях промышленности, где требуется высокая механическая прочность, химическая инертность, износостойкость, устойчивость к радиационным воздействиям.

Наиболее часто в качестве конструкционных SiC материалов, применяются горячепрессованный и реакционно-связанный карбид кремния, однако особенности технологии их получения накладывают достаточно жесткие ограничения на геометрическую форму деталей. Поэтому для получения деталей сложной формы из горячепрессованного и реакционно-связанного карбида кремния требуется дорогостоящая механическая обработка заготовок из SiC алмазным инструментом.

Нами разработана методика получения композиционных материалов на основе SiC, которые, с одной стороны, по своему фазовому составу и физико-механическим характеристикам сопоставимы с реакционно-связанным карбидом кремния, а, с другой стороны, метод позволяет технологично изготавливать детали сложной геометрической формы [1]. Разработка основана на механизме взаимодействия расплава кремния с пористой углеродной заготовкой, получаемой прессованием смеси графитового порошка, углеродных нанотрубок и органического связующего. Метод позволяет в широких пределах изменять фазовый состав (соотношение фаз SiC–C–Si) и структуру керамики в зависимости от требований, предъявляемых условиями эксплуатации конкретного изделия. Разработана методика для прогнозирования плотности фазового состава SiC–Si–C-материалов, полученных силицированием углеродных матриц. Показано, что расчетный фазовый состав всех исследованных материалов хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными металлографическим методом анализа микроструктуры [2].

Компонентный состав и давление прессования подобраны таким образом, что после пропитки расплавом кремния (силицирования) пористой углеродной заготовки получается материал по фазовому составу и физико-механическим характеристикам близкий к реакционно-связанному SiC. Увеличение плотности получаемого SiC материала, в сравнении с классическими силицированными графитами, происходит за счет добавления углеродных нанотрубок, которые снижают количество углерода, непрореагировавшего с расплавом кремния и способствуют более равномерной и полноценной пропитке пористой углеродной заготовки расплавом кремния, что позволяет получать крупногабаритные детали с однородной структурой.

До силицирования углеродные заготовки можно обрабатывать всеми доступными для обработки конструкционного графита способами и получать детали сложной геометрической формы. Размеры деталей после силицирования не изменяются и это позволяет исключить или минимизировать финишную механическую обработку керамического материала алмазным инструментом.

[1] Shikunov S.L., Kurlov V.N. - Technical Physics 62(12) 1869-1876 (2017).

[2] Ershov A.E., Shikunov S.L., Kurlov V.N. - Technical Physics 62(6) 903-910 (2017).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НЕЛИНЕЙНОГО ИМПЕДАНСА МИКРОМОСТИКА ИЗ ГАФНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕРМОМЕТРИИ И ДЕТЕКТИРОВАНИЯ АТТОВАТТНЫХ СИГНАЛОВ

Меренков А. В.¹, Чичков В. И.¹, Ермаков А. Б.², Шитов С. В.^{1,2}

¹ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (Москва)

² Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН (Москва)

sergey3e@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.30

Эффект электронного газа проявляется во многих электропроводящих материалах при низких температурах в виде относительно быстрой релаксации возбуждений внутри ансамбля электронов и медленной релаксации электронной температуры к температуре решетки. Разогреть электронный газ можно постоянным током или прямым поглощением фотонов. Это позволяет описать электронную подсистему как теплоизолированный поглотитель болометрического типа, быстро-действие и чувствительность которого ограничена только числом частиц и физической температурой [1]. Однако измерение электронной температуры не является простой задачей. Мы представляем результаты нового подхода к регистрации разогрева электронного газа путем измерения его высокочастотного импеданса с использованием технологии RFTES [2, 3]. Для этого был разработан высокочастотный ($Q \sim 10^4$) сверхпроводящий планарный резонатор из ниобия ($T_{cNb} \approx 8$ K) на частоту 1,5 ГГц, в который интегрирован пленочный микромостик из гафния ($T_{cHf} \approx 0,4$ K).

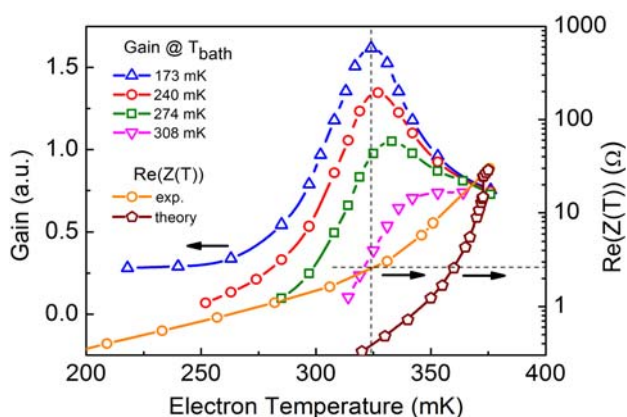


Рисунок 1. Активный импеданс $Re(Z(T))$ на частоте 1,5 ГГц и преобразование мощности мостиком из гафния размером $2,5 \times 2,5 \times 0,05$ мкм при разных температурах рефрижератора.

В эксперименте регистрировалось пропускание резонатора S_{21} в зависимости от мощности, попадающей на мостик, при температурах криостатирования $T = 50-350$ мК. Нелинейное активное сопротивление резонатора получали подгонкой параметров эквивалентной схемы и сравнивали его с активным импедансом сверхпроводящего гафния по теории Маттиса-Бардина [4]. Оценивалась также эффективность преобразования поглощенной мостиком мощности в выходной сигнал на частоте опроса 1,5 ГГц (Рис. 1). Сравнивая поглощенную мостиком мощность при разных температурах, было установлено, что теплопроводность $G(T) \sim T^5$. Это означает, что нелинейный импеданс является сигнатурой разогрева электронного газа. Чувствительность такого термометра в болометрическом режиме, NEP, может составлять около 1 атто-Ватта (10^{-18} Вт)/ $\sqrt{\text{Гц}}$ при температуре криостата около 200 мК, что делает данный метод весьма перспективным для создания рекордных электронных термометров и/или болометрических приемников с частотной селекцией пикселей для фундаментальных исследований космического пространства. Работа поддерживалась грантом РФФИ №17-19-01786.

- [1] Karasik B. S. et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 17, p. 293-297, 2007.
- [2] Shitov S. V. et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 25, No. 3, 2014.
- [3] Merenkov A. V. et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 28, No.7, 2018.
- [4] Mattis D. C. , Bardeen J. // Phys. Rev. vol. 111, p. 412-417, 1958.

STRUCTURAL FEATURES OF THE LAYERS OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS OF THE PORPHYRIN TYPE ON THE SURFACE OF WATER

L.A. Maiorova¹, S.B. Astaf'ev², L.G. Yanusova², B.M. Shchedrin³, O.V. Konovalov⁴,
V.V. Erokhin⁵, O.I. Koifman^{1,6}

¹⁾ *Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia. E-mail: maiorova.larissa@gmail.com*

²⁾ *FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Leninskiy Prospekt 59, 119333, Moscow, Russia. E-mail: bard@crys.ras.ru,*

³⁾ *MSU, Moscow, Russia;*

⁴⁾ *ESRF-The European Synchrotron, Grenoble, France Grenoble, France;*

⁵⁾ *Institute of Materials for Electronics and Magnetism, CNR-IMEM, Parma, Italy*

⁶⁾ *Institute of Solution Chemistry, RAS, Ivanovo, Russia*

yanusova@crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.31

One of the most important areas of scientific research in the field of nanotechnology is the development of methods for the formation and study of the structure and properties of highly organized organic thin-film systems for the production of nanomaterials, including supermolecular ones [1] based on porphyrin-type compounds [2] with desired properties. Among the most promising methods for studying the structure of such systems are methods using synchrotron X-ray radiation.

The work is devoted to studying the structural features of the layers of macroheterocyclic compounds of the porphyrin type on the surface of the water. Experimental reflectograms of layers on the water surface were obtained using synchrotron X-ray radiation at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France, beamline ID-10).

Analysis of the experimental data obtained by reflectometry was carried out by special mathematical processing of the experimental data using the BARD software package [3], which includes methods of multiple-scale wavelet analysis to solve the inverse problem of reflectometry [4]. Density profiles reconstructed from reflectograms and wavelet patterns of layers of unsubstituted porphyrins of similar molecular structure formed at surface pressures commonly used to obtain films on solid substrates (π 10-15 mN/m) showed that the total layer thickness corresponds to the multilayer state of compounds on the water surface. It was also revealed the presence of periodicity corresponding to the thickness of the molecules.

The obtained data confirm the results of the analysis of layer compression isotherms performed using the author's quantitative analysis method [5], according to which the layer formed at these pressures is not monolayer (as follows from the traditional analysis method), but consists of 3D nanoaggregates.

We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for the use of the ID10 beamline (Grenoble, France). This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of X-ray reflectometry data analysis and within the State assignment for Ivanovo State University of Chemistry and Technology No.4.1929.2018/4.6 in part of experimental X-ray diffraction study of the layers.

1. L.A. Maiorova, N. Kobayashi, S.V. Zyablov et al. ACS Langmuir 2018, 34 (31), 9322-9329.
2. Valkova L.A., Glibin A.S., Koifman O.I. Macroheterocycles 2011, 4(3), 222-226.
3. S.B. Astaf'ev, B.M. Shchedrin, L.G. Yanusova. Crystallogr. Rep. 2012, 57 (1), 134-143.
4. S.B. Astaf'ev, B.M. Shchedrin, L.G. Yanusova, Crystallogr. Rep. 2017, 62 (2), 318-323.
5. Karlyuk M.V., Krygin Y.Y., Maiorova L.A. et al. Russ. Chem. Bull. 2013, 62(2), 471-479.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРА ПЛЕНОК ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Орехов А. С.¹, Архарова Н. А.¹, Новиков С.В.², Бурков А.Т.², Ключевская В.В.¹,
Камилов Т.С.³, Рысбаев А.С.³, Камардин А.И.³

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия,

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан

andrey.orekhov@gmail.com DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.32

Тонкие пленки силицидов марганца обладают большим потенциалом как материал для оптоэлектроники, микро-, нано-, фотоэлектроники и других областей современной науки [1]. Пленочные структуры в отличие от объемных расширяют область применения данного материала, так как вся современная техника имеет тенденцию к миниатюризации. Одними из главных преимуществ силицидов переходных металлов, а в особенности высшего силицида марганца, является сочетание высоких термоэлектрических свойств с экологической чистотой и невысокой стоимостью исходных компонентов. В данной работе для получения тонких пленок ВСМ использовался метод магнетронного распыления на диэлектрические подложки (ситалл СТ-35-2 и слюду). Мишень изготавливалась из тонких пластин, вырезанных из монокристалла ВСМ выращенного по методу Бриджмена. Преимуществом данного метода является возможность создавать пленочные структуры с заданными характеристиками.

В работе исследовались термоэлектрические свойства, морфология и структура пленок ВСМ. Структурная характеристика образцов проводилась комплексом методов, включающих рентгеновскую дифрактометрию, растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС).

Показано, что методом магнетронного распыления мишени, состоящей из монокристаллических образцов высшего силицида марганца, можно получать аморфные пленки ВСМ (Рис. 1). На подложке слюды формируется сплошная, пористая пленка силицида марганца толщиной ~500 нм. После отжига при температуре 700 К наблюдалось изменение морфологии пленки – структура становится более плотной. Размер пор составляет ~0,05 – 0,1 мкм. Полученные электрофизические свойства пленок хорошо согласуются с литературными данными для ВСМ.

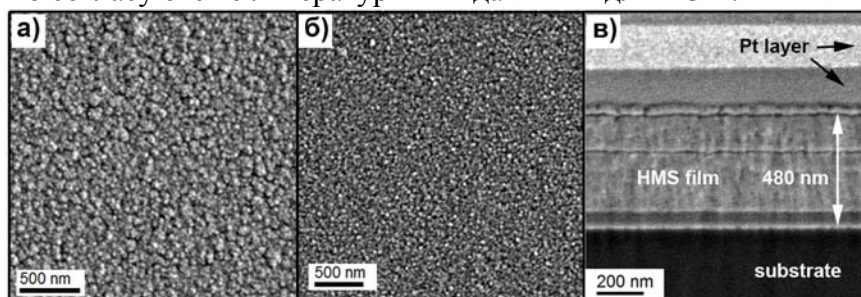


Рис.1. РЭМ изображения пленки ВСМ полученной на слюде после напыления (а) и после отжига (б). Поперечный срез пленки ВСМ на слюде (в).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" (проект RFMEFI62119X0035) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Конкурс - МК-2019). МК-1452.2019.2.

[1]. Fedorov M.I., Zaitsev V.K.. Thermoelectric Handbook: Macro to Nano. Ed. by D.M. Rowe. 31.1-31.19, 2006.

СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{CoSi}_{0.69}$

Орехов А. С.¹, Архарова Н. А.¹, Соломкин Ф. Ю.², Новиков С.В.², Бурков А.Т.²,
Клечковская В.В.¹

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия,

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
andrey.orekhov@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.33

CoSi является высокотемпературным термоэлектрическим материалом n-типа проводимости с высоким фактором мощности [1]. Диаграмма состояния CoSi имеет широкую область гомогенности, в которой, согласно [2], стехиометрия меняется в пределах $\text{CoSi}_{0.96}$ – $\text{CoSi}_{1.02}$. В данной работе были исследованы кристаллы $\text{CoSi}_{0.699}$, полученные методом прямого сплавления.

Исследовались термоэлектрические свойства, структура и микроструктура выращенных кристаллов. Структурная характеристика образцов проводилась комплексом методов, включающих рентгеновскую дифрактометрию (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), растровую электронную микроскопию (РЭМ), рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС) и дифракцию отраженных электронов (ДОЭ). Морфологию, микроструктуру и химический состав образцов исследовали на микроскопах FEI Quanta 200 3D и FEI Scios FEG при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ в режимах вторичных и обратно рассеянных электронов. Дифракция отраженных электронов регистрировалась на камеру EDAX EBSD DigiView, обработка экспериментальных данных проводилась в программном пакете TSL OIM Analysis.

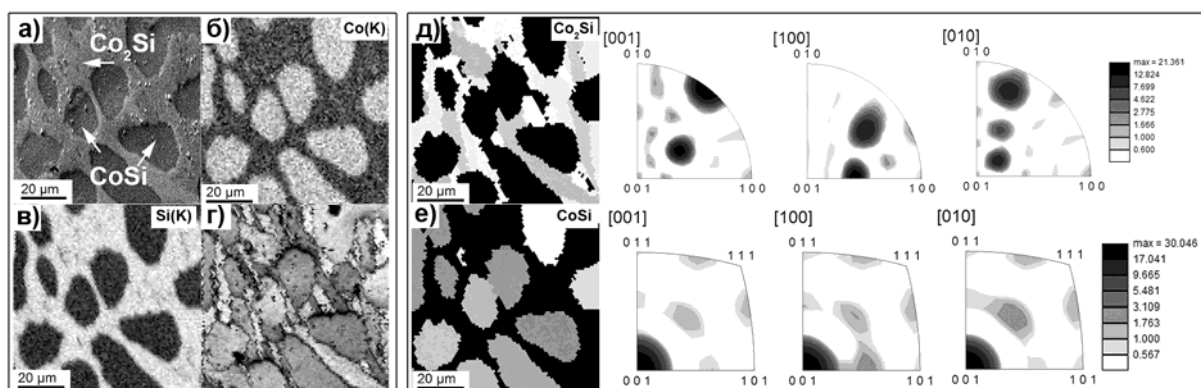


Рис.1. РЭМ изображения шлифованной поверхности поперечного среза выращенного кристалла $\text{CoSi}_{0.699}$ (а), ЭДС карты распределения кобальта и кремния (б, в), карта качества ДОЭ дифракционных картин (г), ориентационные карты и соответствующие им обратные полюсные фигуры для фаз Co_2Si (д) CoSi (е).

Установлено, что образец $\text{CoSi}_{0.699}$ является двухфазным – матричный кристалл Co_2Si имеет ромбическую симметрию (пр. гр. Pnma , $a=4.918\text{\AA}$, $b=3.738\text{\AA}$, $c=7.109\text{\AA}$) с включениями второй фазы CoSi с кубической симметрией - (пр. гр. P213 , $a=4.43\text{\AA}$). На Рис.1а. представлены РЭМ изображения шлифованной поверхности поперечного среза, где видны округлые включения фазы CoSi в матричном кристалле Co_2Si . Распределение элементов наглядно представлено на картах ЭДС анализа (Рис. 1б-в). Ориентационный анализ образца был проведен методом ДОЭ. Наличие блочной структуры матричного кристалла видно на картине качества дифракционных картин (Рис. 1г). Текстуальный анализ показал наличие двух преимущественных ориентаций матричного кристалла, в то время как включения обладают высокой степенью

текстурированности (Рис. 1д-е). Измерение термоэлектрических свойств показало, что при комнатной температуре термоЭДС выращенного кристалла $\text{CoSi}_{0.699}$ составляет -13 мкВ/К и электропроводность 15000 1/Ом см.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" (проект RFMEFI62119X0035) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Конкурс - МК-2019). МК-1452.2019.2.

[1]. Fedorov M.I., Zaitsev V.K.. Thermoelectric Handbook: Macro to Nano. Ed. by D.M. Rowe. 31.1-31.19, 2006.

[2] Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 2, ASM, Materials Park, OH, 1990, p 1235-1239.

ДОКРИТИЧЕСКИЙ РОСТ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕНОВ

Белов А. Ю.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

belov@crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.34

Докритический рост сегнетоэлектрических доменов до сих пор остается практически неизученной областью физики сегнетоэлектриков. Важность этого явления обусловлена существованием многочисленных попыток разрешения парадокса Ландауэра, предсказавшего [1] невозможность переключения поляризации в монокристалле посредством термофлуктуационного зарождения доменов критического размера. Однако, согласно [2], данный «парадокс» реально наблюдается в сегнетоэлектрических пленках твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, имеющих (при толщине около 250 nm) специфическую структуру, для которой характерна колончатая форма зерен. Такие пленки демонстрируют необычную частотную зависимость коэрцитивного поля E_c : $1/E_c^2 \sim \ln(v/v_0)$ [3]. Ее особенностью является зависимость предельной частоты v_0 (см. Рис.1) от диаметра верхнего электрода D : $v_0 = v_0(D)$. Согласно [4], такие размерные эффекты могут быть использованы для оценки вклада процессов докритического роста зародышей в переключение поляризации.

Предложенный механизм переключения поляризации в поликристаллических пленках позволяет понять природу размерных эффектов, проиллюстрированных на Рис.1. Она связана с возрастающей ролью процессов докритического роста доменов с обращенной поляризацией в сильно неоднородном электрическом поле вблизи краев электрода. Существует прямая аналогия между этим механизмом и моделью

докритического роста микротрещин из дислокационных скоплений в поликристаллах. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

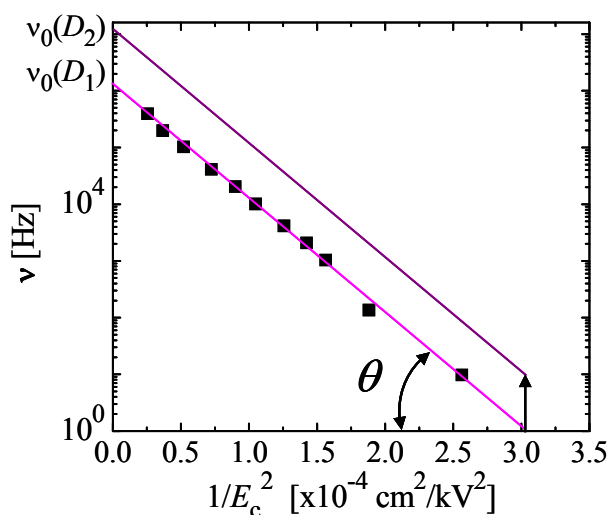


Рис. 1. Зависимость коэрцитивного поля от частоты v , иллюстрирующая сдвиг предельной частоты $v_0(D)$ при изменении диаметра электрода D ($D_2 < D_1$). Экспериментальные данные отвечают комнатной температуре и $D_1 = 320 \mu\text{m}$ [5].

1. R. Landauer, Electrostatic considerations in BaTiO_3 domain formation during polarization reversal // J. Appl. Phys. Vol. 28, Issue 2, p. 227–234, 1957.
2. А.Ю. Белов, Закон " $1/E^2$ " — решение нерешенной задачи физики сегнетоэлектриков // Письма в ЖЭТФ, т. 108, вып. 4, с. 225–229, 2018.
3. X. Du, I. W. Chen, Frequency Spectra of Fatigue of PZT and other Ferroelectric Thin Films // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 493, p. 311–316, 1998.
4. A.Yu. Belov, Fast polarization reversal in polycrystalline ferroelectric thin films: the origin of size effects // Ferroelectrics, Vol. 544, Issue 1, p. 27–32, 2019.
5. S.M. Nam, Y.B. Kil, S. Wada, T. Tsurumi, High frequency measurements of P-E hysteresis curves of PZT thin films // Ferroelectrics, Vol. 259, Issue 1, p. 43–48, 2001.

МИКРОСТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Камышинский Р.А.^{1,2}, Пацаев Т.Д.¹, Антипова К.Г.¹, Тенчури Т.Х.¹,
Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С. Н.¹, Васильев А. Л.^{1,2}

¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН Москва, Россия

a.vasiliev56@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.35

Матрицы природного или синтетического происхождения активно используются в медицине как для непосредственной имплантации для выполнения каркасной функции в образовании новой ткани в организме, так и для создания биоискусственных клеточных конструкций. Материалам, методам формирования и микроструктуре матриц посвящено множество работ, часть из которых собрана в обзорах [1-5]. Спектр экспериментальных методов определения микроструктурных особенностей матриц в различных масштабных диапазонах, а также восстановления трехмерной структуры включает конфокальную лазерную сканирующую микроскопию (КЛСМ), растровую электронную микроскопию (РЭМ), просвечивающую электронную микроскопию, рентгеновскую томографию, атомно силовую микроскопию, сканирующую зондовую нанотомографию. Использование различных синтетических материалов, а также технологические параметры процесса формирования матриц оказывают значительное влияние на их микроструктуру, поэтому определение микроструктуры для матриц различного типа - необходимый этап разработки новых материалов тканевой инженерии. В работе методами РЭМ проведены исследования микроструктуры матриц различного типа: губок, нетканых материалов и пленок, изготовленных из полилактида (PLLA 4032D), поликапролактона (PCL SigmaAldrich) и сополимера (PLA+PCL (70%+30%) Evonik). Электронная микроскопия проведена в РЭМ Versa 3D SEM/FIB DualBeam (FEI, США) в режиме высокого вакуума с пониженным ускоряющим напряжением 1 кВ и регистрацией вторичных электронов. Полученные РЭМ изображения губок, нетканых материалов и пленок из всех использованных полимеров позволили подробно охарактеризовать матрицы. Микроструктура матриц зависит от типа полимера. Так, губчатые материалы характеризуются диаметром взаимосвязанных пор в диапазоне 150-200 мкм, в порах губок из поликапролактона формируются субмикронные 0,4-0,5 мкм волокна. Различается шероховатость поверхности волокон различных нетканых материалов и, собственно, диаметры волокон, кроме этого гистограммы распределения диаметров волокон матриц по размерам также показали значительные различия. Наименьшие различия обнаружены в пленках. Проведенная работа во многом проясняет адгезию и пролиферацию культивируемых клеток, это необходимо для развития методов тканевой инженерии.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного фонда, грант № №17-13-01376 «Визуализация процессов адгезии и пролиферации стромальных и эпителиальных клеток на матрицах различного типа на основе биосовместимых полимеров».

1. Yang S., Leong K.-F., Du Z., Chua C.-K. // Tissue Engineering. 2001. V. 7 № 6. P.679.
2. Yang S., Leong K.-F., Du Z., Chua C.-K. // Tissue Engineering. 2002. V. 8. № 6. P. 1.
3. Волкова И.М., Коровина Д.Г. // Биотехнология. 2015. Т. 2 С.8.
4. Gashti M.P. Microscopic methods to study the structure of scaffolds in bone tissue engineering : a brief review. Ed. A. Méndez-Vilas. FORMATEX, 2012. 625p.
5. Bhatia S.K. // Biotechnology Journal. 2010.V. 5. № 12. P. 1309.

ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗИРОВАННЫЕ МАТРИКСЫ КОЖИ

Крашенинников С.В.¹, Губарева Е.А.³, Кувда Е.В., Кузнецова Д.М.⁴,
Камышинский Р. А.¹, Пацаев Т. Д.¹, Григорьев Т. Е.¹,
Чвалун С. Н.¹, Васильев А. Л.^{1,2}

¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН Москва, Россия

³Научно-исследовательский институт медицинской приматологии, Сочи, Россия

⁴Кубанский государственный медицинский университет, Краснодар, Россия

a.vasiliev56@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.36

Тканевая инженерия – активно развивающееся в настоящее время направление. Одним из важных аспектов является подбор биоадекватного каркаса тканеинженерной конструкции – матрикса. Наиболее биохимически совместимыми материалами являются децеллюляризованные ткани, которые состоят из коллагена, а также несут в себе набор матриклеточных белков, влияющих на адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеточных культур. Тем не менее природные бесклеточные каркасы имеют ряд недостатков, в частности, в необходимости контроля их биомеханического поведения в зависимости от степени децеллюляризации тканевого материала.

В рамках данной работы было проведено исследование прочностных свойств децеллюляризованных матриксов кожи свиней в зависимости от протокола децеллюляризации. Исследование конструкции бесклеточного дермального матрикса проводилось на моделях свиней. Матрикс кожи были получены после ферментативной децеллюляризации детергентом с 4% дезоксихолатом натрия, очищенной деионизированной водой, свиной панкреатической ДНКазой I и физиологическим раствором с фосфатным буфером в течение 6 дней.

Качество каркасов оценивалось по основным принципам контроля качества трансплантата: отсутствие донорских клеток, свойства цитотоксичности, биodeградация каркаса, способность вызывать иммунный ответ и наличие ангиогенных свойств. Дальнейшее исследование биомеханического поведения проводили на разрывной машине Instron методом одноосного растяжения. Было протестировано образцы, полученные по 9 различным протоколам децеллюляризации. Показано влияние условий обработки на прочностные характеристики получаемых каркасов.

Данные физико-механических исследований были сопоставлены со структурой полученных матриксов. Электронная микроскопия проведена в РЭМ Versa 3D SEM/FIB DualBeam (FEI, США) как в режиме высокого вакуума, так и при низких значениях вакуума в камере микроскопа (~1000 Па) и температуре 10°C. Изображения матриксов получены в режиме вторичных электронов с пониженным ускоряющим напряжением 1 кВ.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного фонда, грант № №17-13-01376 «Визуализация процессов адгезии и пролиферации стромальных и эпителиальных клеток на матриксах различного типа на основе биосовместимых полимеров».

МИКРОСТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Камышинский Р.А.¹, Пацаев Т.¹, Тенчурин Т.Х.¹, Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С.Н.¹,
Васильев А.Л.^{1,2}.

¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия,

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН Москва, Россия

a.vasiliev56@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.37

Матрицы природного или синтетического происхождения активно используются в медицине как для непосредственной имплантации для выполнения каркасной функции в образовании новой ткани в организме, так и для создания биоискусственных клеточных конструкций. Материалам, методам формирования и микроструктуре матриц посвящено множество работ, часть из которых собрана в обзорах [1-5]. Спектр экспериментальных методов определения микроструктурных особенностей матриц в различных масштабных диапазонах, а также восстановления трехмерной структуры достаточно широк. Это конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ), растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская томография, атомно силовая микроскопия, сканирующая зондовая нанотомография. С использованием этих методов были получены данные о размерах волокон и пор, оценено пористое пространство. В тоже время использование различных синтетических материалов, а также технологические параметры процесса формирования матриц оказывают значительное влияние на их микроструктуру. Вследствие этого, определение микроструктуры для матриц различного типа представляется необходимым этапом разработок новых материалов тканевой инженерии.

В представленной работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведены исследования микроструктуры матриц различного типа, а именно губок, нетканых материалов и пленок. Для изготовления использованы различные типы полимеров: полилактид (PLLA 4032D), поликапролактан (PCL SigmaAldrich) и кополимер (PLA+PCL (70%+30%) Evonik). Электронная микроскопия проведена в растровом электронном микроскопе Versa 3D SEM/FIB DualBeam (FEI, США) в режиме высокого вакуума. Изображения были получены в режиме вторичных электронов с пониженным ускоряющим напряжением 1кВ, током 21пА для плёнок и 85пА для нетканых образцов.

Полученные РЭМ изображения губок, нетканых материалов и пленок из всех использованных полимеров позволили подробно охарактеризовать матрицы. Оказалось, что микроструктура матриц зависит от типа полимера. Так губки характеризуются разными размерами «ячейки», порами в ячейках, в порах губки из капролактама формируются тонкие волокна. Различается шероховатость поверхности волокон различных нетканых материалов и, собственно, диаметры волокон, кроме этого гистограммы распределения диаметров волокон матриц по размерам также показали значительные различия. Наименьшие различия обнаружены в пленках.

Проведённая работа во многом проясняет адгезию и пролиферацию культивируемых клеток, это необходимо для развития методов тканевой инженерии.

1. Yang S., Leong K.-F., Du Z., Chua C.-K. // Tissue Engineering. 2001. V. 7 № 6. P.679.
2. Yang S., Leong K.-F., Du Z., Chua C.-K. // Tissue Engineering. 2002. V. 8. № 6. P. 1.
3. Волкова И.М., Коровина Д.Г. // Биотехнология. 2015. Т. 2 С.8.
4. Gashti M.P. Microscopic methods to study the structure of scaffolds in bone tissue engineering : a brief review. Ed. A. Méndez-Vilas. FORMATEX, 2012. 625p.
5. Bhatia S.K. // Biotechnology Journal. 2010.V. 5. № 12. P. 1309.

РАЗЛИЧИЯ В ИНДУЦИРОВАННЫХ СЛАБЫМ ИМПУЛЬСНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ИЗМЕНЕНИЯХ ПРОВОДИМОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТИ КРИСТАЛЛОВ CdTe(Cl) и CdTe(Cl,Fe).

Волчков И.С., Подкур П.Л., Павлюк М.Д., Каневский В.М.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, д.59, 119333,
г.Москва, Россия

volch2862@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.38

О влиянии слабых импульсных магнитных полей (далее ИМП) ($\mu_B \ll kT$) на свойства и реальную структуру немагнитных материалов известно давно [1]. Были обнаружены как эффекты, наблюдаемые непосредственно в процессе магнитного воздействия, так и эффекты последействия, в том числе необратимые [2,3]. Проводившиеся исследования результатов воздействий слабого магнитного поля на величины магнитоиндуцированных изменений в кристаллах, обладающих различными типами и содержаниями примесей показали существенные отличия [4]. В приложении к полупроводникам кристаллам данные результаты представляют интерес, так как легирование различными примесными элементами используется для получения полупроводниковых кристаллов с необходимыми характеристиками.

Объектами исследования являлись полупроводниковые кристаллы CdTe, выращенные методом Обреимова-Шубникова, легированные Cl или Cl;Fe. Характеристики используемого ИМП: $B=1,04$ Тл, ν следования импульсов 12Гц и $t_{\text{эксп}}=10$ мин.

Было обнаружено, что зависимости изменения свойств от времени, после воздействия слабого ИМП, значительно отличаются, в зависимости от типа и содержания легирующей примеси. При этом сохраняется общая динамика магнитоиндуцированных изменений: упрочнение кристаллов и падение показателей проводимости, после воздействия ИМП. Для кристаллов, легированных Fe и Cl наблюдается общее увеличение временных периодов изменения свойств, по сравнению с кристаллами, легированными Cl (рис. 1.).

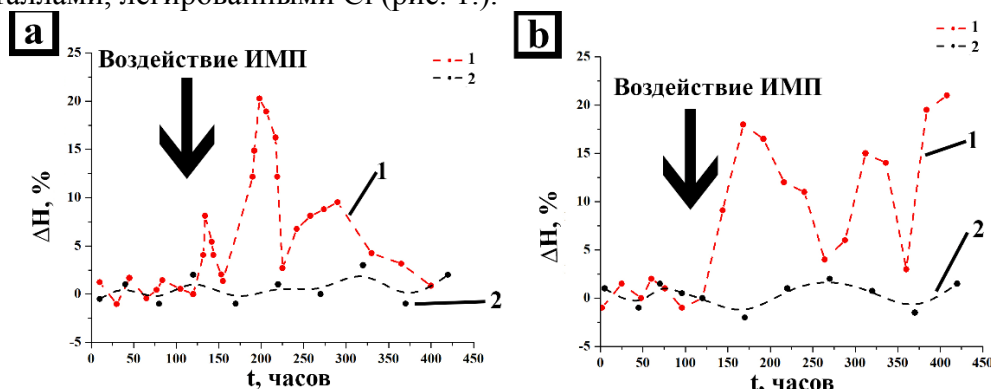


Рис. 1. Зависимости изменения твердости (ΔH) кристаллов CdTe(Cl) (a) и CdTe(Cl,Fe) (b) от времени (t). 1 - $\Delta H(t)$, после воздействия слабого ИМП; 2 – $\Delta H(t)$ контрольного образца.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. Дистлер Г.И., Каневский В.М., и др.// Доклады АН СССР. 268.С.591.(1983).
2. Загуляев Д.В., Коновалов С.В. и др.// ФПСМ. 7.1. С.32.(2010).
3. Волчков И.С., Ополченцев А.М. и др.// Кристаллография.63.5.С.765. (2018).
4. Альшиц В.И., Даринская Е.В. и др. // ЖЭТФ. 149. 1. С. 136. (2016).

SPEIFIC FREE ENERGY OF INTERGRANULAR AND INTERPHASE BOUNDARIES IN Ti6Al4V ALLOY

Gornakova A. S., Prokofjev S. I.

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

alenahas@issp.ac.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.39

Ti6Al4V alloy is most widely used titanium alloys. It is well-known that intergranular (GB) and interphase boundaries (IPB) affect mechanical properties and kinetics of their evolution in multiphase alloys. This is especially true for small grain sizes and/or high temperatures. However, data on the surface tension of GB and IPB in Ti6Al4V alloy are very scarce. In this work, the surface tension of the GB in (α Ti) and (β Ti) as well as of (α Ti)/(β Ti) IPB in Ti-6Al-4V alloy is studied in the (α Ti) + (β Ti) region.

The alloy of 89.8 wt.% Ti, 6.2 wt.% Al, 3.9 wt.% V and 0.04 wt.% Fe was studied. The samples of the alloy were annealed in vacuum. They were annealed for the long time in the temperature range of 660–900°C, i.e. in the two-phase region (α Ti) + (β Ti). Thereafter, the samples were quenched in water. The chemical composition of the alloy phases was determined using an X-ray energy dispersive spectrometer. of the samples and The crystal structure of the alloy phases and the phase composition of samples were determined at room temperature using XRD. The SEM microstructures images were recorded for further analysis.

The quenched specimens microstructure consisted of heterophase dark and light “grains”, which exactly replaced prior (α Ti) and (β Ti) grains formed during the annealing process, respectively. This was confirmed by the fact that the average chemical composition of dark and light “grains” corresponded to the compositions of the (α Ti) and (β Ti) phases at the anneals temperatures, respectively. The mechanical equilibrium in triple junctions was ensured by the long-term anneals. The exact replace of the grains (α Ti) and (β Ti) by the dark and light “grains” made it possible to measure equilibrium angles in the triple junctions at the annealing temperatures reliably. The angles in the triple junctions formed by a one (α Ti) or (β Ti) GB and two (α Ti)/(β Ti) IPBs were measured. That alowed to determine the ratia of the average surface tension of the GBs in (α Ti), γ_α , and (β Ti), γ_β , to that of (α Ti)/(β Ti) IPBs, γ_i . Then, the temperature dependences of the γ_α/γ_i , γ_β/γ_i . and $\gamma_\alpha/\gamma_\beta$ ratia were obtained. Finally, the temperature dependences of the average surface tension of the GBs in (α Ti) and (β Ti)/(β Ti) IPBs were estimated using these dependences and the temperature dependence of γ_β in (β Ti) area of Ti6Al4V alloy obtain experimentally in [1].

[1] Roth TA, Suppayak P. // Mater. Sci. Eng. 1978, 35, 187.

The research is carried out within the state task of ISSP RAS with the partial support of the RFBR (project 16-03-00285).

THE CU/W NANO-MULTILAYER-TO-NANOCOMPOSITE TRANSITION: THE ROLE OF RESIDUAL STRESSES AND INDIVIDUAL NANO-LAYER THICKNESSES

A. V. Druzhinin^{1,2,3,*}, D. Ariosa⁴, B. B. Straumal^{2,3,5}, S. Siol¹, N. Ott¹, J. Janczak-Rusch¹, L. P.H. Jeurgens¹, C. Cancellieri¹

¹*Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Laboratory for Joining Technologies and Corrosion, Überlandstrasse 129, Dübendorf CH-8600, Switzerland*

²*National University of Science and Technology «MISIS», Leninsky prospect 4, Moscow 119049, Russian Federation*

³*Institute of Solid State Physics and Chernogolovka Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Moscow district, Academician Ossipyan str., Chernogolovka 142432, Russian Federation*

⁴*Instituto de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Herrera y Reissig 565, C.C. 30, Montevideo 11000, Uruguay*

⁵*Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Nanotechnology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen 76344, Germany*

druzhininsas@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.40

Nano-multilayers (NMLs) and nanocomposites (NCs) are functional nano-architectures, which mechanical, chemical and/or physical properties can be tailored by smart microstructural and interfacial design [1]. NMLs, constituted of alternating nano-layers of immiscible metals, can evolve upon thermal treatment in a NC (multilayer structure degradation) with tailored mechanical, electrical and/or thermal properties. Particularly, NML-to-NC transition was observed in Cu/W NMLs (alternating bilayers: 5 nm Cu + 5 nm W) during high temperature annealing in vacuum [2]. It was shown that the driving force for the transformation is provided by the minimization of the total Gibbs energy, as achieved by a reduction of internal interfaces.

In the present work, the role of the individual Cu and W nano-layer thicknesses (3, 5, 10 nm) in Cu/W NMLs produced by Physical Vapor Deposition (PVD) on the final microstructure of NC is systematically investigated [3]. It is revealed that the NC microstructure depends on the initial design of the Cu/W NML: W grains recrystallize into a more spherical shape (with a smaller size), embedded in a matrix of Cu atoms, for NMLs with the combination of thick Cu and thin W nano-layers. The high internal compressive stresses ($-0.5 \div -3.0$ GPa for Cu; $-3.0 \div -7.0$ GPa for W) in as-deposited NMLs hinder the onset of the NML degradation process. Compressive stresses are induced by the large interface stress component of Cu(111)/W(110) interfaces: the calculated values is 11.25 ± 0.56 J/m² (strong Cu{111}<-101>||W{110}<-111> texture presents in all NMLs). The principal stress relaxation mechanism in Cu/W NMLs is Cu outflow to the NML surface. After the complete stress relaxation, the nano-multilayer-to-nanocomposite transformation is started.

The reported study was funded by RFBR, project number 19-33-90125.

[1] J. Janczak-Rusch et al., J. Mater. Eng. Perform. **23**, 1608 (2014).

[2] F. Moszner et al., Acta Materialia **107**, 345 (2016).

[3] A. V. Druzhinin et al., Materialia **7** 100400 (2019).

ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ В КАНАЛАХ ПРИРОДНОГО КОРДИЕРИТА

Дудка А. П.¹, Белянчиков М. А.², Томас В. Г.³ и Горшунов Б. П.²

¹Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва,

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, МО, РФ

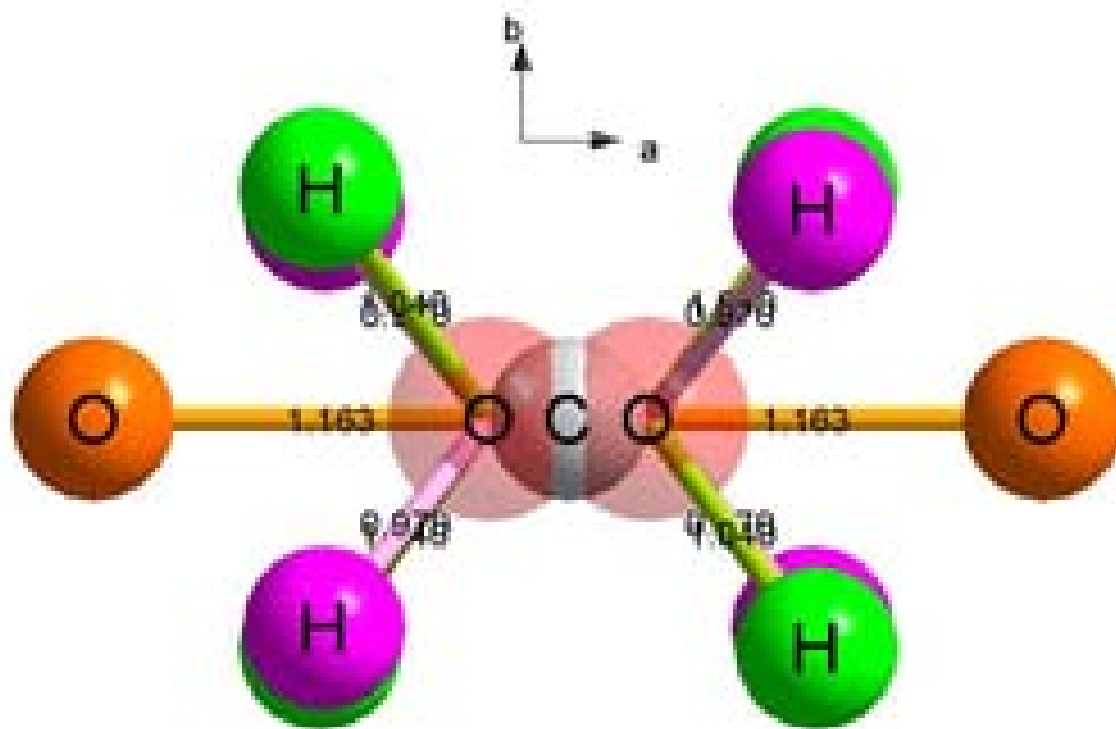
³Институт геологии и минералогии РАН, Новосибирск, РФ

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.41

Минералы с каналами, в которые могут проникать включения – атомы или небольшие молекулы – играют заметную роль в геологических процессах. В последние годы большой интерес вызывают системы, в которых включениями являются молекулы воды. Если молекулы воды расположены достаточно далеко друг от друга, так что химическое взаимодействие между ними отсутствует, то на первый план может выйти их взаимное упорядочение из-за дальнего электродипольного взаимодействия. Считается, что соответствующие сегнето- или антисегнетоэлектрически упорядоченные фазы могут играть существенную роль в различных естественных и искусственных системах, включая биологические. Модельным примером является кристалл берилла, в котором упорядоченное состояние молекул воды было обнаружено спектроскопическими методами [1].

Цель исследования состояла в поиске ориентации молекул воды в кристалле кордиерита дифракционным методом. Состав кристалла определен микропробным анализом на микроскопе JEOL JXA-8100. Наборы интенсивностей дифракционных отражений были измерены на дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с CCD детектором EOS S2 при температурах 91–293 К. Обработка данных и уточнение модели структуры проведены в программе ASTRA [2]. Уточнение структуры завершилось с результатами высокой относительной точности: пр. гр. *Ccmt*, $Z = 4$, $\sin\theta/\lambda \leq 1.355 \text{ \AA}^{-1}$; $a = 17.05011(1)$, $b = 9.71634(6)$, $c = 9.34645(7) \text{ \AA}$; $R/wR = 1.16 / 1.35\%$; $\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max} = -0.17 / +0.29 \text{ э/\AA}^3$ для 5693 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$.



Основная октаэдрическая позиция содержит ионы магния, железа, алюминия и следы марганца. Щелочные катионы (в основном натрий) локализованы в крупном канале, образованном шестью Al- и Si-тетраэдрами на уровне $z = 0$. Найдено, что молекулы воды и молекулы угольной кислоты расположены в тех же вертикальных каналах, что и ионы натрия, но при $z = 1/4$; они чередуются между собой от ячейки к ячейке (**Рисунок**). Молекула CO_2 вытянута в направлении оси a ячейки и вращается вокруг центрального атома углерода (0,0,0.25) на угол $\sim 10^\circ$. Молекула воды имеет несколько ориентаций. В интервале 91-295 К взаимное упорядочение молекул воды затруднено интенсивными межориентационными переходами и длительностью нахождения молекулы в некогерентных промежуточных состояниях. Однако новые спектроскопические и DFT-результаты показывают, что при гелиевых температурах тепловое движение молекул воды перестает препятствовать упорядочению электрических диполей молекул воды в кордиерите.

Структурная часть работы поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и выполнена на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект RFMEFI62119X0035), а спектроскопическая - проектами РФФИ 18-32-00286 (подготовка образцов, комнатные измерения), 18-32-20186 (низкотемпературные измерения).

[1]. B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, V.G. Thomas, M.A. Belyanchikov, et al.. Nature Communications 7:12842 (2016). [2]. Dudka A.//J.Appl.Cryst. 40. P.602 (2007).

ПРЕЦИЗИОННОЕ УТОЧНЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА НАТРОЛИТА С ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ СВОБОДНОЙ ВОДЫ

Дудка А. П.¹, Бедрань З. В.² Белянчиков М. А.² и Горшунов Б. П.²
¹Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”
РАН, Москва, РФ

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, МО, РФ
dudka@ns.crys.ras.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.42

Изучение нановключений (атомов или молекул) в природных минералах с порами и каналами традиционно представляло интерес для геологов. На практике такие среды могут быть использованы, например, как матрицы для хранения радиоактивных отходов. В последнее время подобные объекты привлекли внимание с фундаментальной точки зрения, т.к. между включениями возможно взаимодействие специфического вида. В частности, интерес вызывают системы, включениями в которых являются электрополярные молекулы воды. При отсутствии химического взаимодействия ближнего порядка возможно взаимное упорядочение дипольных моментов молекул воды из-за дальнедействующих электродипольных сил. Проявляться это явление может в различных системах, как неорганических, так и биологических. Упорядоченное состояние молекул воды недавно было обнаружено спектроскопическими методами в кристалле берилла [1].

Цель исследования состояла в применении дифракционного метода для выявления эффекта ориентации молекул воды в другом минерале – натролите. Два набора интенсивностей дифракционных отражений были зарегистрированы на дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с CCD детектором EOS S2 при температуре 87 К. Обработка данных и уточнение модели структуры проведены в программе ASTRA [2]. Уточнение структуры завершилось на прецизионном уровне: пр. гр. $Fdd2$, $Z = 8$, $\sin\theta/\lambda \leq 1.35 \text{ \AA}^{-1}$. Результаты $a = 18.24822(6)$, $b = 18.59561(8)$, $c = 6.57868(4) \text{ \AA}$, $R/wR = 1.143 / 1.395 \%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.36 / +0.35 \text{ э/\AA}^3$ для исключительно представительного набора из 10818 независимых рефлексов.

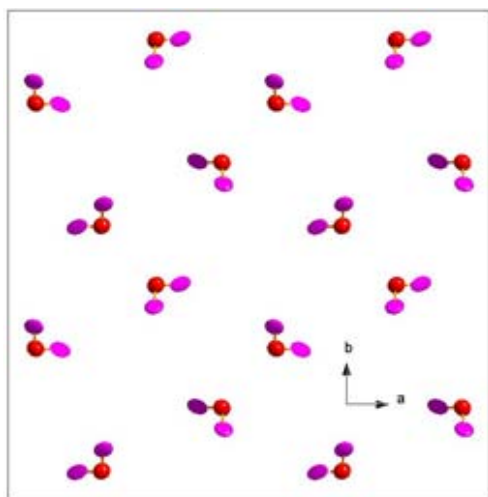


Рис. 1. Мотив молекул воды

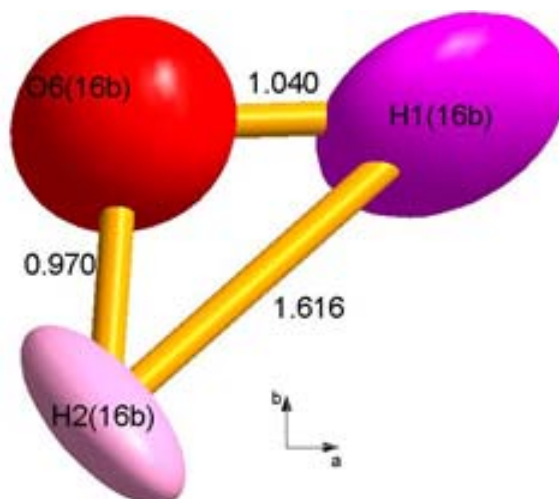


Рис. 2. Молекула воды в ab плоскости

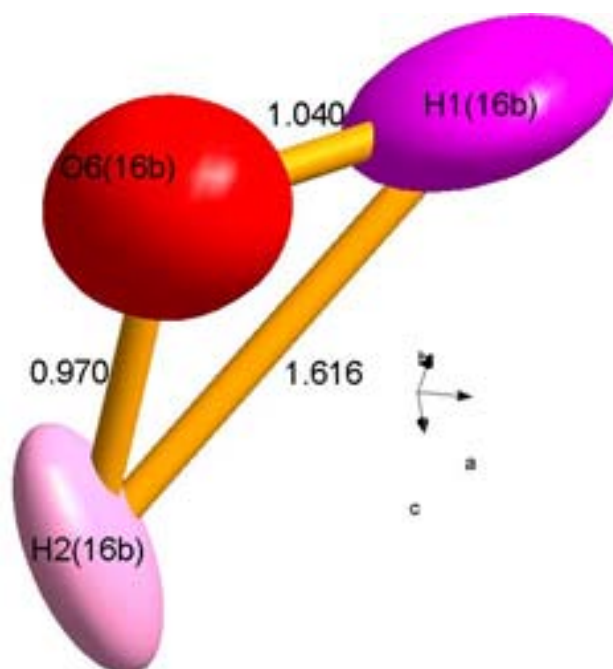


Рис. 3.Ориентация-2 молекулы воды

Достигнутая точность позволила локализовать молекулы H_2O в ячейке и уточнить параметры смещения атомов водорода в анизотропном приближении, что удастся крайне редко. Общий мотив сетки молекул H_2O показан на **Рис. 1**. Направления предпочтительных колебаний атомов водорода и направление дипольного момента хорошо видны (**Рис.2,3**). С применением структурного анализа были собраны данные для проведения DFT-расчетов и планирования спектроскопических исследований.

Структурная часть работы поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и выполнена на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект RFMEFI62119X0035), а спектроскопическая - проектами РФФИ 18-32-00286 (подготовка образцов, комнатные измерения), 18-32-20186 (низкотемпературные измерения).

[1]. B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, V.G. Thomas, M.A. Belyanchikov, et al.. Nature Communications 7:12842 (2016). [2]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. V. 40. P. 602 (2007).

ОБНАРУЖЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ МЕТОДОМ

Дудка А. П.

¹ Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”

РАН, Москва, РФ

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.43

Кристалл $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ (SBN) является сегнетоэлектрическим релаксором (имеет размытый по температуре фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние). Практическое применение этих кристаллов достаточно разнообразно: датчики ИК-диапазона, применение в пьезоэлектрических, электрооптических и голографических устройствах [1]. Общеизвестно, что характеристики фазового перехода зависят от соотношения Sr/Ba, и от степени статистически разупорядочения катионов по структурным позициям. Структура растворов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_6\text{O}_2$ изучалась неоднократно [2]. Исследования, как правило, проводились при комнатной температуре и основное внимание уделялось анализу влияния состава на структуру [3].

Целью работы является уточнение атомного строения кристаллов в широком диапазоне температур 93–470 К и поиск аномалий в температурной динамике структурных параметров, которые могли бы пролить свет причины релаксорного поведения SBN. Выполнено рентгеноструктурное исследование двух кристаллов SBN с использованием данных, измеренных на дифрактометре Xcalibur с CCD-детектором EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction), при 93, 272, 282, 293, 296, 300, 304, 324 и 470 К. Структурные расчеты проведены в программе ASTRA [4].

Установлено, что кристалл принадлежит к нецентросимметричной тетрагональной пр. гр. $P4bm$. Первая серия экспериментов (образец №1, 193, 293, 470 К) обнаружила аномальное уменьшение параметра c элементарной ячейки с ростом температуры с изломом при 293 К. Далее найдено, что зависимость сопротивления от температуры имеет излом при 297.7 К (Рис. 1), что довольно неожиданно для инерционной системы, какой является релаксор. Вторая серия экспериментов с малым шагом по температуре подтвердила наличие отрицательного теплового расширения по параметру c ячейки и подтвердила особенность в точке 296 К (Рис. 2). Далее было обнаружено резкое уменьшение параметров атомных смещений $\text{Sr}1(2a)$ (0, 0, 0.42) при охлаждении.

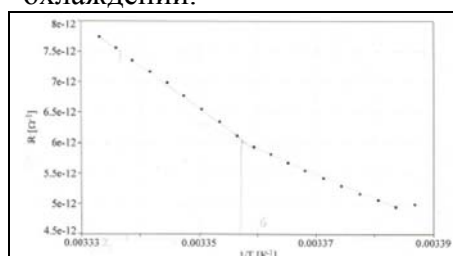


Рис. 1. Зависимость сопротивления от температуры имеет излом при 297.7 К

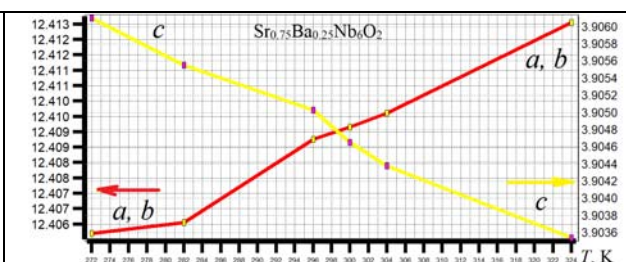


Рис. 2. Зависимость параметров ячейки a, b, c от температуры, есть слабая особенность 296 К.

Изучена структура релаксора SBN при 93–470 К. Обнаружено отрицательное тепловое расширение по параметру c ячейки и необычное тепловое движение атомов.

Посвящается памяти Юрия Витальевича Шалдина. Работа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и выполнена на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект Минобрнауки RFMEFI62119X0035).

[1]. М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). [2]. P.B. Jamieson S.C. et al. // J. Chem. Phys. 48, 5048 (1968). [3]. Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк и др. // ФТТ. 42. 9. 1668. 2000 [4]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. 40. Р. 602.

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$

Дудка А. П.¹, Нестеренко С. Н.², Турсина А. И.²

¹Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН, Москва, РФ

²Химический факультет Московского государственного университета, Москва, РФ
dudka@ns.crys.ras.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.44

Семейство интерметаллических соединений R_2T_2X (R - редкая земля, T - переходной металл, X - р-элемент) имеет представителей с различными полезными физическими свойствами. Наиболее известны системы с магнитным упорядочением, переменной валентностью, что, как правило, регистрируется при гелиевых температурах [1]. Поэтому получение нового интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$, который демонстрирует необычные магнитные свойства при $T^*=128$ К [2], можно считать интересным событием.

Цель работы состояла в проведении рентгеноструктурного исследования атомного строения орторомбической (высокотемпературной по способу получения) фазы кристалла $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ при комнатной температуре и в определении условий, при которых структурные результаты будут иметь повышенную точность при одновременном увеличении числа измерений, участвующих в расчетах. Для этого на дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с CCD детектором EOS S2 были зарегистрированы два набора интенсивностей дифракционных отражений. Наборы данных получены от одного образца, при его разных разворотах относительно вертикальной оси дифрактометра. Обработка данных и уточнение модели структуры проведены в программе ASTRA [3]. Уточнение структуры в гармоническом приближении для атомных смещений завершилось при: пр. гр. $Cmce$, $Z = 4$, $\sin\theta/\lambda \leq 1.356 \text{ \AA}^{-1}$, $a = 5.86512(4)$, $b = 9.63924(10)$, $c = 7.49569(12) \text{ \AA}$, $R/wR = 2.812 / 2.758\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.78 / +2.55 \text{ \AA}^3$ для 1570 независимых рефлексов с $I > 1.5\sigma(I)$. Применение эксперта ангармонического движения [4] показало, что позиции всех трех базовых атомов сильно разупорядочены, оптимальной моделью будет 445 (Рис. 1). Переход к этой модели улучшает критерии до $R/wR = 1.711 / 1.534\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.18 / +1.02 \text{ \AA}^3$ для 1584 рефлексов с $I > 1.5\sigma(I)$.

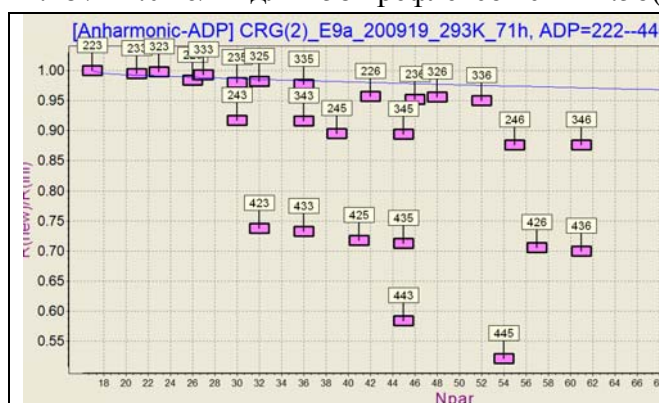


Рис. 1. Оценка значимости расширения ангармонической модели смещения атомов. N_{par} — число параметров модели. R_{new} / R_{ini} — отношение R -факторов для расширенной модели к R -фактору начальной модели

Такое сильное разупорядочение уже при комнатной температуре может быть предвестником структурных трансформаций кристалла при охлаждении.

Структурная часть работы под-держана Минобрнауки в рамках Госзадания ФНИЦ «Кристалло-графия и фотоника» и выполнена на оборудовании ЦКП ФНИЦ (Минобрнауки, проект RFMEFI62119X0035).

[1]. М. Lukachuk, R. Pöttgen // Z. Kristallogr. 218. P. 767 (2003). [2]. А. М. Strydom, А. Tursina // Book of abstract SCTE-18, 18th Internat. conf on solid compounds of transition elements;

Vienna, Austria, 25-29 March, P. 83 (2018). [3]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. V. 40. P. 602 (2007). [4]. Дудка А.П. // Кристаллография. Т. 53. № 2. С. 372 (2008).

МУЛЬТИТЕМПЕРАТУРНОЕ СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛА $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ИЗ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Дудка А. П.¹, Балбашов А. М.²

¹ Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

² Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.45

Кристаллы семейства лангасита (структурный тип $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $a \sim 8.5 \text{ \AA}$, $c \sim 5.1 \text{ \AA}$, пр. гр. $P321$, $Z = 1$ [1]) привлекли большое внимание исследователей благодаря разнообразию полезных физических свойств (оптических, пьезоэлектрических) и большому числу возможных составов. В последние годы интерес привлекли соединения этого семейства, содержащие магнитные катионы [2]. Было обнаружено, что в лангаситах, содержащих ионы железа в позициях $3f$, наблюдается антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля T_N около 30 К, что приводит к мультиферроидным свойствам таких соединений [3]. В последние годы интенсивно исследуют [4] магнитные свойства $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS).

Целью данной работы является рост монокристаллов PGS, сравнение атомного строения кристаллов в широком диапазоне температур и поиск аномалий в температурной динамике структурных параметров. Кристаллы PGS были выращены методом бестигельной зонной плавки на ростовой аппаратуре УРН-2-3П. 16 дифракционных экспериментов выполнены на дифрактометре Xcalibur с CCD-детектором EOS S2. В соответствии с калибровкой [5], температура образца при съемке 94, 97, 107, 116, 125, 134, 143, 153, 162, 172, 181, 191, 201, 230, 260, 293 К.

Структурные расчеты проведены в программе ASTRA [6]. Структура PGS уточнена в пр. гр. $P321$, $Z = 1$ до следующих критериев (94 К): $R1/wR2 = 1.192/1.185\%$ и $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.93/+0.79 \text{ э/\AA}^3$ для 3852 рефлексов и 123 параметров. По программе DebyeFit [7], используя многотемпературные данные, впервые определены характеристические температуры Эйнштейна [$T_E = 111.6(7)$, $160(2)$, $157(1)$ и $192(2)$ для $\text{Pr}(3e)$, $\text{Ga}(1a)$, $\text{Ga}(3f)$ и $(\text{Ga}, \text{Si})(2d)$ соответственно] и Дебая [$T_D = 500(13)$, $495(8)$ и $504(9)$ для $\text{O1}(2d)$, $\text{O2}(6g)$ и $\text{O3}(6g)$ соответственно]. Выделены статические компоненты атомных смещений, $u_{\text{stat}}\text{Ga}(1a) = 0.00707(8) \text{ \AA}^2$. Моделирование параметров смещений атомов U_{eq} показано сплошными кривыми: расширенная модель Эйнштейна (Рис. 1) и Дебая (Рис. 2). Точки – экспериментальные данные U_{eq} . Структурные результаты согласуются со слабым магнетизмом PGS [4].

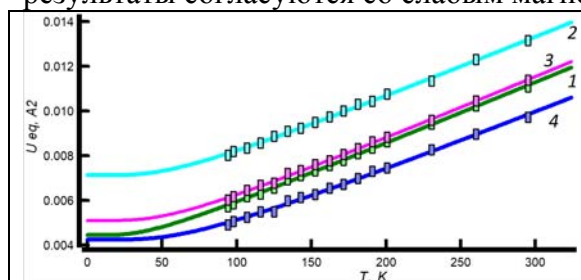


Рис. 1. U_{eq} катионов: $\text{Pr}(3e)$ – зелен (1), $\text{Ga}(1a)$ – бирюз (2), $\text{Ga}(3f)$ – малин (3), $(\text{Ga}+\text{Si}, 2d)$ – син (4).

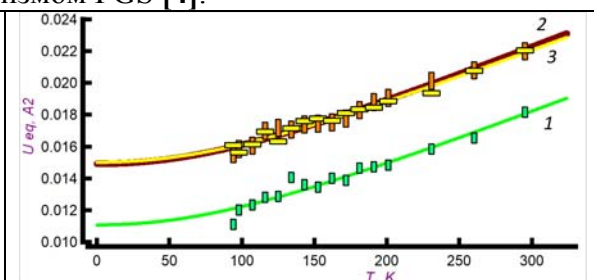


Рис. 2. U_{eq} кислорода: $\text{O1}(2d)$ – зеленый (1), $\text{O2}(6g)$ – коричнев. (2), $\text{O3}(6g)$ – желтый (3).

Работа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и выполнена на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект Минобрнауки RFMEFI62119X0035), рост кристаллов поддержан РНФ (грант № 16-12-10531).

[1]. Белоконова/Докл. АН СССР. 1981. **260**. 6. 1363. [2]. Ivanov/Sol. St. Phen. 2009. **152**. 299. [3]. Lyubu-tin /Ph. Rev. B. 2011. **84**. 214425. [4]. Lumata/Ph. Rev. B. 2010. V. 81. 224416. [5]. Дудка/Крист. 2016. Т. 61. № 4. С. 663. [6]. Dudka/J. Ap. Cr. 2007. **40**. Р. 602. [7]. Dudka/J. Ap. Cr. 2019. V. 52. Р. 690.

ОБНАРУЖЕНИЕ НЕЯВНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ ДОДЕКАБОРИДА HoB_{12} ПРИ 200К

Дудка А.П.¹, Хрыкина О.Н.¹, Болотина Н.Б.¹, Шицевалова Н.Ю.², Случанко Н.Е.³

¹Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”

РАН, Москва, РФ

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина

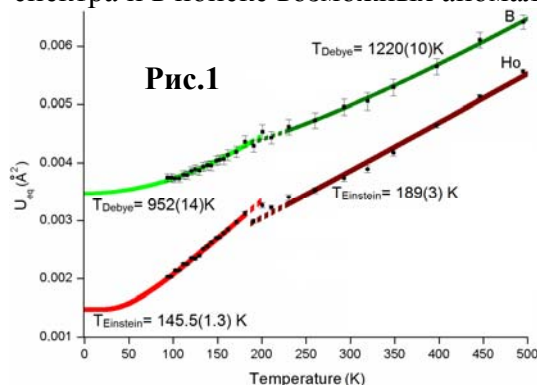
³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.46

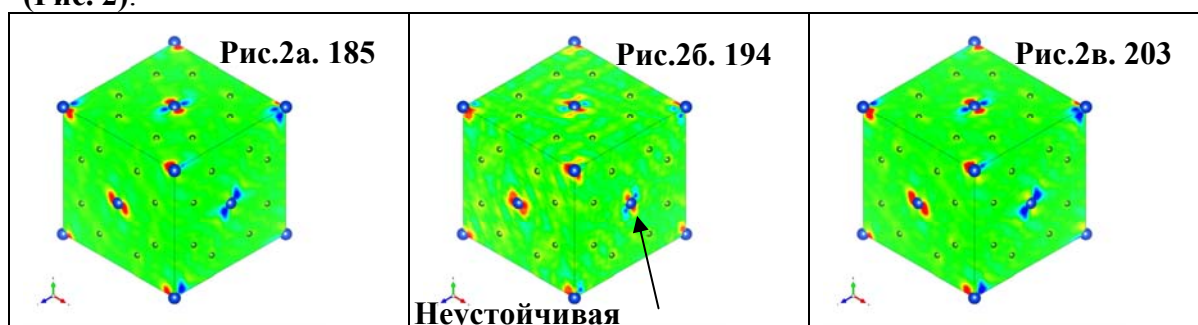
В сильно коррелированных электронных системах наиболее значительные изменения физических свойств наблюдаются вблизи квантовых критических точек [1] и при переходах металл-изолятор [2], обычно при температурах жидкого гелия. Актуальной задачей (для потенциального практического применения) является поиск объектов, которые проявляют аномалии при условиях, близких к нормальным.

Цель работы состояла в проведении мультитемпературного рентгеноструктурного исследования кристалла HoB_{12} , в моделировании динамики параметров атомных смещений (ADP, U_{eq}), в определении характеристических параметров фононного спектра и в поиске возможных аномалий.



Для этого на дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с CCD детектором EOS S2 была проведена беспрецедентная мультитемпературная серия прецизионных измерений, состоящая из **32-х наборов** интенсивностей дифракционных отражений, зарегистрированных в диапазоне 86-500 К. Обработка данных и уточнение модели структуры проведены в программе ASTRA [3]. Применение программы DebyeFit [4] выявило аномалию - излом температурной зависимости

ADP - при $T_c \sim 200$ К (Рис. 1). На разностных синтезах Фурье при температуре вблизи T_c наблюдались особенности в распределении разностной электронной плотности (Рис. 2).



Выводы. Установлено существование структурной аномалии в HoB_{12} при 200 К, что согласуется с обнаруженной ранее аномалией коэффициента Холла при 200К [5].

Разработка методики анализа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект RFMEFI62119X0035), изучение кристалла HoB_{12} поддержано РФФИ №18-29-12005.

[1]. G. S. Stewart, Rev. Mod. Phys. **78**, 743 (2006). [2]. Aeppli and Z. Fisk, Comm. Conds. Mat. Phys. **16**, 155 (1992). [3]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. V. 40. P. 602 (2007). [4]. A. P. Dudka, N. B. Bolotina, O. N. Khrykina // J. Appl. Cryst. 52. 690-692. (2019). [5]. N. Sluchanko et al. // Phys. stat. sol. (b) 243, 8, R63–R65 (2006).

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛА ДОДЕКАБОРИДА YbB_{12} В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 85-293 К

Дудка А.П.^{1,2}, Хрыкина О.Н.^{1,2}, Болотина Н.Б.¹, Случанко Н.Е.²

¹Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.47

Кристаллическая структура додекаборидов редкоземельных элементов RB_{12} представляет особенный интерес, будучи одновременно простой на уровне структурной модели и сложной для понимания с учетом электронного строения. Додекабориды кристаллизуются в пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Независимая часть элементарной ячейки структуры типа NaCl содержит катионы в позиции $4a$ с точечной симметрией $m\bar{3}m$ и атомы В в позиции $48i$ с симметрией $mm2$ (кубооктаэдр B_{12} на месте аниона в NaCl). Все додекабориды являются хорошими проводниками. Исключение составляет кристалл YbB_{12} , известный как Кондо изолятор, в котором атом Yb имеет промежуточную валентность $v \sim 2.95$ [1]. Природа такого немагнитного полупроводникового состояния остается предметом обсуждения. Прояснение вопроса требует данных о структуре этих кристаллов в области низких температур.

Цель работы состояла в поиске возможных аномалий на зависимостях структурных параметров от температуры для кристалла YbB_{12} . На дифрактометре Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction) были зарегистрированы 9 наборов отражений в диапазоне 85-293 К. Обработка данных и уточнение модели структуры проведены в программе ASTRA [2]. Экспериментально подтверждены малые ян-теллеровские искажения кубической решетки YbB_{12} и обнаружен минимум объема ячейки при 125 К (Рис. 1). Размеры кубооктаэдров B_{12} вблизи 125 К достигают максимума, расстояния между кубооктаэдрами минимальны. В этой же точке наблюдается излом на кривых зависимостей параметров атомных смещений иттербия и бора от температуры (Рис. 2, определено программой DebyeFit [3]).

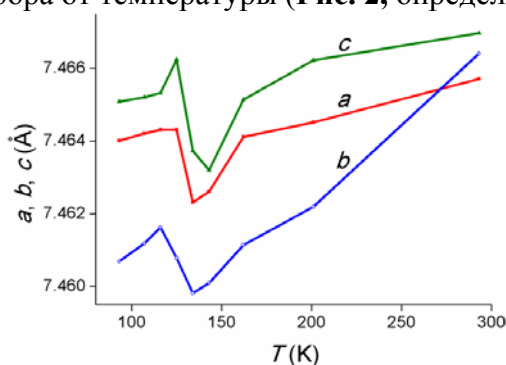


Рис. 1. Зависимость от температуры линейных параметров элементарной ячейки YbB_{12} (без наложения симметричных связей)

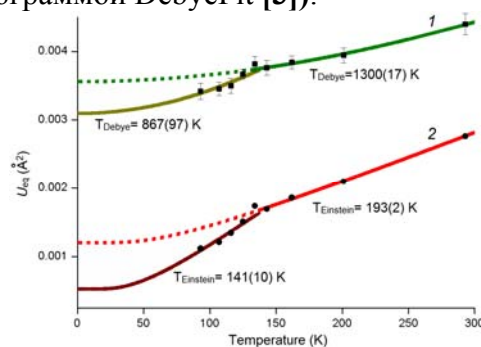


Рис. 2. Температурные зависимости параметров атомных смещений U_{eq} иттербия (2) и бора (1)

Итого, исследование температурных изменений структуры кристалла YbB_{12} в диапазоне 85-293 К обнаружило структурные особенности вблизи 125 К, которые коррелируют с найденными нами аномалиями проводимости и теплоемкости.

Эксп. данные получены на оборудовании ЦКП ФНИЦ(RFMEFI62119X0035). Разработка методики анализа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фо-тоника», структура и свойства YbB_{12} изучены при поддержке РНФ (№ 17-12-01426).

[1]. F. Iga et al. // J. Magn. Magn. Mater. 177, 337 (1998) [2]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. V. 40. P. 602 (2007). [3]. A.P. Dudka, N.B. Bolotina, O.N. Khrykina // J. Appl. Cryst. 52. 690. (2019).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА ДОДЕКАБОРИДА ErB_{12} В ДИАПАЗОНЕ 90-500 K

Дудка А.П.¹, Хрыкина О.Н.¹, Болотина Н.Б.¹, Шицевалова Н.Ю.², Случанко Н.Е.³

¹Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»

РАН, Москва, РФ

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина

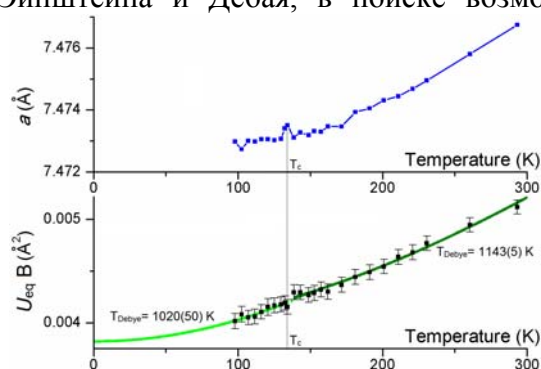
³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.48

Додекабориды редкоземельных элементов RB_{12} обладают проводящими и магнитными свойствами, зависимость которых от состава и температуры в комбинации с простой кубической структурой делает эти соединения удобными модельными объектами и кандидатами для последующих практических применений. Физические свойства, изученные разными методами, демонстрируют особенности в низкотемпературной области [1], что требует точной информации о структуре этих кристаллов.

Цель работы состояла в изучении атомного строения кристалла ErB_{12} в серии мультитемпературных экспериментов, в определении характеристических температур Эйнштейна и Дебая, в поиске возможных аномалий на зависимостях параметров атомных смещений (ADP, U_{eq}) от температуры.



Для этого на дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с CCD детектором EOS S2 была проведена 32-температурная серия прецизионных измерений, состоящая из наборов интенсивностей дифракционных отражений, зарегистрированных в диапазоне 90-500 K. Обработка данных и уточнение модели структуры проведены в программе

ASTRA [2]. Для анализа природы атомных смещений была применена программа DebyeFit [3]. В расчетах были использованы расширенные модели Дебая и Эйнштейна для атомов бора и металла, соответственно. Высокая точность экспериментальных данных и структурных результатов (R -факторы уточнения $\sim 0.35\%$ по всем «существующим» рефлексам) позволила обнаружить небольшую аномалию ADP в окрестности $T_c = 140$ K, которая соответствует увеличению объема элементарной ячейки (Рис. 1).

Выводы. Изучено температурное поведение атомной структуры кристалла ErB_{12} в диапазоне 90-500 K. Определены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, разделены статическая и динамическая компоненты атомных смещений для обеих подсистем - катионной и анионной. Установлено существование структурной аномалии при 140 K.

Разработка методики анализа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект RFMEFI62119X0035), изучение кристалла ErB_{12} поддержано РФФИ №18-29-12005.

[1]. K. Flachbart, P. Alekseev, G. Grechnev, Rare Earths: Research and Applications, 79. (2008) [2]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. V. 40. P. 602 (2007). [3]. A. P. Dudka, N. B. Bolotina, O. N. Khrykina // J. Appl. Cryst. 52. 690. (2019).

ЭЛЕКТРОННАЯ И РЕШЕТОЧНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛА ГЕКСАБОРИДА GdB_6

Дудка А.П.^{1,3}, Хрыкина О.Н.^{1,3}, Болотина Н.Б.¹, Шицевалова Н.Ю.², Случанко Н.Е.³

¹Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.49

Многие интересные с физической точки зрения материалы имеют линейную зависимость сопротивления от температуры $\rho(T)$ [1]. Часто такие соединения, например, высокотемпературные сверхпроводники, обладают сложным атомным строением. Для объяснения феномена линейная- $\rho(T)$ желательно, чтобы структура была проще. Монокристалл гексаборида гадолиния GdB_6 с его простой кубической ячейкой и линейной зависимостью сопротивления является многообещающим кандидатом для изучения деталей кристаллической и электронной структуры, статических и динамических компонент в смещениях атомов и теплоемкости.

Цель работы состояла в изучении атомного строения кристалла GdB_6 в диапазоне температур 85-293 К, в определении характеристических температур Эйнштейна и Дебая, в расчете электростатического потенциала по дифракционным данным и по измерению низкотемпературной теплоемкости. На дифрактометре Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction) были измерены наборы интенсивностей дифракционных отражений при девяти температурах в диапазоне 85-293 К.

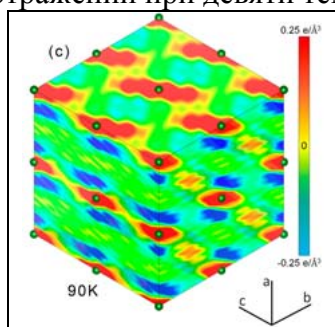


Рис. 1. Формирование системы проводящих каналов в GdB_6 , 90 К

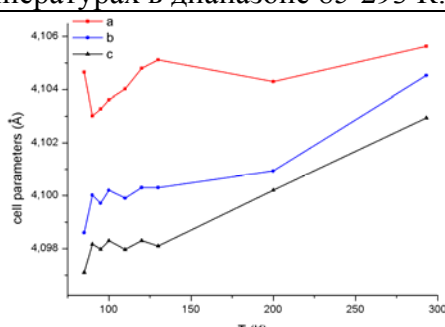


Рис. 2. Малое искажение параметров элементарной ячейки - индикатор структурных изменений

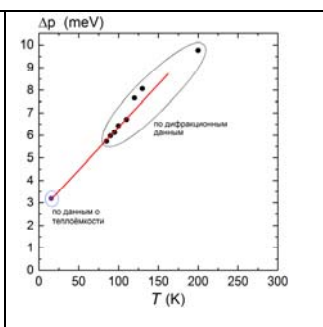


Рис. 3. Согласование рез-тов расчетов, сделанных разн. методами

Расчеты сделаны в программах ASTRA [2], DebyeFit [3], Jana [4]. Изучено изменение структуры кристалла GdB_6 при 85-293 К. При низких температурах в окрестности плоскостей $(1/2\ 0\ 0)$ формируются зарядовые страйпы (неравновесные носители заряда), ориентированные вдоль оси c ячейки (Рис. 1), прекурсором которых является искажение решетки (Рис. 2). По дифракции получены характеристические температуры Эйнштейна $T_E[\text{Gd}] = 90(1)$ К и Дебая $T_D[\text{B}] = 1206(48)$ К. Из измерений низкотемпературной теплоемкости и расчета функции плотности вероятности нахождения атома, построенной по дифракционным данным, определена величина барьера $\Delta E/k_B \sim 37$ К в двухъямном потенциале иона Gd^{3+} (Рис. 3).

Эксперим. данные получены на оборудовании ЦКП ФНИЦ(RFMEFI62119X0035). Разработка методики анализа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», структура и свойства GdB_6 изучены при поддержке РФФ (№ 17-12-01426).

[1]. K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, S. Uchida // Phys. Rev. B. 50, 6534 (1994). [2]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. V. 40. P. 602 (2007). [3]. A.P. Dudka, N.B. Bolotina, O.N. Khrykina // J. Appl. Cryst. 52. 690. (2019). [4]. Petricek V., Dusek M., et al. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229(5). S. 345.

ПРЕЦИЗИОННОЕ СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛА ДОДЕКАБОРИДА $\text{Lu}_{0.97}\text{Yb}_{0.03}\text{B}_{12}$

Дудка А. П.¹, Шицевалова Н. Ю.²

¹Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”
РАН, Москва, РФ

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина
dudka@ns.crys.ras.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.50

Додекабориды *d*-переходных и 4*f*-редкоземельных элементов RB_{12} ($R = \text{Y}, \text{Zr}, \text{Gd} \div \text{Lu}$) демонстрируют многообразие физических свойств, обусловленных как особенностями кристаллической и электронной структуры, так и природой металлического иона. Они образуют класс соединений с относительно простой кристаллической структурой, состоящей из всего двух типов атомов в решетке. Борная и металлическая подрешетки являются в значительной степени обособленными. Транспортные, термодинамические и магнитные свойства определяются природой металлического иона, благодаря чему среди додекаборидов есть соединения со стабильной (RB_{12} : $R = \text{Y}, \text{Zr}, \text{Tb} \div \text{Tm}, \text{Lu}$) и с переменной валентностью (YbB_{12}), сверхпроводники ($\text{ZrB}_{12}, \text{LuB}_{12}$), диа- ($\text{YB}_{12}, \text{ZrB}_{12}, \text{LuB}_{12}$) и антиферромагнетики $\{(\text{Tb} \div \text{Tm})\text{B}_{12}\}$, демонстрирующие несоизмеримую магнитную структуру и множественные магнитные переходы [1].

Цель работы состояла в изучении атомного строения додекаборида смешанного состава $\text{Lu}_{0.97}\text{Yb}_{0.03}\text{B}_{12}$. На дифрактометре Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction) были измерены три набора интенсивностей дифракционных отражений два при 83 и один при 293 К. Расчеты проведены в программе ASTRA [2]. Найдено, что $\text{Lu}_{0.97}\text{Yb}_{0.03}\text{B}_{12}$ кристаллизуется в гранецентрированной кубической структуре типа UB_{12} (пр.гр. $Fm\bar{3}m$), которую можно представить как плотнейшую кубическую упаковку, образованную кубооктаэдрами B_{12} , в октаэдральные полости которых внедрены ионы металла (Lu, Yb), или как структуру, в которой металлические ионы занимают высокосимметричную позицию $4a(0,0,0)$ в центрах регулярных Федоровских кубооктаэдров (RB_{24}) с атомами бора в каждом из его 24 вершин. Структура уточнена в ангармоническом приближении атомных смещений катиона, для чего использовано разложение функции плотности вероятности нахождения атома в данной дочке пространства до 6-го ранга. Уточнение структуры завершилось с результатами высокой относительной точности: $\sin\theta/\lambda \leq 1.355 \text{ \AA}^{-1}$; при 83 К $a = 7.4571(12) \text{ \AA}$; $R/wR = 0.52 / 0.36 \%$; $\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max} = -0.23 / +0.16 \text{ э/\AA}^3$ для 265 рефлексов; при 293 К $a = 7.4585(9) \text{ \AA}$; $R/wR = 0.51 / 0.68 \%$; $\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max} = -0.71 / +0.65 \text{ э/\AA}^3$ для 265 рефлексов. По данным, полученным при 293 К, удалось уточнить заселенность катионной позиции $Q[\text{Lu}] = 0.972(2)$, что свидетельствует о качестве исследования.

Посвящается памяти Татьяны Сергеевны Черной. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

[1]. H. Werheit et al. / J. Physics: Cond. Matter. 23. 065403 (2011). [2]. Dudka A. // J. Appl. Cryst. V. 40. P. 602 (2007).

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ В РЯДУ ДОДЕКАБОРИДОВ RB_{12} ($R=Ho-Lu$) КАК ПРИЧИНА ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Дудка А.П.^{1,3}, Хрыкина О.Н.^{1,3}, Болотина Н.Б.¹, Шицевалова Н.Ю.², Случанко Н.Е.³

¹Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина

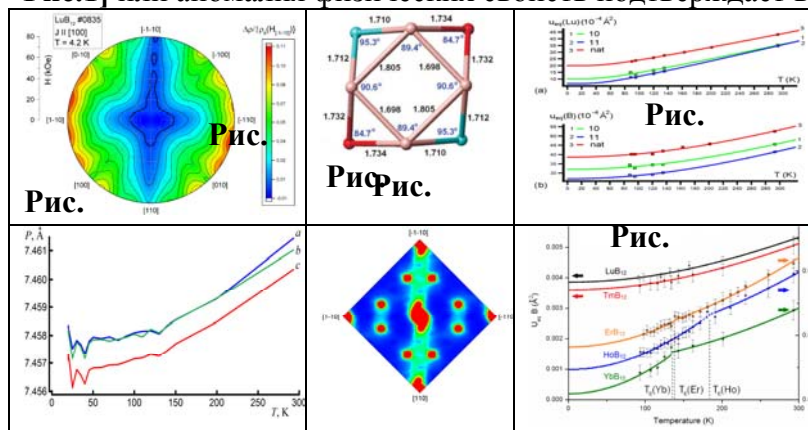
³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

dudka@ns.crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.51

Додекабориды – интересные материалы, сочетающие большую твердость с проводящими, магнитными свойствами. Сравнительно простая атомная структура, делает их удобными модельными объектами для изучения фундаментальных проблем физики сильно коррелированных электронных систем. При этом оказывается возможным наблюдать значительную анизотропию физических характеристик **RB_{12}** , связанную с ян-теллеровской структурной неустойчивостью жесткого борного каркаса, которая обуславливает появление структурных искажений [1, Рис.2]. Такие искажения были зафиксированы при прецизионных измерениях параметров элементарной ячейки в LuB_{12} [2, Рис.4], и даже в кристаллах разного изотопного состава [3, Рис.3]. Другим важным следствием динамической структурной неустойчивости в **RB_{12}** является анизотропия электронной плотности, которую впервые удалось визуализировать как полосы заряда (динамические страйпы) в направлении тетрагональной оси [4, Рис.5].

Для детального выяснения механизма возникновения анизотропии в настоящей работе проведены исследования структуры и свойств кристаллов **RB_{12}** ($R=Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) в диапазоне 85-500 К. В результате были обнаружены аномалии на температурных кривых параметров атомных смещений [5, Рис.6], которые объясняются особенностями изменения с температурой характеристик ЯТ моды и характера колебаний в двухъямном потенциале РЗ ионов. Найденная анизотропия [1, Рис.1] или аномалия физических свойств подтверждает выводы.



Мы определили понижение симметрии как основную причину аномалии физических свойств: квантовая нестабильность (дефекты, изотопы, эффект Яна-Теллера) → понижение симметрии → формирование выделенных направлений электронной плотности → усиление взаимодействия при определенной

температуре → структурная аномалия → аномалия физсвойств.

Разработка методики структурного анализа поддержана Минобрнауки по Госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ (проект RFMEFI62119X0035), изучение кристаллов HoB_{12} , ErB_{12} поддержано РФФИ (№18-29-12005), изучение кристаллов TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} поддержано РНФ (№ 17-12-01426).

[1]. Sluchanko et al./Phys. Rev. B. 97. 3. 035150(2018). [2]. Дудка и др./Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 669. [3]. Bolotina, et al. /J. Phys. Chem. Solids. 129. 434. (2019). [4]. Bolotina et al. /J.Phys.-Cond.Matt. 30. 26. 265402. (2018). [5]. Dudka et al. / J.Appl.Cryst. 52. 690. (2019).

GROWTH OF MIXED KCNSH CRYSTALS FOR LARGE SUPERCOOLING OF WITHOUT SPONTANEOUS CRYSTALLIZATION IN SOLUTION.

Zhokhov A.A.^a, Masalov V.M.^a, Rudneva E.B.^b, Manomenova V.L.^b, Vasilyeva N.A.^b,
Sukhinina N.S.^a, Voloshin A.E.^b, Emelchenko G.A.^a

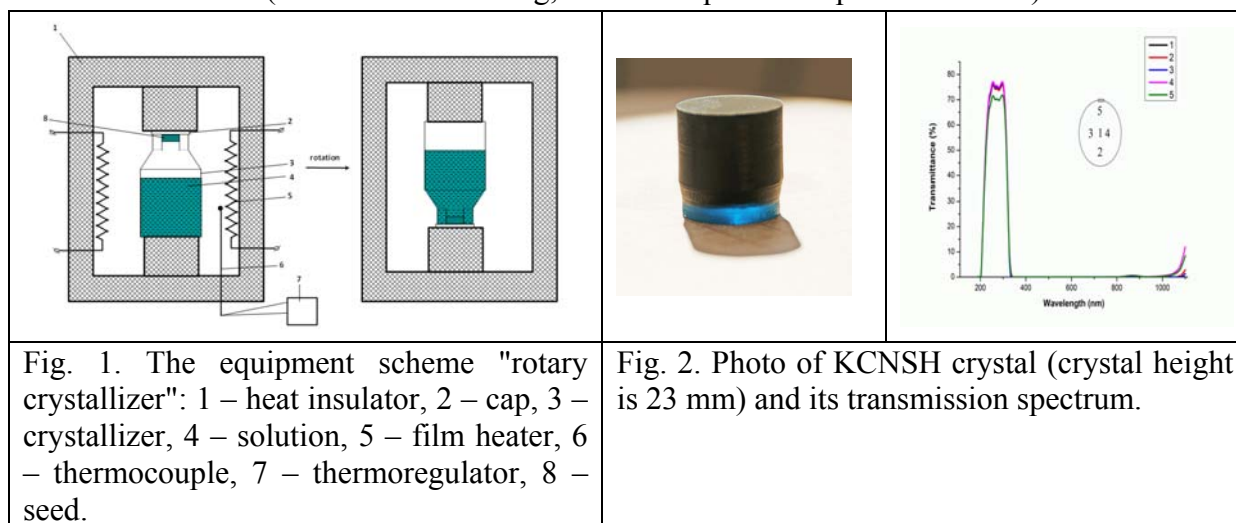
^a*Institute of Solid State Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow District, Russia*

^b*Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC «Crystallography and Photonics», RAS, Moscow, Russia*

emelch@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.52

Mixed $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) crystals are promising materials for UV-optical filters of the solar-blind spectral range 220 - 280 nm [1]. One of the most important factors affecting the defect formation in a growing crystal is spontaneous crystallization in a supersaturated solution. Temperature and mechanical perturbations have a significant effect on the stability of a solution with respect to spontaneous nucleation. To reduce the influence of these disturbances, we have implemented a growing scheme in which the crystallizer with pretreated solution was installed in a thermostat with a temperature difference across the internal volume of no more than 1 °C without forcing the solution to be mixed. The method of growing is implemented in the “rotary crystallizer” scheme (Fig. 1a). In such conditions, the solution is stored in a supercooled (up to 10 °C) state for more than a month, which is sufficient for growing a crystal several centimeters thick. By reducing the temperature and mechanical disturbances in the solution, we prevent the formation of spontaneous crystals, and by increasing supercooling, we suppress the isomorphic substitution reaction. Fig. 2 shows a mixed KCNSH crystal (170718) grown from a solution with a ratio of components of Ni / Co salts = 2/1 (mass of solution 2 kg, solution liquidus temperature 40 °C).



It was shown that the $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystal demonstrates a high level of transmission in the UV spectral range close to the theoretical value for these crystals (~90%). The X-ray topogram of the KCNSH crystal confirms the absence of noticeable solution inclusions at the seed – crystal interface and a decrease in the dislocation density by 1-2 orders of magnitude. The method proposed in the article is a new approach for growing multicomponent systems. It is the first step in a new technology that opens up the possibility of creating a relatively simple and cheap method of producing crystals for UV filters. The research is carried out within the state task of ISSP RAS with the partial support of the RSF (no15-12-00030).

[1] Voloshin, A. E.; Rudneva, E. B.; Manomenova, V. L.; Vasilyeva, N. A.; Kovalev, S. I.; Emelchenko, G. A.; Masalov, V. M.; Zhokhov, A. A. Crystals. 2019, 9, 390. <https://doi.org/10.3390/cryst9080390>.

СЛОЕВЫЕ НАНОПРОВОЛОКИ: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И РАЗЛИЧНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Долуденко И.М., Шаталов А.С., Черкасов Д.А., Бедин С.А., Каневский В.М.,
Муслимов А.Э., Загорский Д.Л., Чигарев С.Г.* , Дюжиков И.Н.*

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, * ИРЭ им Котельникова РАН
dzagorskiy@gmail.com DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.53

Слоевые нанопроволоки (НП) представляют из себя нити (стержни), состоящие из последовательно чередующихся слоёв различных металлов. Такие структуры получают методом темплатного синтеза на основе матрицы, поры которой заполняют (гальванически) требуемым металлом. В настоящей работе были приготовлены два типа слоевых НП (Cu/Ni и Fe/Co), для чего были использованы два различных метода создания чередующихся слоёв

Первый – т.н. «однованновый»: использовалась одна ячейка и один ростовой раствор, при этом электролит содержал оба типа ионов (меди и никеля), а чередование состава достигалось периодическим изменением потенциала. Полученные слоевые НП Cu/Ni были использованы для получения магнитных структур («цилиндриков», цилиндрических наночастиц – ЦНЧ). Для этого после синтеза слоевых НП в порах трековых мембран полимерная матрица удалялась (химическое растворение), а оставшиеся НП «разрезались» по слоям – путём селективного вытравливания медных слоёв. Образовавшиеся в результате отдельные слои имели чёткую цилиндрическую форму и калиброванные размеры. В работе было проведено сравнение различных режимов и был установлен оптимальный для получения слоёв, не изменяющихся по длине НП – таким режимом оказался режим контроля протекшего заряда. Описанные ЦНЧ могут иметь и другой состав – контроль состава и геометрии даёт возможность получать частицы с регулируемыми магнитными свойствами.

Во **втором** случае использовался т.н. «двухванновый» метод и были получены НП, состоящие из слоёв железа и кобальта. Рост каждого слоя осуществлялся в «своём» ячейке, содержащей только ионы соответствующего металла. Массив полученных слоевых НП Fe/Co не отделялся от матрицы – на поверхность слоёв наносился слой контактного металла (меди). При пропускании тока через такую структуру наблюдалась генерация электромагнитного излучения: известно, что прохождение тока через контакт между двумя различными магнетиками может приводить к изменению энергетического состояния электронов и последующего испускания электромагнитных квантов. Проведенные исследования спектров излучения (ячейка Голя и спектрометр Bruker) показали, что длина волны соответствовала терагерцовой. Реализация данного подхода может привести к получению как источников, так и детекторов терагерцового излучения.

Слоевыми НП можно также считать НП из одного металла, поверхность которого покрыта тонким слоем другого. Такие структуры могут образоваться при определённых условиях при синтезе НП из электролита с ионами двух металлов. Другим способом их получения является запыление массива НП из одного металла другим металлом. Например, подложка Cu НП со слоем Ag может применяться в нелинейной оптике.

Благодарности. Работа проводилась в рамках выполнения Госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и по программе фундаментальных исследований Президиума РАН на оборудовании ЦКП (проект RFMEFI 62119X0035).

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ТРЕХМЕРНЫХ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУР Al_2O_3 И SiO_2

**Улитко В. Э.¹, Зотов А. К.¹, Гавдуш А. А.^{2,3}, Катыба Г. М.^{1,3}, Долганова И. Н.^{1,3},
Масалов В. М.¹, Ходан А. Н.⁴, Курлов В. Н.¹ и Зайцев К. И.^{2,3,*}**

¹Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия;

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

: kirzay@gmail.com DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.54

Поиск новых материалов ТГц оптики, создание технологий их получения и обработки, а также установление основных фундаментальных закономерностей взаимодействия ТГц излучения с этими материалами представляются крайне актуальными проблемами современной фундаментальной и прикладной физики [1,2]. В настоящем докладе рассматриваются пилотные результаты экспериментальных исследований возможности применения трехмерных пористых наноструктур на основе оксида алюминия (Al_2O_3) и диоксида кремния (SiO_2) в качестве материалов ТГц оптики.

– Первым объектом исследования является пористый Al_2O_3 – нанопористая структура из волокон аморфного оксида алюминия (нанонитей) диаметром 5–7 нм [3]. Путем отжига исходной наноструктуры Al_2O_3 можно получать материал с разным стехиометрическим составом и пористостью, минимизировать содержание воды в наноструктуре, получить наперед заданные физические свойства материала.

– Вторым объектом исследования станут пористые опаловые матрицы – плотноупакованные структуры, сложенные из монодисперсных глобул аморфного SiO_2 с диаметром 0.1–1.0 мкм [4,5]. Эти матрицы формируются путем седиментации коллоидной суспензии с последующим упрочнением осадка термообработкой. Опаловая матрица имеет гранецентрированную кубическую структуру с четырьмя SiO_2 -микросферами в элементарной ячейке с объемной долей пустот $\leq 25\%$ в зависимости от режима термообработки.

Отмеченные пористые наноструктуры Al_2O_3 и SiO_2 являются перспективными материалами ТГц оптики, диэлектрический отклик которых может управляться за счет изменения структуры материала путем отжига, либо за счет наполнения открытых пор диэлектрическими средами или наночастицами. Размер пор в отмеченных материалах на несколько порядков меньше длины волны ТГц излучения. Это приводит к релеевскому режиму рассеяния волн на неоднородностях среды и позволяет использовать подходы теории эффективной среды для описания распространения ТГц излучения, открывая богатые перспективы синтеза и оптимизации новых материалов и элементов оптики ТГц диапазона.

[1] O.A. Smolyanskaya et al., Progress in Quantum Electronics **62**, 1–77 (2018).

[2] K.I. Zaytsev et al., “The progress and perspectives of terahertz technology for diagnosis of neoplasms: A review,” Journal of Optics (2019), in press.

[3] A. Khodan et al., Journal of Nanoparticle Research **20**, 194 (2018).

[4] V.M. Masalov et al., Nano **8**(4), 1350036 (2013).

[5] V.A. Somenkov et al., Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron & Neutron Techniques **11**(3), 634 (2017).

КРИСТАЛЛЫ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОФЕНИЛОВ И ИХ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Постников В.А.¹, Кулишов А. А.¹, Лясникова М. С.¹, Сорокина Н. И.¹,
Борщев О. В.², Е.А. Свидченко², Сурин Н.М.²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва

adakyla1255@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.55

Кристаллы линейных олигофенилов *nP* перспективны для разработки опто-электронных устройств, излучающих в синем диапазоне спектра света. При выращивании кристаллов из растворов решающим фактором выступает растворимость олигомера в условиях роста. Однако, по мере увеличения длины сопряжения *n* молекулы, растворимость линейных олигофенилов снижается экспоненциально. Наличие разветвленных концевых заместителей в структуре сопряженного ядра молекулы может значительно повысить растворимость и тем самым улучшить характеристики роста из растворов. Другой путь для получения качественных образцов плохо растворимых кристаллов сопряженных олигомеров - это выращивание в условиях парового физического транспорта (ПФТ). В данной работе представлены результаты исследования роста и структуры кристаллов двух гомологических рядов – линейных олигофенилов от *n*-дифенила (*n*=2) до *n*-сексифенила (*n*=6) и их производных с концевыми триметилсилильными производными (*TMS-nP-TMS*).

Синтез, наработка и исследования спектрально-люминесцентных свойств олигофенилов и их производных осуществлены в ИСПМ РАН. Рост кристаллов был осуществлен из растворов, а также на горизонтальной установке ПФТ. Кристаллическая структура выращенных монокристаллов исследована **на дифрактометрах** Xcalibur S (Oxford Diffraction) и Miniflex 600 (Rigaku).

Кристаллы линейных олигофенилов и их производных из растворов и паровой фазы формируются в виде прозрачных пленок или пластин. Растворимость молекул *TMS-nP-TMS* в несколько раз выше, чем у соответствующих молекул *nP*. В растворах кристаллические пленки хорошо разрастаются на межфазной границе жидкость – воздух. Наблюдаемая 2D-анизотропия роста коррелирует с кристаллическим строением данных веществ. Как для кристаллов *nP* так и для *TMS-nP-TMS* имеет место одинаковый способ формирования структуры в виде стопки эквивалентных мономолекулярных слоев в ориентации (001). Внутри монослоев (001) молекулы упакованы штабелями почти ортогонально к плоскости слоя в «паркетно-ёлочном» порядке. Наличие концевых групп $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в структуре приводит к значительному наклону оси молекулы относительно нормали к плоскости (001) в сравнении с молекулами *nP*, в силу чего стэкинг молекул *TMS-nP-TMS* в кристалле происходит со сдвигом на одну сопряженную группу. С увеличением длины сопряжения влияние концевых триметилсилильных групп на спектры оптического поглощения и фотолюминесценции уменьшается.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90145 в части выращивания из пара кристаллов линейных олигофенилов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части выращивания кристаллов триметилсилильных производных с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035).

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРЕЦИЗИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия.

kuligin57@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.56

Электронная дифрактометрия – один из основных методов получения экспериментальной информации о структуре и свойствах кристаллов. Несмотря на то, что этот метод, использующий в качестве детектора излучения фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) в сочетании со сцинтиллятором [1] был успешно применен для определения наноструктур минералов: брусита, лизардита, лепидокрокита, селадонита, накрита [2-6], существуют серьезные факторы, ограничивающие его широкое использование, а именно: несмотря на высокую чувствительность, важный недостаток ФЭУ – нелинейный характер проходящего сигнала даже если он не превышает 10^{-13} – 10^{-12} А (это результат действия так называемого “мертвого времени” для таких устройств); низкая скорость измерения: это как правило 2-3 часа на измерение 100 рефлексов; использование электронных дифрактометров ограничено вследствие того, что они адаптированы к электронографам (или электронно-дифракционным камерам) и их не устанавливали на просвечивающих электронных микроскопах. Между тем, поперечные размеры пучка в электронно-дифракционной камере находятся в диапазоне 0.1 – 0.5 мм, что делает невозможным изучение отдельных нанокристаллов. Из сказанного выше вытекает, что улучшение точности электронографического структурного анализа кристаллов требует прецизионного определения интенсивностей электронной дифракции и связанной с этим модернизации электронной дифрактометрической системы. Настоящая работа посвящена развитию методов прецизионного (дифрактометрического) измерения интенсивностей в электронно-дифракционных картинах на базе электронографа ЭМР-102.

С целью повышения точности измерения интенсивностей электронных дифракционных картин проведена глубокая модернизация электронного дифрактометра ЭМР-102 и изучены параметры его работы, создана система регистрации, функционирующая в одноэлектронном режиме с хорошим временным (60 МГц) и пространственным (десятки тысяч пикселей на $1 \text{ \AA}^{-1}$) разрешением. Для управления отклоняющими катушками и синхронной регистрации временных и координатных параметров каждого события срабатывания детектора электронов разработано специализированное программное обеспечение, контролирующее ход эксперимента и обработку полученных экспериментальных данных. С помощью созданного дифрактометра был проведен ряд прецизионных электронографических исследований, в которых были получены дифракционные картины с точностью измерения относительных интенсивностей и пространственным (угловым) разрешением существенно лучше, чем в аналогичных измерениях, описанных к настоящему времени в литературе. Развита в работе дифрактометрическая система может быть установлена в просвечивающих электронных микроскопах при наличии в них системы сканирования электронных картин.

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

1. Avilov A.S., Kuligin A.K., Pietch U., et al// J. Appl. Cryst. 1999. V.32.P. 1033.
2. Жухлистов А.П., Авилов А.С., Феррарис Д., и др.// Кристаллография. 1997. Т. 42. 841.
3. Жухлистов А.П., Звягин Б.Б. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1009
4. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 805.
5. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 976
6. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 76

СТРУКТУРА "БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА" В АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВАХ. АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ФРР ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ.

Кулыгин А. К.¹, Новикова В. В.¹, Авилов А. С.¹, О. И. Васин²

¹ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия,*

² *Краснодарское высшее военное училище им. генерала армии С.М. Штеменко, Краснодар, Россия*

avilovanatoly@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.57

Развит предложенный авторами ранее метод построения функции радиального распределения (ФРР), включающий в себя способ расчета коэффициента нормировки и вычитания фона, связанного с некогерентным рассеянием в аморфном веществе. Разработано программное обеспечение, использующее предложенные алгоритмы. Ранее в [1] разработана новая система измерения интенсивностей методом электронной дифракции на базе электронографа ЭМР-102, позволяющая существенно повысить статистическую точность измерения и на два порядка по сравнению, например, с Imaging plates или ПЗС-матрицами (ПЗС – прибор с зарядовой связью) повысить пространственное (угловое) разрешение при измерении. Эта система использована в настоящей работе. Авторы рассмотрели новый алгоритм построения ФРР, позволяющий автоматически в процессе одного вычисления уточнить коэффициент нормировки и вычесть фон, вызванный неупругим рассеянием, всегда присутствующий на дифрактограммах, автоматически вычислять первые координационные числа (число ближайших соседей в первой координационной сфере и межатомные расстояния в ней). Алгоритм, в принципе, не зависит от типа излучения и в этом смысле является общим. Алгоритм проверен на хорошо изученном аморфном веществе – аморфном германии – и использован при уточнении структуры ближнего порядка в аморфном триоксиде вольфрама WO_3 . Одновременно были проверены некоторые соотношения, связанные с процессом построения ФРР, необходимые при анализе качества построения. В работе использована дифракция быстрых электронов (100 кэВ) и усовершенствованная система измерения распределения интенсивностей на электронограммах [1]. Приведенная методика обработки угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения позволяет надежно, с точностью до нескольких процентов, осуществить нормировку интенсивности и определить координационное число n_1 для произвольно заданной плотности вещества независимо от формы первого координационного пика. В итоге разработан универсальный программный инструмент, позволяющий исследовать структуру аморфных и поликристаллических веществ неорганических материалов методом построения функции радиального распределения, используя дифракцию излучения любого типа в таких веществах. Все вычисления проводятся в автоматическом режиме.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

1. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 341.

МИКРОСТРУКТУРА ПЛЕНОК НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Лебедев-Степанов¹ П.В., Кузнецов² Н.М., Камышинский² Р.А., Васильев^{1,2} А.Л.

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия,

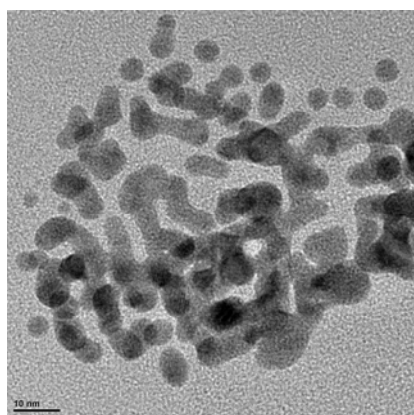
²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

petrls@mail.ru

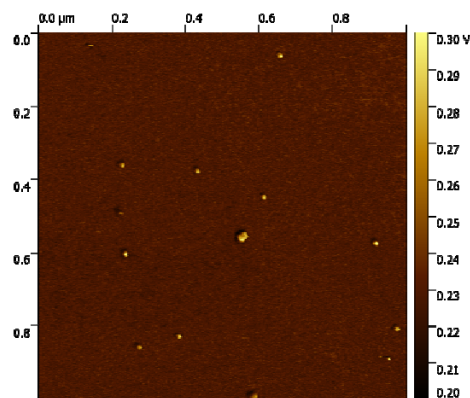
DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.58

Разработка методик нанесения тонких пленок нанометаллов на проводящие подложки представляет большой интерес для развития вакуумной электроники благодаря их уникальным электронно-эмиссионным характеристикам. Для этого нужно обеспечить однородное и равномерное распределение частиц по подложке и свести к минимуму агрегирование частиц. В данной работе представлены результаты исследования морфологии пленок, полученных нанесением на вращающуюся металлическую подложку водного раствора наночастиц золота (гидрозоль, стабилизированный цитратным буфером, Sigma Aldrich, США) по технологии spin-coating. Концентрация раствора ~ 0.05 масс.%. Исследование методом светорассеяния (Zetasizer Nano ZSP, Malvern Instruments Ltd», США) показало, что основная фракция в наносимой суспензии – наночастицы с гидродинамическим диаметром ~ 12 нм, что превышает размер указанные производителем (5 нм). Были проведены реологические исследования наносимой суспензии, которые показали наличие у нее свойств неньютоновой жидкости. Полученные результаты были аппроксимированы моделями Бингама и Гершеля-Балкли.

Наночастицы наносились на аморфную углеродную пленку, расположенную на стандартной медной электронно-микроскопической сетке. Исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа Titan 80-300 (рис. 1 а) показало, что частицы образуют отдельно лежащие группы – островки, включающие несколько десятков частиц. Как свидетельствуют исследования, проеденные с помощью атомно-силового микроскопа при меньшем увеличении, на никелево-вольфрамовой (Ni-W) подложке с атомным упорядочением частицы также располагаются в виде островковых кластеров (рис. 1 б). Данные, полученные методами светорассеяния и реологии, указывают на возможность частичной агрегированности частиц исходном растворе, которая усиливается при концентрировании испаряющегося раствора в процессе нанесения, что проявляется в островковой микроструктуре пленки.



(а)



(б)

Рис. 1: (а) кластер наночастиц золота на сетке (изображение получено ПЭМ); (б) кластеры наночастиц на подложке Ni-W (изображение получено АСМ).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-02-00937.

САМОСБОРКА ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КАПЛЯХ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА-ГЛИЦЕРИН

Савенко¹ О.А., Степко¹ А.С., Грушников¹ Е.Ю., Шевченко² Н.Н., Кошкин¹ А.В.,
Лебедев-Степанов¹ П.В.

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия,

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

petrls@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.59

Экспериментально и теоретически исследована самосборка частиц-маркеров (полистирольные частицы диаметром 200 нм, модифицированные красителем 4-DASPI) в бинарном растворителе вода-глицерин, компоненты которого на несколько порядков различаются по вязкости и скорости испарения, будучи при этом бесконечно растворимы друг в друге при нормальных условиях. Актуальность исследования такой системы связана с ее подобием растворам биологических жидкостей, физико-химические свойства которых, в том числе вязкость, существенно меняется по мере испарения содержащейся в них воды – основного компонента раствора.

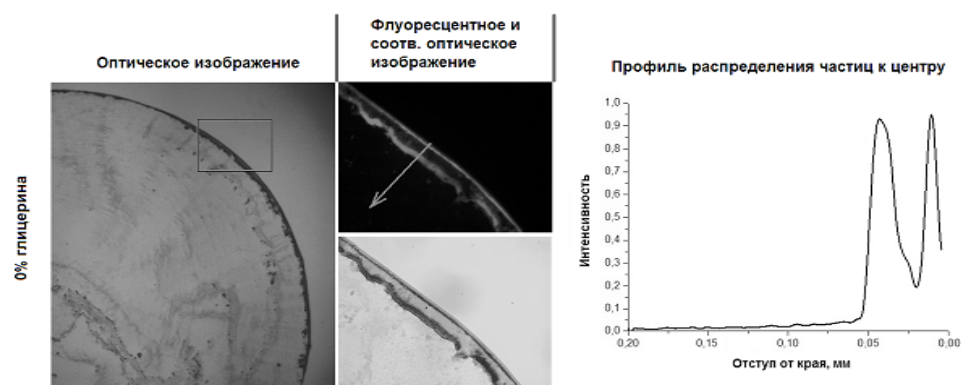


Рис. 1. Изображения капель (оптические и флуоресцентные), а также радиальные профили распределения частиц на краю капли, рассчитанные по относительной интенсивности флуоресценции.

Разработан и апробирован метод определения морфологии распределения твердой фазы (паттерна, образуемого ансамблем частиц-маркеров после испарения растворителя) на плоской горизонтальной стеклянной подложке путем анализа интегральной интенсивности флуоресценции скоплений частиц-маркеров.

Смоделированы гидродинамические потоки в капле (в пакетах Comsol, Matlab). Показано, что основным разупорядочивающим фактором являются гидродинамические потоки Марангони термокапиллярной и концентрационной природы (связанные с перепадом поверхностного натяжения на поверхности испаряющейся капли от ее вершины к краю вследствие перепада температур или неоднородности концентрации бинарного растворителя): изменение концентрации смеси позволяет управлять степенью упорядочения твердой фазы, причем малой концентрации любого компонента отвечает наиболее упорядоченное распределение.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-02-00937 в части моделирования гидродинамических потоков и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части исследования морфологии распределения частиц-маркеров.

ЛАЗЕРЫ НА БАЗЕ МИКРОКРИСТАЛЛИТОВ ZnO

Ли Л.Е.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, РФ

lyuli@crys.ras.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.60

Микрористаллиты ZnO были синтезированы в мягких гидротермальных условиях [1]. В процессе гидротермальной обработки в зоне автоклава формировался микрористаллический порошок ZnO, состоящий из четко ограниченных правильных гексагональных призм с пирамидами. При возбуждении излучением третьей гармоники YLF:Nd³⁺ лазера (351 нм) на микрористаллитах ZnO была получена низкопороговая УФ лазерная генерация. Спектры стимулированного излучения имели четкую модовую структуру.

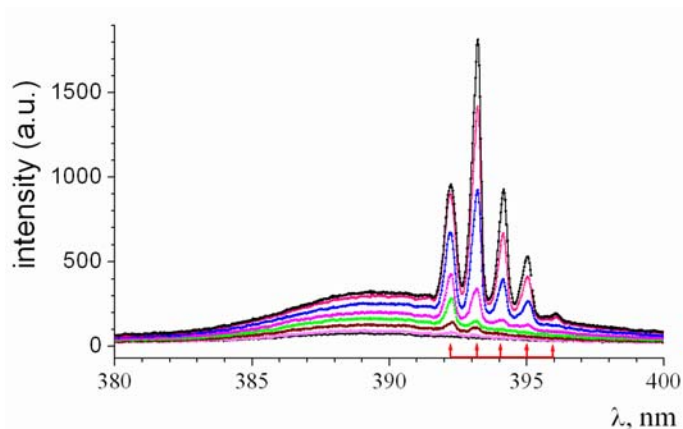


Рис. Спектры лазерной генерации микрористаллитов ZnO. Стрелками показаны эквидистантные линии модовой структуры.

Спектры состоят только из одной группы эквидистантных линий, что свидетельствовало о том, что наблюдается генерация лазерного излучения отдельного микрористаллита. Полученные параметры лазерной генерации – пороговая энергия накачки $E_{th} \approx 5.7 \text{ мДж/см}^2$; полуширина линии отдельной моды $\Delta\lambda \approx 0.3 \text{ нм}$; межмодовый промежуток $\Delta\lambda_{MS} = 1.0 \text{ нм}$. Для резонаторов типа Фабри-Перо значение межмодового промежутка $\Delta\lambda_{MS}$ связано с длиной резонатора L соотношением: $L = \lambda^2 / [2\Delta\lambda_{MS} (n - \lambda dn/d\lambda)]$, здесь λ – длина волны, n – показатель преломления, $dn/d\lambda$ – производная показателя преломления по длине волны. Для оценки $dn/d\lambda$ была использована приведенная в работе [2] экспериментальная кривая дисперсии показателя преломления, полученная для объемных монокристаллов оксида цинка при комнатной температуре.

Таким образом, уточнена формула, позволяющая адекватно оценить геометрические параметры микрорезонатора (длину резонатора Фабри-Перо L) по характеристике спектра лазерной генерации (значению межмодового промежутка $\Delta\lambda_{MS}$).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в рамках темы «Новые кристаллические и функциональные материалы».

1. Dem'yanets L.N., Li L.E., Uvarova T.G. Hydrothermal synthesis and cathodoluminescence of ZnO crystalline powders and coatings. // [J. Cryst. Growth](#), V.287. № 1. P. 23, 2006.
2. Park Y.S., Schneider J.R. Index of Refraction of ZnO // J. Appl. Phys. V.39(7), 3049, 1968.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛОШНЫЕ СЛОИ ИЗ ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Перунов И.В.¹, Фролов К.В.¹, Долуденко И.М.¹, Чуев М.А.² Любутин И.С.¹

¹Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова,
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Физико-технологический институт РАН, Москва, Россия

igor_v_perunov@mail.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.61

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к магнитным материалам с сильной пространственной анизотропией: нано- и микропроводам, плёнкам нано- и микротолщины, состоящим из металлов группы железа. Интерес связан возможным применением этих материалов в новых сенсорах, устройствах записи информации, спинтронике [1]. Кроме того, магнитные свойства нанопроволок целесообразно сравнивать с магнитными свойствами сплошных слоев сходного состава. Одним из распространённых методов получения как магнитных нанопроволок, так и сплошных слоев из металлов и их сплавов является электроосаждение. Ранее было выполнено несколько исследований электроосаждённых слоёв Fe, Co и Ni и их твёрдых растворов на различных подложках [2,3], полученных путем электроосаждения. Однако подробного исследования магнитных свойств с учётом пространственной и магнитной анизотропии не проводилось. Целью данной работы было отработка условий получения, исследование фазового состава, структурных и магнитных свойств сплошных слоев чистого железа толщиной порядка микрона, электроосаждённых в тех же условиях, что и нанопроволоки в порах полимерных трековых мембран.

Образцы железных сплошных слоев толщиной от 10 мкм до 0,6 мкм, электроосаждённых на медную подложку, исследовались методами электронной микроскопии, элементного анализа, рентгеновской дифрактометрии и мёсбауэровской спектроскопии.

Из данных электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии следует, что на поверхности всех образцов присутствуют зерна различных размеров, неровности, а зернистая структура полученного твердого раствора приводит к характерному размытию рентгеновских пиков. Элементный анализ показал, что относительная концентрация кислорода возрастает при уменьшении толщины осажденного слоя, что свидетельствует об увеличении доли оксида железа в поверхности образца. Данные электронной микроскопии согласуются с данными мёсбауэровской спектроскопии.

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Мёсбауэровские исследования проводились при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-32-01066 мол_а.

[1] Va'zquez, M. Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications. M. Va'zquez – Woodhead Publishing, Elsevier, – 2015. – 824 p.

[2] Jartych, E., Chocyk, D., Budzyński, M. and Jałochowski, M., 2001. Surface morphology and local magnetic properties of electrodeposited thin iron layers. Applied surface science, 180(3-4), pp. 246-254.

[3] Jartych, E., Chocyk, D., Budzyński, M. and Jałochowski, M., 2001. Surface morphology and local magnetic properties of electrodeposited thin iron layers. Applied surface science, 180(3-4), pp.246-254.

ТРЕХКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР – ИНСТРУМЕНТ IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЙ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Марченков Н.В., Куликов А.Г., Петренко А.А., Пиляк Ф.С., Аткинн И.И.,
Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

1414-88@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.62

Трехкристалльный рентгеновский спектрометр (TRC), созданный в 1976 году для экспресс-анализа качества выращиваемых кристаллов [1], представляет собой уникальный инструмент структурной диагностики материалов методами рентгеновской дифракции и спектроскопии в лабораторных условиях.

В ходе проведенной многостадийной модернизации TRC в схему были интегрированы: набор источников электрического поля включая Matsusada AU-5P30-L ($U_{\max} = 5$ кВ, $I_{\max} = 30$ мА), для подачи постоянного и импульсного электрические поля на образец, в том числе высокой напряженности; быстродействующий многоканальный анализатор для записи развертки дифрагированного излучения ORTEC Easy MSC ($N_{\text{каналов}} = 65535$, $\tau_{\min} = 100$ нс) с временным разрешением $\tau_{\min}$; двухканальный генератор электрических импульсов Tektronix AFG 3022B и двухканальный осциллограф LeCroy 312A для реализации системы TTL-синхронизации; твердотельный коммутатор «Мантгора» HVS-10-10 ($U = \pm 10$ кВ, $t_{\text{роста/спада}} = 100$ нс) для импульсной подачи электрического поля высокой напряженности; лазерный модуль KVANT GLM-1900N ($P = 2$ Вт) с длиной волны 532 нм для проведения исследований фотоиндуцированных процессов, в том числе с временным разрешением; тепловизор Testo 882 (320×240 пикселей) для наблюдения изменения температуры образца в ходе эксперимента; двухкоординатный детектор Bruker APEX II (разрешение 1 Мп, размер пикселя 100 мкм) для реализации метода рентгеновской топографии.

Благодаря дополнительному оборудованию стала возможна реализация широкого спектра методик, часть из которых была разработана в лаборатории рентгеновский методов анализа и синхротронного излучения: двух- и трехкристалльная дифрактометрия при воздействии на образец электрического поля или лазерного излучения, реализуемая как в статике, так и с временным разрешением; метод времяразрешающего картирования обратного пространства; метод квазимоноговолновой дифракции; рентгеновская топография. Развитые в лаборатории методики позволяют проводить эксперименты с временным разрешением вплоть до 100 нс. Также были разработаны теоретические подходы вычисления вклада аппаратной функции дифрактометра в итоговую дифракционную картину, алгоритмы обработки экспериментальных данных, учитывающие инструментальную функцию дифрактометра, а также математический аппарат и программное обеспечение для реализации эксперимента с последующей обработкой экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

[1] М.В. Ковальчук, Э.К. Ковьев, Ю.М. Козелихин и др., *Приборы и Техника Эксперимента* **1**, 194-196 (1976)

TRANSFORMATION OF MAGNETITE NANOPARTICLES TO WÜSTITE UNDER COATING BY CARBON IN ONE-STEP THERMAL DECOMPOSITION SYNTHESIS

Lyubutin I. S.¹, Baskakov A. O.¹, Starchikov S. S.¹, Funtov K. O.¹, Chun-Rong Lin²

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

²*Department of Applied Physics, National Pingtung University, Pingtung 90003, Taiwan*
lyubutinig@mail.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.63

For more than a decade, magnetic nanoparticles have attracted great interest in a wide range of disciplines, owing to their great potential for application in various fields of science and technology, such as data storage, environmental remediation, a wide range of applications in biomedicine and biotechnologies, including magnetic resonance imaging, for gene delivery, drug vectorization. However, pure magnetic nanoparticles tend to oxidize under the influence of the environment leading to a deterioration in their properties and imposing restrictions on their application. Various ways of protecting nanoparticles, including the matrix-dispersed structure, the Janus structure, coating with organic and inorganic materials such as carbon, surface-active substances (surfactants), polymers, etc. have been proposed. Since carbon is an inexpensive, biocompatible and easily functional material, various carbon coated nanoparticles have recently been synthesized and studied.

In our work, carbon-coated iron oxides core@shell nanoparticles were synthesized by a one-step process of thermal pyrolysis. The influence of the synthesis temperature on the structural and magnetic properties of Fe_xO_y @carbon core-shell nanoparticles was investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM), Raman and Mössbauer spectroscopy, as well as by magnetic measurements. At reaction temperatures (T_R) from 360 to 385 °C, spherical and nearly monodispersed nanoparticles of magnetite with an average diameter of about 40 nm covered with an amorphous carbon shell about 5 nm thick, were obtained. When the reaction temperature rises above 385 °C, the nanoparticles of wüstite phase begin to form, and its concentration increases at the expense of the magnetite phase with further T_R increasing. In the narrow temperature range from 390 to 400 °C, the wüstite concentration increases from about 10 to 40%. At that time magnetite nanoparticles become small in size and superparamagnetic. The Mössbauer spectra indicate that an excess of the $[\text{Fe}^{3+}]_B$ ions in octahedral B-sites of magnetite associated with the particle surface does not participate in the electron hopping $[\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}]_B$ above the Verwey temperature. The wüstite phase appears and grows with a corresponding decrease in the fraction of $[\text{Fe}^{3+}]_B$ that do not undergo the electronic exchange. This proves that the wüstite phase is generated and formed on the surface of magnetite particles under the influence of carbon. The Mössbauer data allow one to monitor the dynamics of reduction of iron oxide from Fe_3O_4 to FeO under the influence of carbon.

Acknowledgments: This work was supported by Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in the part of Raman and Mössbauer spectroscopy studies and by Ministry of Science and Technology of Taiwan (MOST 106-2112-M-153-001-MY3 & MOST 106-2112-M-153-003) in part of synthesis, XRD, TEM, and magnetization measurements.

ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НОВЫХ ЛИНЕЙНЫХ ФЕНИЛ-ОКСАЗОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

В.А. Постников¹, А.А. Кулишов¹, М.С. Лясникова¹, В.В. Гребенев¹,
М.С. Скоротецкий², О.В. Боршев², С.А. Пономаренко²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.64

В работе представлены исследования роста из растворов кристаллов изомеров новых люминофоров с линейным сопряженным ядром, состоящим из фенильных, оксазольных и бензотиадиазольных фрагментов, и с концевыми *n*-гексильными заместителями (рис.1а,б).

Методом ДСК определены температуры плавления: $T_{m1}=206,1^{\circ}\text{C}$ для (Hex-Ph-O)₂-Btd и $T_{m2}=110,8^{\circ}\text{C}$ для (Hex-O-Ph)₂-Btd; при $T_{x2}=81^{\circ}\text{C}$ у (Hex-O-Ph)₂-Btd также наблюдается полиморфный переход. Растворимость кристаллов (Hex-O-Ph)₂-Btd существенно выше, чем у кристаллов (Hex-Ph-O)₂-Btd. При выращивании из растворов толуола у (Hex-Ph-O)₂-Btd формируются игольчатые кристаллы сравнительно низкого качества (рис.1в, период роста 21 день). Кристаллы (Hex-O-Ph)₂-Btd из раствора ацетона в условии медленного изотермического испарения формируются в виде крупных пластинок длиной до 9 мм и толщиной до 13 мкм (рис.1г, период роста 5 суток). Поверхностная морфология выращенных кристаллов исследована на конфокальном микроскопе Olympus LEXT OLS 3100. Структурный анализ кристаллических порошков исследуемых олигомеров и монокристаллической пластины (Hex-O-Ph)₂-Btd был проведен на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). На монокристаллической дифрактограмме (Hex-O-Ph)₂-Btd присутствуют только рефлексы отражений от семейства плоскостей (00 l) с межплоскостным расстоянием $d_{001}=2,37$ нм.

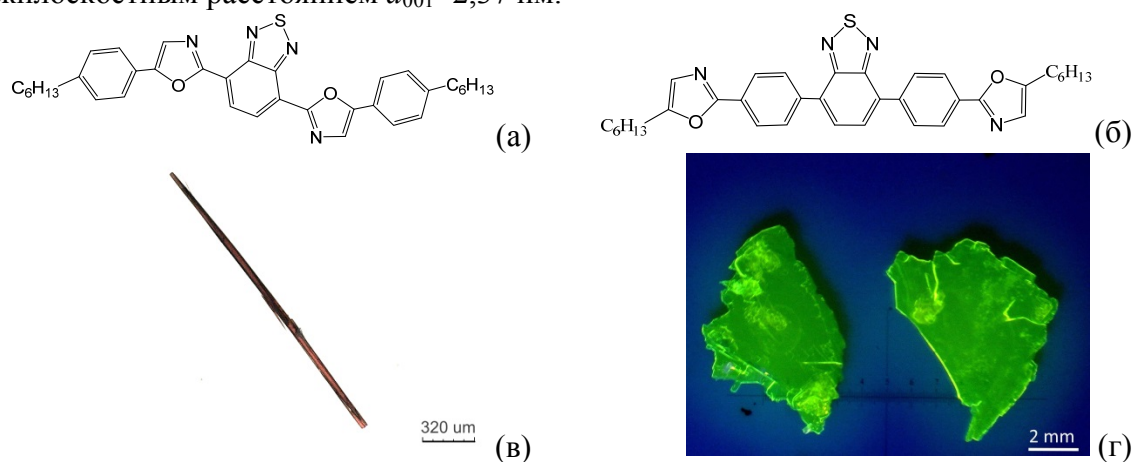


Рис.1. Структурные химические формулы (Hex-Ph-O)₂-Btd (а) и (Hex-O-Ph)₂-Btd (б); кристаллы (Hex-Ph-O)₂-Btd (в) и (Hex-O-Ph)₂-Btd под УФ освещением (г).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20050 с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035) и ЦКП "Центр исследования полимеров" ИСПМ РАН.

РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ ПЛЕНОК АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ НА ЖИДКИХ ПОДЛОЖКАХ

Асадчиков¹ В. Е., Волков¹ В. В., Волков¹ Ю. О., Ермаков² Ю. А.,
Нестеренко³ А. М., Нуждин¹ А. Д., Тихонов⁴ А. М., Рощин¹ Б. С., Хомич² Д. А.
Honkimäki⁵ V., Blanco⁵ M.

¹Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
Москва, Россия,

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва, Россия

⁵European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

ross@crys.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.65

В работе представлены результаты исследований пленок, состоящих из амфифильных молекул нескольких типов, приготовленных на жидких подложках непосредственно на лабораторных и синхротронных рентгеновских установках, где проводился их последующий анализ методами рентгеновской рефлектометрии, рассеяния и дифракции в условиях скользящего падения. В качестве подложек использована деионизованная вода и коллоидные растворы наночастиц диоксида кремния в воде (кремнезоли). Ранее было установлено присутствие на поверхности кремнезольей широкого электрического двойного слоя, который обуславливает различия в особенностях организации амфифильных молекул при их нанесении на воду и кремнезоль [1]. Наиболее полно охарактеризованы макроскопически плоские слои дмиристоилфосфатидилсерина (DMPS). На водной подложке получены монослои различной плотности, соответствующей жидкой и гелевой фазам, для каждого определены площади, приходящиеся на одну молекулу фосфолипида. Эти результаты сопоставлены с молекулярно-динамическими расчётами [2]. При нанесении раствора DMPS на кремнезольные подложки получены упорядоченные периодические мультислои сложного профиля плотности в направлении нормали к поверхности. Исследовано поведение мультислоя при нагревании выше температуры фазового перехода (35°C). Помимо серии рефлектометрических измерений в процессе нагрева были также измерены кривые диффузного рассеяния, на которых зафиксировано исчезновение дифракционного пика, соответствующего жидкокристаллической фазе мультислоя. При этом, такое «расплавление» мультислоя, не полностью нарушает упорядочение в направлении по нормали к поверхности, что видно из восстановленных по рефлектометрическим данным профилей электронной плотности. Также на кремнезольных подложках получены мультислои дистеароилфосфатидилхолина (DSPC). Восстановленные из данных рентгеновской рефлектометрии профили электронной плотности свидетельствуют о наличии в мультислое до девяти бислоев молекул фосфолипида. При исследовании на синхротронной установке зафиксированы эффекты радиационного повреждения образцов при съемке участков кривых с низким коэффициентом отражения. Кроме того, показано самоупорядочение структуры в интервале 5-7 дней, по окончании которого на профиле электронной плотности со стороны подложки проявляется 10-й бислой. Диаграммы рассеяния рентгеновского излучения свидетельствуют о наследовании рельефа поверхностными слоями от слоев, находящихся вблизи жидкой подложки. Исследуемые структуры представляют интерес прежде всего как макроскопически плоские аналоги биологических мембран. В нашем случае на их примере также продемонстрированы преимущества и недостатки лабораторных и синхротронных установок при исследовании органических структур с помощью рентгеновского излучения различной энергии и интенсивности.

1. А.М. Тихонов, В.Е. Асадчиков, Ю.О. Волков и др. // Письма в ЖЭТФ 107, 394 (2018).
2. Yu.A. Ermakov, V.E. Asadchikov, B.S. Roschin et.al. // Langmuir 35(38), 12326 (2019).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ FeVO_3 В УСЛОВИЯХ СИНХРОТРОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

**Н.И. Снегирёв¹, А.И. Чумаков², Ю.А. Могиленец³, К.А. Селезнева³,
С.В. Ягупов³, М.Б. Стругацкий³ и И.С. Любутин¹**

¹Институт кристаллографии им А.В. Шубникова,

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Европейский центр синхротронного излучения, Гренобль, Франция

³Физико-технический институт,

ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И.Вернадского», Симферополь, Россия

niksnegir@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.66

Методика синхротронной мёссбауэровской спектроскопии (СМС) широко используются для решения ряда фундаментальных задач в области геологии и физического материаловедения [1], а также для развития нано- и биомедицинских технологий. Однако в настоящее время существенные ограничения на дальнейшее развитие метода СМС накладывает проблема дефицита высокосовершенных монокристаллических образцов ферробората FeVO_3 , которые являются ключевым элементом при монохроматизации синхротронного излучения в экспериментах по ядерному резонансному рассеянию [2]. Целью настоящей работы является синтез монокристаллов ферробората FeVO_3 и их аттестация в условиях реального синхротронного эксперимента на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 в Европейском синхротронном центре ESRF (Гренобль, Франция).

Образцы были синтезированы раствор-расплавным методом в системе Fe_2O_3 - B_2O_3 - PbO - PbF_2 [3]. Полученные кристаллы имели форму пластин с характерным размером в плоскости около 5-10 мм и толщиной около 160 микрон. Для проверки качества образцов различные участки кристаллов сканировались синхротронным пучком. Установлено, что для отдельных областей полуширина кривой качания составляет 1.48-1.77 угловых секунд. Такие параметры подтверждают чрезвычайно высокое кристаллическое качество синтезированных образцов.

Установлено, что выращенные подобным способом монокристаллы FeVO_3 , обогащенные по изотопу ^{57}Fe , могут быть успешно применены в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения в экспериментах на основе ядерных резонансов.

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Экспериментальные образцы синтезированы при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-32-90054.

[1] Lyubutin I., Gavriluk A. Physics-Uspekhi. 10 (2009) 989-1017.

[2] Potapkin V., Chumakov, A. et al. Journal of synchrotron radiation. 19 (2012) 559-569.

[3] Yagupov S., Strugatsky M. et al. Crystal Growth & Design. 12 (2018) 7435-7440.

Wetting of individual Sn/Sn grain boundaries by the Zn-rich melt

Alexander Straumal^{1,2}, Ivan Mazilkin¹

¹ Laboratory for Interfaces in Metals (LIM), Institute for Solid State Physics (ISSP) RAS,
Chernogolovka, Russia

² Laboratory for Hybrid Nanostructured Materials, National University for Science and
Technology (NITU MISiS), Moscow, Russia

a.str@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.67

The wetting phase transition is an interesting surface effect investigated by the modern material science. It is important not only as a fundamental grain boundary effect that has a strong influence on the total energy of metallic systems, but also for industrial applications, such as welding, soldering or structure formation at elevated temperatures. It is well known that the wetting is in most cases a surface phase transition of 1st order. The temperature dependence of the wetting contact angle has usually a discontinuity at the wetting temperature. However, the wetting can be a 2nd order phase transition. It has been shown in the literature that the temperature derivative of the wetting contact angle of liquid (Al) on Zn/Zn grain boundaries changes continuously. The authors estimated that the wetting of Sn/Sn grain boundaries by (Zn) could exhibit a 2nd order behavior too.

Bicrystals with individual Sn/Sn coincidence grain boundaries were produced. The surface of the samples was dipped into eutectic Sn–Zn melt. All the samples were encapsulated in ampoules with residual pressure of $4 \cdot 10^{-4}$ Pa. The ampoules were annealed at different temperatures to achieve different wetting states with different contact angle values. The samples were then investigated on a scanning electron microscope.

All grain boundaries were wetted at about 215°C well below the melting temperature of Sn ($T_m=231^\circ\text{C}$). As it was expected, the contact angle decreases with increasing temperature and its temperature derivative changes continuously. This proves that the wetting phase transition of Sn/Sn grain boundaries by (Zn) is a 2nd order phase transition.

Conclusions:

As expected, the 2nd order wetting phase transition has been found on individual coincidence site lattice Sn/Sn grain boundaries wetted by Sn–Zn eutectic.

The investigation of the Cu – Ag system was performed with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Project # 18-33-00473).

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ (Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) И ЭВТЕКТИЧЕСКИХ (Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2O_3 - $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2O_3 - GdAlO_3) ВОЛОКОН

Стрюков Д. О., Кийко В. М., Шикунов С. Л., Курлов В. Н.
Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия,
kurlov@issp.ac.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.68

Разработана методика группового выращивания из расплава монокристаллических (сапфир, иттрий-алюминиевый гранат), а также эвтектических двойных гранат-содержащих (Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_2O_3 - $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) и перовскит-содержащих (Al_2O_3 - GdAlO_3) волокон диаметром от 150 мкм, обладающих высокой прочностью, термоокислительной стойкостью и сопротивлением ползучести при высоких температурах.

Одним из главных факторов, снижающих прочностные характеристики волокна является шероховатость поверхности и неоднородность диаметра. Для уменьшения шероховатости и разброса диаметра волокон разработана система стабилизации диаметра сапфировых и эвтектических волокон, позволяющая предотвратить колебания волокон в процессе их выращивания в восходящем газовом потоке тепловой зоны, и снизить на 2 порядка шероховатость волокна (Рис. 1а).

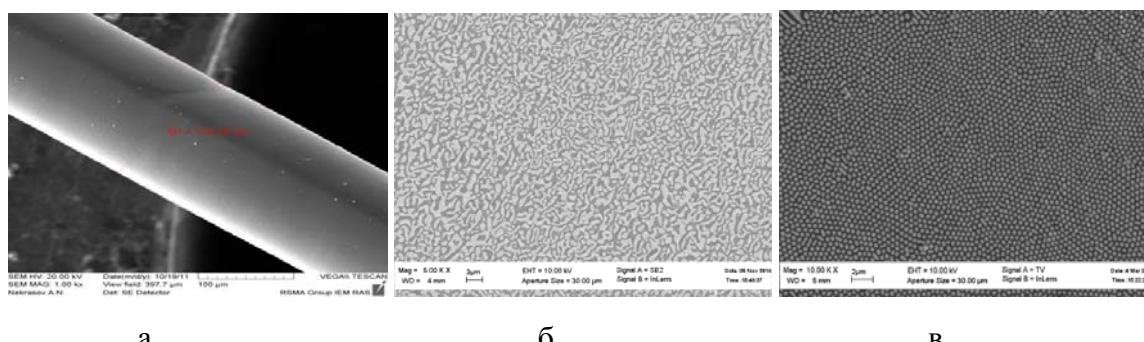


Рис. 1. (а) Сапфировое волокно диаметром 170 мкм. Микроструктура поперечного сечения эвтектических волокон: (б) Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; (в) Al_2O_3 - GdAlO_3 .

Для эвтектических волокон исследована зависимость микроструктуры от скоростей кристаллизации. В случае гранат-содержащих волокон наблюдается структура типа "chinese script" (Рис. 1б), размер которой уменьшается с увеличением скорости выращивания. При выращивании перовскит-содержащего волокна состава Al_2O_3 - GdAlO_3 в определенном диапазоне скоростей образуется регулярная волоконная ("rod-like") структура с диаметром волокон GdAlO_3 от 0,4 мкм в сапфировой матрице, что открывает дополнительные возможности получения волокон с высоким сопротивлением ползучести и пластическим характером разрушения в широком диапазоне температур (Рис. 1в).

Механические испытания волокон проводились двумя различными методами. Для первичной оценки прочности монокристаллических и эвтектических волокон проведены испытания при комнатной температуре по методике, представленной в [1]. Для подтверждения оценочных данных проведены уточняющие испытания волокон на растяжение на испытательной установке Instron 5965 при температурах 20°C и 1350°C.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 19-12-00402.

[1] Kiiko V.M., Mileiko S.T. Compos. Sci. Technol., 59 (1999) 1977.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТИТАНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ИМПУЛЬСАМИ

Манохин С.С.¹, Токмачева-Колобова А.Ю.^{1,2}, Колобов Ю.Р.^{1,2,3}

¹ *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

² *НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия*

³ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва*

anastasiia.misis@gmail.com DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.69

В докладе представлены результаты оригинальных исследований структуры, фазового состава, механических и других свойств сплавов на основе титана в субмикрокристаллическом и крупнозернистом состояниях при различных видах внешних воздействий, в том числе в условиях длительного термического воздействия и облучения ультракороткими лазерными импульсами. Поскольку материалы в субмикрокристаллическом состоянии характеризуются низкой термической стабильностью структуры в отношении процессов рекристаллизации, для их обработки с целью улучшения функциональных свойств необходимо выбирать методы, не приводящие к разогреву материала. К последним относится один из наиболее перспективных и активно развивающихся методов – обработка фемтосекундными лазерными импульсами. Таким образом, исследование изменения структурно-фазового состояния и кинетических закономерностей эволюции микроструктуры исследуемого материала при наличии термических воздействий является актуальной задачей.

Показано, что в крупнозернистом технически чистом титане происходит фрагментация зеренной структуры тонких приповерхностных слоев до субмикрокристаллического масштаба в условиях фемтосекундного лазерного облучения. При этом структура материала в объеме остается неизменной. Для тонких пластин технического чистого титана исследованы изменения структуры и механических свойств материала при фемтосекундном лазерном облучении. Установлено, что проведение обработки фемтосекундным лазером не ухудшает механических свойств материала и приводит к небольшому увеличению пластичности и предела выносливости при испытаниях на многоцикловую усталость.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы особенности изменения структуры образцов субмикрокристаллического технического чистого титана марки VT1-0 после длительных отжигов в широком интервале температур (150-700 °C) длительностью 30 минут – 2710 ч. Установлено, что микроструктура и механические свойства материала остаются стабильными при отжигах в течение 1 часа при температурах 150–400 °C. Длительные (более 1000 ч) низкотемпературные отжики при температурах 150–190 °C не приводят к значительному изменению размеров элементов структуры. При этом в процессе отжигов происходит снижение уровня внутренних микронапряжений, связанных предположительно с границами зерен. Таким образом, ударно-волновое воздействие в процессе фемтосекундного лазерного импульсного облучения может вызывать фрагментацию (вплоть до наноразмерного масштаба) приповерхностных слоев, которые будут оставаться термически стабильными в исследованном интервале температур. Информация о термической стабильности полученных структур важна для применения модифицированных материалов на практике.

Данное исследование в основной части, связанной с изучением термической стабильности субмикрокристаллической структуры сплава VT1-0, поддержано РНФ (проект №19-12-00221) и в дополнительной части исследований микроструктуры после фемтосекундного лазерного воздействия Программой Президиума РАН, проект №32 и темкарты ИПХФ РАН №0089-2019-0017.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СИСТЕМЫ Ni-Fe-Cr-O

К.О. Фунтов¹, С.С. Старчиков¹, А.О. Баскаков¹, Н.Е. Гервиц¹, И.С. Любутин¹

¹Институт кристаллографии им А.В. Шубникова,
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
funtov.ko@gmail.com DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.70

Благодаря интересным электромагнитным характеристикам, ферриты могут использоваться в различных областях, например, в микроволновых электронных устройствах, в силовых устройствах, а также как гипотермические агенты в биомедицине. [1-3]

NiFe₂O₄, имеет структуру обратной шпинели (Fe)[FeNi] O₄, является ферримагнетиком, с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов Fe³⁺ в (A) - позициях и моментов Ni²⁺ и Fe³⁺ в [B] - позициях. Система имеет коллинеарную магнитную структуру и подчиняется Модели Нееля.

Распределение магнитных ионов ферритов по октаэдрическим и тетраэдрическим кристаллическим позициям может варьироваться введением различных ионов металлов, уменьшением размера частиц, и изменением условий синтеза.

Введение ионов Cr³⁺ приводит к сильным изменениям распределения катионов по (A) и [B] положениям в зависимости от метода синтеза и концентрации Cr.

В настоящей работе была синтезирована серия наночастиц NiFe_{0,75}Cr_{1,25}O₄ различного размера. Морфология, фазовый состав, кристаллическая структура, а также магнитные и электронные свойства наночастиц были исследованы несколькими методиками: рентгено-фазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, Мессбауровская и рамановская спектроскопия.

Мессбауровская спектроскопия и магнитные измерения выявили ряд магнитных аномалий, которые сильно зависят от размера наночастиц. С уменьшением размера значение намагниченности насыщения заметно снижается (с 0,98 до 0,70 μB), тогда как коэрцитивная сила повышается (с 3,7 до 7,9 kOe). Маленькие наночастицы с размером $d < 11$ нм демонстрируют суперпарамагнитное поведение мессбауровских спектров, в то время как более крупные наночастицы с размером $d > 20$ нм не проявляют суперпарамагнитных свойств, вплоть до температуры Нееля.

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

- [1] Goldman, A. Modern Ferrite Technology, 2nd ed.; Springer: New York, 2006.
- [2] Ji, H.; Lan, Z.; Yu, Z. et al. IEEE Trans. Magn. 2010, 46, 974–978.
- [3] Bae, S.; Lee, S. W. et al. IEEE Trans. Nanotechnol. 2009, 8, 86–94.

Wetting of different grain boundary types in an industrial Mg cast alloy

Tsoy K.¹, Istraumal A.^{1,2}

¹ Laboratory for Interfaces in Metals (LIM), Institute for Solid State Physics (ISSP) RAS,
Chernogolovka, Russia

² Laboratory for Hybrid Nanostructured Materials, National University for Science and
Technology (NITU MISiS), Moscow, Russia

key_tsoy@issp.ac.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.71

The alloy EZ33A is an alloy based on the Mg-Zn system, which is used in the aerospace industry. In the cast state, this alloy demonstrates low microporosity, good weldability, and creep resistance up to 250 ° C. But with good performance of some properties, it has a low ductility at room temperature. The reason for low plasticity is the formation of intermetallic compounds at the grain boundaries. In order to improve the structure of this alloy and its mechanical properties, the goal was set: to experimentally investigate the grain boundary wetting phase transition of α -Mg/ α -Mg grain boundaries by the second phase.

After experimental annealing and metallographic preparation, we used methods such as scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, electron backscattered diffraction, and Vickers hardness measurements. After analyzing the data, we proved the existence of a phase transition by wetting the α -Mg grain boundaries with the second liquid phase. After a series of annealing, the temperature of the eutectic transformation of the magnesium alloy EZ33A and the temperature of the onset of the wetting phase transition were determined. In order to increase the ductility of the alloy at room temperature, an optimal heat treatment sequence was identified.

The work was performed with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Project # 18-33-00473).

РОСТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК *n*-КВАТЕРФЕНИЛА ИЗ КАПЛИ РАСТВОРА НА ПОДЛОЖКЕ

**Юрасик Г. А.^{1*}, Постников В. А.¹, Кулишов А. А.¹, Лебедев-Степанов П. В.¹,
Борщев О. В.²**

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия,

²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва

yurasik.georgy@yandex.ru DOI 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII_FKS.72

Тонкие монокристаллические пленки на основе органических полупроводниковых олигомеров представляют большой интерес для развития органической электроники благодаря их уникальным электрооптическим характеристикам и способности к формированию из растворов на плоских межфазных границах. Линейные олигофенилы с длиной сопряжения $n \geq 4$ являются высокостабильными сопряженными олигомерами, перспективными для разработки оптоэлектронных устройств, хорошо излучающих в синем диапазоне спектра. В данной работе представлены результаты исследования роста монокристаллических пленок *n*-кватерфенила (4P) при медленном высыхании капель раствора на стеклянной подложке. Исследовано влияние температуры и типа растворителя на рост кристаллических пленок.

Капли растворов 4P в толуоле ($T_{\text{кип}} = 110^\circ\text{C}$) и 1,3,5-трихлорбензоле - 3ХБ ($T_{\text{кип}} = 209^\circ\text{C}$) объемом 40 мкл и концентрации 0.18 г/л наносились на очищенные изопропанолом стеклянные подложки и высушивались под колпаком в условиях покоя при температурах от 25 до 70°C. Для каждого из образцов по полученным люминесцентным микрофотографиям (микроскоп Olympus IX81) областей локализации высохшей капли раствора (рис.1) оценивались средние размеры 5 наиболее крупных монокристаллов. Толщина пленок и их поверхностная морфология были исследованы на конфокальном микроскопе Olympus LEXT OLS3100. На зависимостях средних размеров и средней площади кристаллических пленок от температуры для используемых растворителей наблюдается максимум в области 35–45 °С. Установлено, что при использовании высококипящего растворителя – 3ХБ средняя площадь наиболее крупных монокристаллов (до 5 мм в длину) в несколько раз выше, чем при использовании раствора толуола (рис.1). Толщина кристаллических пленок варьируется от 20 нм до 2 мкм.

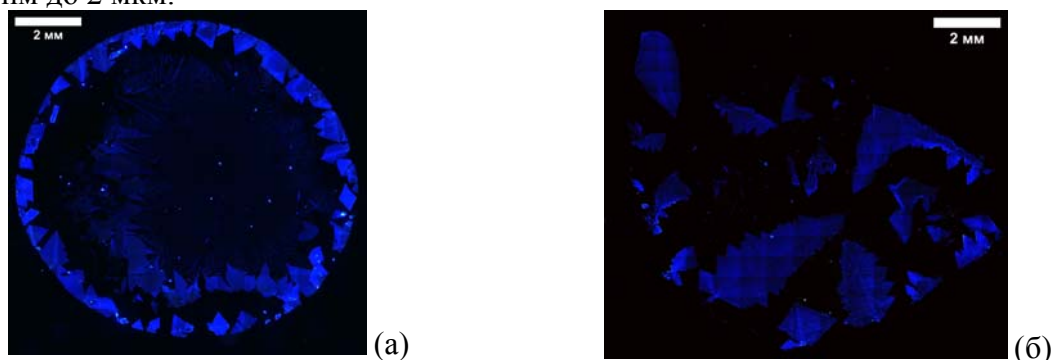


Рис. 1. Люминесцентные микрофотографии кристаллических пленок, сформированных в результате высыхания капель растворов толуола (а) и 3ХБ (б) при 35 °С.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035).

ISBN 978-5-6040418-3-3

