

05,10

## Низкотемпературные диэлектрические и магнитные свойства композитных наночастиц латуни, полученных на ускорителе электронов методом электронно-лучевого испарения из двухзонного тигля

© Д.А. Смоляков<sup>1</sup>, Е.В. Еремин<sup>1,2</sup>, М.С. Молокеев<sup>1</sup>, К.В. Зобов<sup>3</sup>, М.Н. Волочаев<sup>1</sup>, А.С. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sda88@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 21 сентября 2023 г.

Принята к публикации 8 ноября 2023 г.

Представлены результаты исследования композитных наночастиц латуни Cu/Zn, полученных из двухзонного тигля с использованием ускорителя электронов для облучения мишени. Проведена характеристика, определен химический и фазовый состав изготовленных образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Изучены диэлектрические свойства нанопорошка. Обнаружены особенности активационного типа. Оценена энергия активационного процесса. Магнитные свойства образца демонстрируют парамагнитный характер, что было ожидаемо ввиду состава нанопорошка. Однако на фоне парамагнитного вклада имеется ферромагнитная фаза, которая хорошо проявляется при низких температурах и практически исчезает при комнатной температуре. Это указывает на то, что какая-то часть композитных наночастиц обладает дальним магнитным порядком при низких температурах.

**Ключевые слова:** Наночастицы, нанопорошки, композит, ускоритель электронов, диэлектрические свойства, парамагнетики.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56942.209

### 1. Введение

Современные технологические задачи, ставящиеся перед различными отраслями науки и производства, требуют использования широкого спектра новых материалов и усовершенствования методов их синтеза. Именно новые материалы лежат в основе одного из передовых направлений науки в настоящее время — нанотехнологии. Помимо наноразмерных структур, тонких пленок, нанотрубок и нанопроводов, важное место в этом направлении занимают наночастицы и нанопорошки [1]. Последние представляют собой порошки с размером частиц до 100 нм. Одно из важных свойств, которым обладают наночастицы порошка, заключается в увеличенной площади поверхности [2]. Это дает возможность их использования в качестве катализаторов, носителей для катализаторов либо адсорбентов. Также наноразмерные частицы могут придавать материалам новые свойства, что заманчиво с точки зрения развития производства. Например, изготовление композитов с использованием нанопорошков позволяет добиться улучшения их механических характеристик [3]. Более того, данные материалы могут находить применение и в области защиты

экологии, для очищения окружающей среды от тяжелых металлов [4].

Нанопорошки имеют потенциал, как возможная замена ныне существующих материалов при изготовлении различных структур. Так, использование наночастиц меди можно рассматривать как альтернативу использования драгоценных металлов. Это дает потенциал для их широкого применения в электронике, магнитных и оптических устройствах, катализаторах и пигментах. Добавляет интереса и то, что свойства наночастиц меди во многом зависят от методов их синтеза. [5]. Так же, высок интерес и к оксидам меди, ввиду их применения в солнечных элементах, их низкой стоимости, высокой солнечной абсорбции, низкого теплового излучения, нетоксичности и простоты процесса производства [6]. Оксиды меди известны как полупроводники *p*-типа. Например, пленки, полученные фотоэлектрохимическим восстановлением, демонстрируют характерное полупроводниковое поведение [7]. Так же, CuO проявляет мультиферроичность при температурах ниже 230 К [8], что интересно с точки зрения возможного практического применения. Для наноразмерных материалов электрические и оптические свойства могут сильно отличаться от объемных. Если говорить о поликристаллах, то при

уменьшении размеров зерна возрастает роль поверхностных состояний, что влияет и на магнитные свойства низкоразмерного CuO. [9]. Внимание уделяется и другому, хорошо известному полупроводнику ZnO [10]. Обладая широкой запрещенной зоной (3.37 eV), недорогой, с регулируемой электропроводностью, он может широко применяться в солнечных элементах [11] и датчиках газа [12]. Как следствие, высок интерес и к композитным наночастицам цинка и меди — наночастицам латуни. Структуры на основе наноразмерных частиц латуни перспективны для использования в нанoeлектронике [13]. Кроме того, частицы латуни обладают и повышенными антибактериальными свойствами [14].

В настоящее время существуют различные способы получения наночастиц. Однако предпочтение отдается методам, сочетающим в себе высокую продуктивность, экологическую чистоту и высокий выход конечного продукта. К таким можно отнести получение наночастиц газовой фазой синтезом с помощью мощного источника электронного излучения. Данный метод, с использованием ускорителя электронов, позволяет осуществлять процессы, которые в обычных условиях не происходят или очень медленны. Меняя параметры процесса, можно получать наночастицы с заданной формой, морфологией и химическим составом.

Можно заключить, что наночастицы вызывают большой интерес у исследователей. Работы, связанные с нанопорошками в области изготовления, исследования и их внедрения в различных современных научно-технических направлениях, имеют высокую актуальность. В настоящей работе внимание сосредоточено на характеристике композитного нанопорошка меди/цинка, полученного на ускорителе электронов методом электронно-лучевого испарения, измерении его диэлектрических и магнитных свойств.

## 2. Синтез и характеристика образцов

Образцы композитных наночастиц Cu/Zn были получены методом электронно-лучевой обработки латунно-медной мишени, помещенной в двухзонный тигель (рис. 1).

В качестве источника нагрева материала была использована установка на основе промышленного релятивистского ускорителя электронов с энергией 1.4 MeV и током в диапазоне 5–25 mA. В центральной зоне графитового тигля помещается медь марки М0, в периферийной зоне — латунь марки Л63. Электронный пучок ускорителя мощностью 14 kW облучает медь, которая плавится и испаряется, отдавая часть тепла через стенку графитового тигля латунному слитку. На периферии латунь достигает температуры плавления сплава, достаточной для интенсивного испарения цинка из расплавленной латуни. Пары металлов уносятся аргоном и осаждаются в виде наночастиц в бокс-фильтре [15].

После синтеза, была проведена характеристика образцов. Сперва была сделана просвечивающая электронная

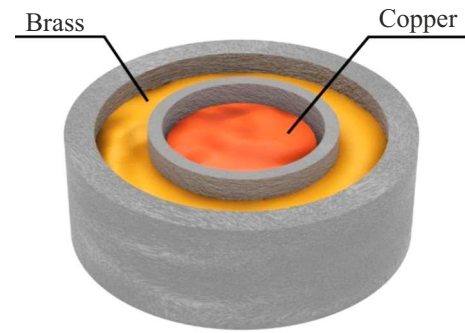


Рис. 1. Схематическое представление двухзонного тигля.

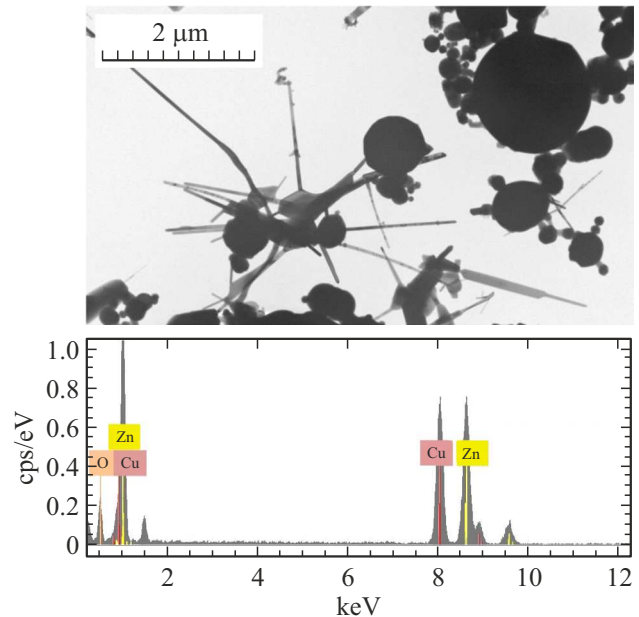
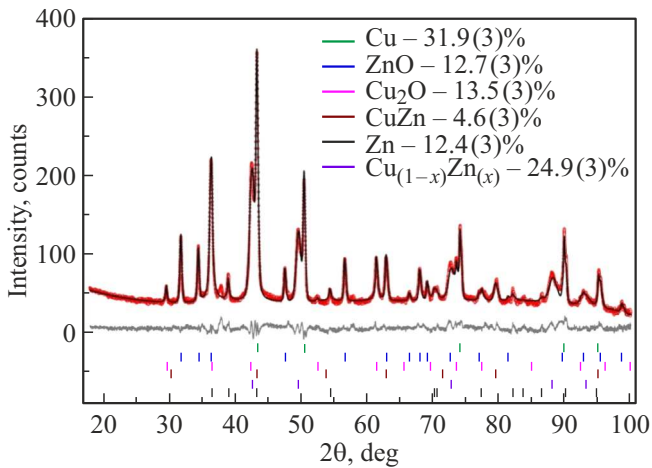


Рис. 2. ПЭМ-изображение исследуемого образца и ЭДС спектр содержащихся в нанопорошке элементов.

микроскопия (ПЭМ). На рис. 2 наблюдаются гранулы шарообразной формы различного размера, а так же наночастицы игольчатого вида. Медные наночастицы принимают шарообразную форму, стержневые и пластинчатые по форме частицы характерны для цинковых наноструктур. Можно заметить, что в образце присутствуют частицы различных размеров (от 2 до 200 nm). Средний размерный параметр наночастиц этого порошка рассчитан из измерений удельной поверхности. В приближении одинакового размера и сферической формы всех частиц известна связь между удельной поверхностью  $S$  и средним размером частиц  $d$ :

$$S = 4\pi R^2 / \rho \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = 6 / \rho d, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность латуни, равная  $8.5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $S = 5.6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Таким образом, можно определить средний размер частиц  $d = 126 \text{ nm}$ . Учитывая микроскопию и химическую неоднородность состава, можно отнести полученные порошки к наноразмерным.



**Рис. 3.** Разностный график Ритвельда с процентным содержанием основных фаз.

Далее, чтобы определить состав порошка и наличие в нем примесей, был проведен анализ химического состава полученных образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (рис. 2). ЭДС спектр хорошо подгоняется линиями Cu, Zn и O, что указывает на превалирующее содержание в порошке данных элементов и незначительное содержание дополнительных примесей.

Также был проведен рентгеноструктурный анализ образца. Данные порошковой дифракции для анализа методом Ритвельда набирались при комнатной температуре с помощью порошкового дифрактометра Наоуан DX-2700ВН с излучением  $\text{CuK}\alpha$  и линейным детектором. Размер шага  $2\theta$  составлял  $0.01^\circ$ , время подсчета — 0.2 с на шаг. Практически все пики были индексируются несколькими фазами: Cu, Zn,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ZnO, CuZn и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ . Поэтому эти структуры были взяты в качестве стартовой модели для уточнения методом Ритвельда, которое проводилось с использованием программы TOPAS 4.2 [16]. Координаты атомов и тепловые параметры всех фаз при уточнении были фиксированы из-за сильного перекрытия пиков и большой корреляции этих параметров. Уточнения были стабильными и давали низкие  $R$ -факторы:  $R_{wp} = 10.12\%$ ,  $R_p = 7.79\%$  (рис. 3).

Из полученных данных можно заключить, что ожидаемый композит Cu/Zn составляет около 30% от общей массы порошка. Так же в порошке присутствуют как частицы Cu и Zn, так и их оксиды. В целом, можно сделать вывод, что результат удовлетворительный, при том, что методика получения новая и еще полностью не отработана.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

После характеризации материала были проведены измерения его диэлектрических параметров. Для этого,

исследуемый образец помещался в специально изготовленную измерительную ячейку (рис. 4). Она представляет собой плоскопараллельный конденсатор с двумя обкладками в виде медных пластин. Диаметр обкладок составлял 10 мм, расстояние между ними — 1 мм. Между обкладками засыпался нанопорошок и плотно запрессовывался. Измерения проводились на специализированной установке для исследования транспортных и магнитотранспортных свойств объемных и наноматериалов [17–19] на переменном токе в широком диапазоне температур от 5 до 270 К. Емкостные характеристики снимались при помощи LCR-метра Agilent E4980A, работающего при частотах тока от 20 Гц до 2 МГц. Были измерены температурные зависимости емкости  $C(T)$  и тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta(T)$  на различных частотах в режиме отогрева с 5 К. Из зависимостей  $C(T)$  были получены действительные и мнимые составляющие диэлектрической проницаемости.

Оценить диэлектрическую проницаемость можно из уравнения емкости плоского конденсатора

$$C = \epsilon' \epsilon_0 S / d, \quad (2)$$

где  $\epsilon'$  — диэлектрическая проницаемость прослойки конденсатора (в нашем случае нанопорошка),  $C$  — измеренная емкость,  $d$  — толщина диэлектрической прослойки,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $S$  — площадь обкладок (учитывая, что в нашем случае обкладки конденсатора имеют форму круга, получаем  $S = \pi R^2$ , где  $R$  — радиус обкладок).

Таким образом, итоговое уравнение имеет вид

$$\epsilon' = Cd / \epsilon_0 \pi R^2, \quad (3)$$

где  $d = 1$  мм,  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м,  $\pi = 3.14$ ,  $R = 5$  мм.

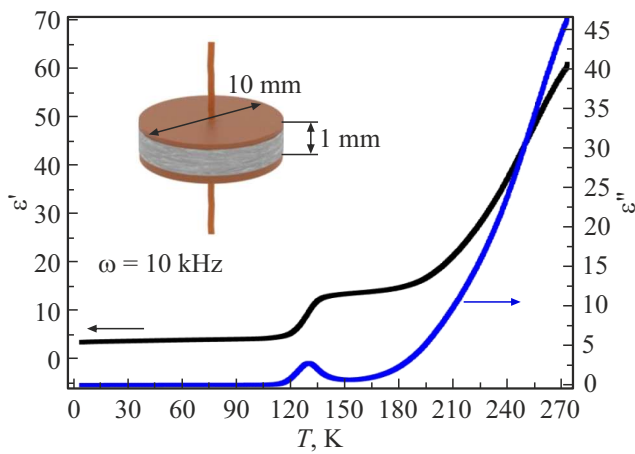
Так же, мы можем оценить мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  из отношения для уже измеренного тангенса угла потерь

$$\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon'. \quad (4)$$

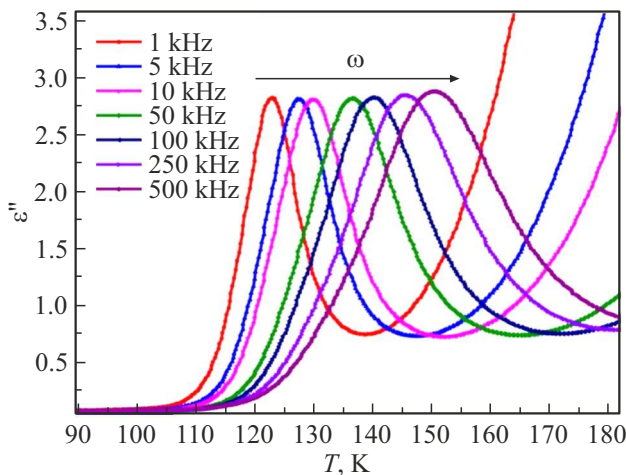
Таким образом, из измеренных температурных зависимостей емкости  $C(T)$ , были построены зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  (рис. 4).

Как видно из рис. 4,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  плавно растут с увеличением температуры на протяжении всей температурной зависимости. Максимальная величина  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  достигает 60 и 45 единиц соответственно. Такие значения характерны для проводников, что ожидаемо, ввиду наличия в порошке проводящих частиц Cu, Zn более 40% и композита Cu/Zn до 30%. Рост  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  с увеличением температуры, вероятно, связан с ростом проводимости металлических наночастиц.

В области 130 К наблюдается резкий ступенчатый рост  $\epsilon'(T)$  и соответственно пик  $\epsilon''(T)$ . Для более детального изучения аномалии, были измерены температурные зависимости  $\epsilon''(T)$  при различных частотах переменного тока. Из полученных данных видно, что пик



**Рис. 4.** Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при частоте переменного тока 10 kHz. На вставке — схематичное представление ячейки для измерения диэлектрических параметров порошка.



**Рис. 5.** Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  при различных частотах переменного тока.

$\epsilon''(T)$  сдвигается в область более высоких температур при увеличении частоты (рис. 5). Такое поведение является типичным для процесса диэлектрической релаксации, а также термоактивации носителей заряда. Принимая во внимание резкий рост диэлектрической емкости выше температуры  $\sim 150$  К, можно предположить рост проводимости и, соответственно, её преобладающий вклад в емкость при высоких температурах. Поэтому, мы склоняемся к варианту, что проявление пика на  $\epsilon''(T)$  связано с термоактивацией.

Из уравнения Аррениуса можно оценить энергию активации  $E$ :

$$\ln(\omega) = \ln(1/\langle\tau_0\rangle) - E/(k_B T_p), \quad (5)$$

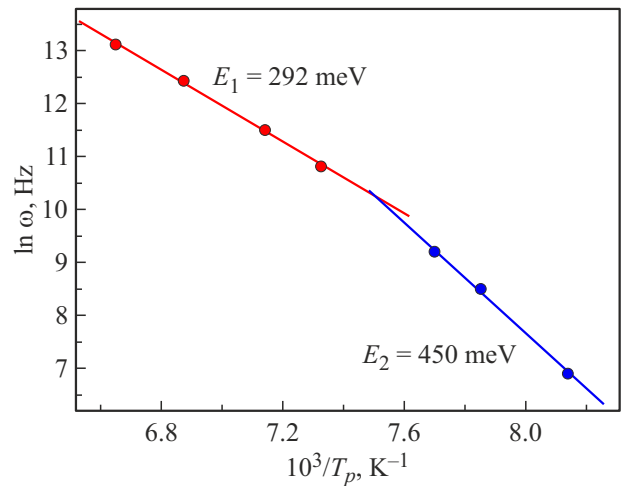
где  $T_p$  — температура, при которой наблюдается пик на зависимости  $\epsilon''(T)$  при фиксированной частоте  $\omega$ ,

$\langle\tau_0\rangle$  — среднее время релаксации, и  $k_B$  — постоянная Больцмана.

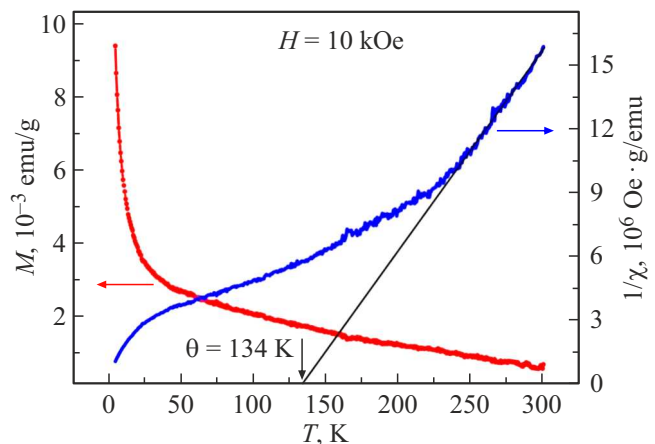
Значение энергии оценивалось с помощью линейной аппроксимации экспериментальной зависимости  $\ln \omega$  от  $1/T_p$  и извлечения наклона аппроксимационной линии (рис. 6). Можно заметить, что эта зависимость хорошо линейризуется двумя прямыми, в результате чего мы получаем две разные энергии активации. Это может говорить, например, о наличии двух процессов активации в двух разных диэлектриках — Cu<sub>2</sub>O и ZnO.

Магнитные свойства образца исследовались с помощью установки для измерения физических свойств Quantum Design (PPMS-9). Измерения проводились в диапазоне температур от 5 до 300 К во внешних магнитных полях до 90 кОе.

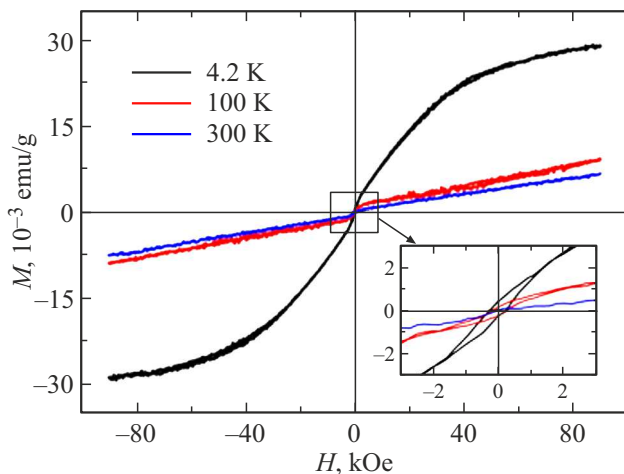
На рис. 7 представлена температурная зависимость намагниченности, измеренная в магнитном поле 10 кОе. Данная зависимость демонстрирует парамагнитный характер исследуемых наночастиц. Поскольку на кривой отсутствуют какие-либо аномалии, связанные с установлением дальнего магнитного порядка, то можно



**Рис. 6.** Зависимости  $\ln \omega$  от обратной температуры пика.



**Рис. 7.** Температурные зависимости намагниченности и обратной магнитной восприимчивости, измеренные в поле 10 кОе.



**Рис. 8.** Полевые зависимости намагниченности, полученные в различных температурах.

констатировать, что данные наночастицы остаются парамагнитными в исследуемом температурном интервале.

Также на рис. 7 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. Видно, что она имеет довольно сложный вид. При высоких температурах имеет место подчинение закону Кюри–Вейса  $\chi = C/(T - \theta)$ , где  $C$  — постоянная Кюри, а  $\theta = 134$  К — парамагнитная температура Кюри. Положительный знак парамагнитной температуры говорит о преобладании ферромагнитных обменных взаимодействий в системе. Сравнительно большое значение  $\theta$  наводит на мысль, что для этой системы закон Кюри–Вейса не совсем корректен. Действительно, глядя на результаты рентгеновской дифракции, можно заметить, что кроме оксидных соединений  $ZnO$ ,  $Cu_2O$ , в системе также присутствуют как металлические, так и биметаллические частицы:  $Cu$ ,  $Cu_{1-x}Zn_x$ . Парамагнитное состояние  $ZnO$ ,  $Cu_2O$  можно объяснить в рамках ориентационной модели парамагнетизма Ван-Флека, и оно хорошо описывается функцией Бриллюэна. В то время как парамагнитное состояние  $Cu$ ,  $Cu_{1-x}Zn_x$  можно объяснить парамагнетизмом электронов проводимости в металле (парамагнетизм Паули). Наличие обоих этих вкладов в магнитную восприимчивость объясняет сложную картину поведения  $1/\chi(T)$ .

На рис. 8 представлены полевые зависимости намагниченности, полученные при разных температурах. Видно, что их поведение в магнитном поле также имеет парамагнитный характер. Важно отметить, что на фоне парамагнитного вклада имеется небольшая ферромагнитная фаза, которая хорошо видна на вставке рис. 8. Эта фаза хорошо проявляется при низких температурах, и практически исчезает при комнатной температуре. Это говорит о том, что какая-то часть композитных наночастиц становится ферромагнитной. Однако количество этой фазы сравнительно мало, так как на температурной зависимости намагниченности не наблюдается каких-либо аномалий, связанных с установлением дальнего

магнитного порядка. Возможно, наличие ферромагнитной фазы связано с отклонением от закона Кюри–Вейса при температуре около 250 К (рис. 7), которое хорошо видно на температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости.

## 4. Заключение

Исследованы композитные наночастицы латуни, полученные методом электронно-лучевого испарения из двухзонного тигля. На нанопорошке проведена структурная характеристика и определен его состав при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что заявленный композит нанолатуни  $Cu/Zn$  составляет около 30% от общей массы. В порошке нет дополнительных примесей, при этом средний размер частиц составляет около 120 нм. Можно заключить, что данный метод получения частиц имеет перспективы, хоть и требует дальнейшего совершенствования.

Были изучены диэлектрические свойства — измерены температурные зависимости электроемкости  $S(T)$  на различных частотах и получены действительные и мнимые составляющие диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ). В области температуры 130 К обнаружена особенность (ступенчатый рост  $\epsilon'(T)$  и соответственно пик  $\epsilon''(T)$ ), сдвигающаяся в область более высоких температур при увеличении частоты переменного тока. Поведение данной особенности характерно для также термоактивации носителей заряда. Было показано, что температурная зависимость положения пика от частоты хорошо описывается с учетом двух энергий активации  $E_1 = 292$  и  $E_2 = 450$  meV, что указывает на два различных процесса, вероятней всего в системе наночастиц  $Cu_2O$  и  $ZnO$ .

Исследование магнитных свойств показало парамагнитный характер исследуемых наночастиц. Если брать во внимание состав нанопорошка, то такой результат был ожидаем. Однако полевые зависимости намагниченности, помимо парамагнитного вклада, демонстрируют и небольшую ферромагнитную фазу. Это может говорить о том, что какая-то часть композитных наночастиц обладает дальним магнитным порядком при низких температурах.

## Благодарности

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование для исследования электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и магнитных свойств.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.M. Ealias, M.P. Saravanakumar. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **263**, 1 (2017).
- [2] D.A. Patiño-Ruiz, S.I. Meramo-Hurtado, Á.D. González-Delgado, A. Herrera. ACS Omega **6**, 19, 12410 (2021).
- [3] K.Ch. Sekhar, R. Surakasi, P. Roy, P.J. Rosy, T.K. Sreeja, S. Raja, V.L. Chowdary. Int. J. Chem. Eng. **2022**, 1 (2022).
- [4] S.A. Predoi, S.C. Ciobanu, M.C. Chifriuc, M.M. Heino, D. Predoi, S.L. Iconaru. Materials **16**, 1, 229 (2023).
- [5] U. Asim, N. Shahid, R. Naveed. NANO: Brief Rep. Rev. **7**, 5, 1 (2012).
- [6] P. Luzeau, Z. Xu, M. Lagues, N. Hess, J.P. Coutor, M. Nanto, F. Queyroux, M. Touzeau, D. Pagnon. J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 6, 3938 (1990).
- [7] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura. J. Electrochem. Soc. **151**, 10, 661 (2004).
- [8] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A. Ramirez. Nature Mater. **7**, 291 (2008).
- [9] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, Б.А. Гижевский, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов. ФТГ **43**, 5, 846 (2001).
- [10] S.S.A. Karim, C.F. Dee, B.Y. Majlis, M.A. Mohamed. Sains Malays **48**, 6, 1301 (2019).
- [11] D. Lee, W.K. Bae, I. Park, D.Y. Yoon, S. Lee, C. Lee. Solar Energy Mater. Solar Cells **95**, 1, 365 (2011).
- [12] J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, K. Yu, M. Yang, J. Liu. Sens. Actuators B **146**, 1, 206 (2010).
- [13] A.S. Lozhkomoev, O.V. Bakina, A.V. Pervikov, S.O. Kazantsev, E.A. Glazkova. J. Mater. Sci.: Mater. Electron **30**, 14, 13209 (2019).
- [14] M. Sabbouh, A. Nikitina, E. Rogacheva, L. Kraeva, S. Ulaevich, E. Skorb, M. Nosonovsky. Ultrason. Sonochem. **80**, 2073, 105817 (2021).
- [15] Э.Ч. Хартаева, А.В. Номоев, К.В. Зобов, Д.Ю. Труфанов, В.Р. Гапоненко, С.П. Бардаханов. Тр. VII междунар. Крейнделевского семинара (2023). С. 189.
- [16] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [17] N.V. Volkov, A.S. Tarasov, D.A. Smolyakov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov. J. Magn. Magn. Mater. **383**, 69 (2015).
- [18] D.A. Smolyakov, A.S. Tarasov, I.A. Yakovlev, M.N. Volochaev. Semiconductors. **53**, 14, 1964 (2019).
- [19] D.A. Smolyakov, A.S. Tarasov, M.A. Bondarev, A.A. Nikolskaya, V.K. Vasiliev, M.N. Volochaev, N.V. Volkov. Mater. Sci. Semicond. Proc. **126**, 1 (2021).

Редактор Ю.Э. Китаев