

ISSN (Print) 2616-6836
ISSN (Online) 2663-1296

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің

ХАБАРШЫСЫ

BULLETIN

of L.N. Gumilyov
Eurasian National University

ВЕСТНИК

Евразийского национального
университета имени Л.Н. Гумилева

ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

PHYSICS. ASTRONOMY Series

Серия ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ

№3(156)/ 2026

1995 жылдан бастап шығады

Founded in 1995

Издается с 1995 года

Жылына 4 рет шығады

Published 4 times a year

Выходит 4 раза в год

Астана, 2026

Astana, 2026

Бас редакторы:
Жумадилов Жумадилов Касым Шаймарданович, PhD, профессор,
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті (Астана, Қазақстан)

Бас редактордың орынбасары: **Абуова Фатима Усеновна**, PhD, доцент, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті (Астана, Қазақстан)

Жауапты хатшы: **Баграмова Асель Айдосовна**, PhD, оқытушы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті (Астана, Қазақстан)

Редакция алқасы:

Цыба П.Ю.	PhD, қауымдастырылған профессор, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Ержанов Қ.Қ.	PhD, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Кайнарбай А.Ж.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Козловский А.Л.	PhD, Ядролық физика институты, Астана, Қазақстан
Морзабаев А.К.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Усеинов А.Б.	PhD, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Джансейтов Д.М.	PhD, Ядролық физика институты, Астана, Қазақстан
Шункеев К.Ш.	ф.-м.ғ.д., Қ.Жұбанов ат. АӨУ, Ақтөбе, Қазақстан
Исадыков А.Н.	PhD, Біріккен ядролық зерттеулер институты, Дубна, Ресей
Шарафуллин И.Ф.	ф.-м.ғ.д., Башқұрт мемлекеттік университеті, Уфа, Ресей
Лущик А.Ч.	ф.-м.ғ.д., Тарту университеті, Тарту, Эстония
Попов А.И.	ф.-м.ғ.д., Латвия университеті, Рига, Латвия
Hoshi Masaharu	PhD, Хиросима Университеті, Хиросима, Жапония
Toyoda Shin	PhD, Окаяма Ғылым Университеті, Окаяма, Жапония
Erturk Sefa	PhD, Нийде Университеті, Нийде, Түркия
Килин Д.	PhD, Солтүстік Дакота мемлекеттік университеті, Фарго, АҚШ
Oikonomou Vasileios	PhD, профессор, Салоники Аристотель университеті, Салоники, Греция
Shahalam Mohammad	PhD, профессор, Интеграл университеті, Лакнау, Үндістан

Редакцияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Астана қ., Қажымұқан Муңайтпасов көш., 13,
Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Оқу корпусы - ЦИСИ ғимараты, 300 және
301 кеңсе. Тел: +77172709500 (ішкі 33-303 (бас редактор), 33-318 (жауапты және техникалық хатшы)).
E-mail: vest_phys@enu.kz. Веб-сайт: www.bulphysast.enu.kz/

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Хабаршысы ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы
Меншіктенуші: КеАҚ "Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті"

Мерзімділігі: жылына 4 рет

Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникациялар министрлігімен тіркелген

02.02.2021ж. № KZ66VPY00031918 қайта есепке қою туралы куәлігі

Типографияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Астана қ., Қажымұқан к-сі 13/1

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті

Тел: +7 (7172)709-500 (ішкі 31-118). Сайт: <http://bulphysast.enu.kz>

Chief Editor K. Zhumadilov,
Zhumadilov Kassym Shaimardanovich, PhD, Professor,
L.N.Gumilyov Eurasian National University (Astana, Kazakhstan)

Deputy Editor-in-Chief: **Abuova Fatima Usenovna, PhD, Associate Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University (Astana, Kazakhstan)**

Executive Secretary: **Bagramova Assel Aidosovna, PhD, teacher, L.N.Gumilyov Eurasian National University (Astana, Kazakhstan)**

Editorial board:

Tsyba P.Yu.	PhD, Associate Professor, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
K. Yerzhanov	PhD, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
A. Qainarbai	Candidate of Phys.-Math. Sciences, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
A. Kozlovskiy	PhD, Institute of Nuclear Physics», Astana, Kazakhstan
A. Morzabaev	Candidate of Phys.-Math. Sciences, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
A. Useinov	PhD, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
D. Janseytov	PhD, Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan
K. Shunkeyev	Doctor of Phys.-Math. Sciences, K. Zhubanov University, Aktobe, Kazakhstan
A. Issadykov	PhD, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia
I. Sharafullin	Doctor of Phys.-Math. Sciences, Bashkir State University, Ufa, Russia
A. Lushchik	Doctor of Phys.-Math. Sciences, University of Tartu, Tartu, Estonia
A. Popov	Doctor of Phys.-Math. Sciences., University of Latvia, Riga, Latvia
M. Hoshi	PhD, Hiroshima University, Hiroshima, Japan
Sh. Toyoda	PhD, Okayama University of Science, Okayama, Japan
S. Erturk	PhD, Niğde Ömer Halisdemir University, Niğde, Türkiye
Dmitri Kilin	PhD, North Dakota State University, Fargo, USA
Oikonomou Vasileios	PhD, professor, Thessaloniki Aristotle University, Thessaloniki, Greece
Shahalam Mohammad	PhD, Professor, Integral University, Lucknow, India

Editorial address: 010008, Kazakhstan, Astana, Kazhymukan Munaitpasov str., 13, L.N. Gumilyov Eurasian National University (TsISI building), Rooms 300 and 301. Tel.: +77172709-500 (ext. 33-303 (editor-in-chief), 33-318 (executive and technical secretary)). E-mail: vest_phys@enu.kz. Website: www.bulphysast.enu.kz/

Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University. PHYSICS. ASTRONOMY Series

Owner: Non-profit joint-stock company «L.N. Gumilyov Eurasian National University»

Periodicity: 4 times a year

Registered by the Ministry of Information and Communication of the Republic of Kazakhstan

Rediscount certificate № KZ66VPY00031918 from 02.02.2021

Address of Printing Office: 13/1 Kazhimukan str., Astana, Kazakhstan 010008

L.N. Gumilyov Eurasian National University

Tel: +7 (7172) 709-500, (ext.31-118). Website: <http://bulphysast.enu.kz>

Главный редактор:
Жумадилов Касым Шаймарданович, PhD, профессор,
Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева (Астана, Казахстан)

Зам. главного редактора: **Абуова Фатима Усеновна**, PhD, доцент Международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева (Астана, Казахстан)

Ответственный секретарь: **Баграмова Асель Айдосовна**, PhD, преподаватель, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева (Астана, Казахстан)

Редакционная коллегия:

Цыба П.Ю.	PhD, ассоциированный профессор, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Ержанов К.К.	PhD, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Кайнарбай А.Ж.	к.ф.-м.н., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Козловский А.Л.	PhD, РГП «Институт ядерной физики», Астана, Казахстан
Морзабаев А.К.	к.ф.-м.н., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Усеинов А.Б.	PhD, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Джансейтов Д.М.	PhD, РГП «Институт ядерной физики», Астана, Казахстан
Шункеев К.Ш.	д.ф.-м.н., Актюбинский региональный государственный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан
Исадыков А.Н.	PhD, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия
Шарафуллин И.Ф.	д.ф.-м.н., Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
Лущик А.Ч.	д.ф.-м.н., Тартуский университет, Тарту, Эстония
Попов А.И.	д.ф.-м.н., Латвийский университет, Рига, Латвия
Hoshi Masaharu	PhD, Университет Хиросимы, Хиросима, Япония
Toyoda Shin	PhD, Университет Науки Окаямы, Окаяма, Япония
Erturk Sefa	PhD, Университет Нийде, Нийде, Турция
Кишин Д.	PhD, Государственный университет Северной Дакоты, Фарго, США
Oikonomou Vasileios	PhD, профессор, Университет Аристотеля в Салониках, Салоники, Греция
Shahalam Mohammad	PhD, профессор, Интеграл университет, Лакнау, Индия

Адрес редакции: 010008, Казахстан, г. Астана, ул. К. Мунайтпасова, 13, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева (Учебный корпус № 3 - ЦИСИ), каб. 300, 301. Телефон коммутатор: +77172709-500 (вн. 33-303 (главный редактор), 33-318 (ответственный и технический секретарь)).
E-mail: vest_phys@enu.kz. Веб-сайт: www.bulphysast.enu.kz/

Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева
Серия ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ

Собственник: НАО «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева» Периодичность: 4 раза в год
Зарегистрирован Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан Свидетельство о постановке на переучет № KZ66VPY00031918 от 02.02.2021 г.

Адрес типографии: 010008, Казахстан, г. Астана, ул. Кажымукана, 13/1,
Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева
Тел.: +7(7172)709-500 (вн.31-118). Сайт: <http://bulphysast.enu.kz>

© Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

**Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ ХАБАРШЫСЫ
ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ СЕРИЯСЫ**

**ВЕСТНИК ЕВРАЗИЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ Л.Н.ГУМИЛЕВА. СЕРИЯ ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ**

**BULLETIN OF L.N. GUMILYOV EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY
PHYSICS. ASTRONOMY SERIES**

№3 (156)/2026

МАЗМҰНЫ / CONTENTS / СОДЕРЖАНИЕ

Астрономия сериясы – Astronomy series – серия Астрономия

S. Upadhyay

Өрістерге тәуелді параметрі бар ақырлы BRST-түрлендірулер Бэталин-Вильковский формализміндегі кванттық канондық ағындар.....

S. Upadhyay

Finite Field-Dependent BRST Transformations as Quantum Canonical Flows in the Batalin-Vilkovisky Formalism

S. Upadhyay

Конечные BRST-преобразования с полевозависимым параметром как квантовые канонические потоки в формализме Бэталина-Вильковского

9

П.Ю. Цыба, Ж. Октябрьқызы, У.А. Уалиханова, М.В. Симакин

Энергия-импульс тензорының ізімен минималды байланысы бар инфляцияға арналған ауырлық күшінің модификацияланған теориясының модельдері скаляр өрісі және Гаусс-Бонн инварианты

P.Yu. Tsyba, Zh. Oktyabrkyzy, U.A. Ualikhanova, M.V. Simakin

Modified gravity models for inflation with non-minimal coupling trace of the energy-momentum tensor of the scalar field and the Gauss-Bonnet invariant

П.Ю. Цыба, Ж. Октябрьқызы, У.А. Уалиханова, М.В. Симакин

Модели модифицированной теории гравитации для инфляции с неминимальной связью со следом тензора энергии-импульса скалярного поля и инвариантом Гаусса-Бонне

26

Физика сериясы – Physics series – серия Физика

М. Конюхова, В. П. Савчин, С. Баласубраманиан, А. И. Попов

Наноқұрылымды AlN және AlN нанотүтікшелері/CsI сцинтилляциялық композиттерінің салыстырмалы катодолуминесценциясы

M. Konuhova, V. P. Savchyn, C. Balasubramanian, A. I. Popov

Comparative cathodoluminescence of nanostructured AlN and AlN nanotube/CsI scintillator composites

М. Конюхова, В. П. Савчин, С. Баласубраманиан, А. И. Попов

Сравнительная катодолуминесценция наноструктурированного AlN и сцинтилляционных композитов AlN-нанотрубки/CsI

41

Жуматаева И.З.

Жоғары энтропиялы оксидті керамикалар: құрылымы, синтез әдістері және қолданылу салалары

I.Z. Zhumatayeva

High-Entropy Oxide Ceramics: Structure, Synthesis Methods, and Applications

И. З. Жуматаева

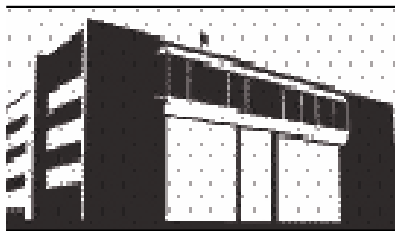
Высокоэнтропийные оксидные керамики: структура, методы синтеза и области применения

50

Ә.Д. Сапар, И.А. Иванов, А.С. Сейтбаев, Б.С. Аманжулов, Ә.М. Темір Криптонның ауыр иондарымен сәулелендірудің жоғары энтропиялық диборидтердің құрылымдық-фазалық күйі мен механикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу A.D. Sapar, I.A. Ivanov, A.S. Seitbayev, B.S. Amanzhulov, A.M. Temir Study of the Effect of Heavy Krypton Ion Irradiation on the Structural-Phase State and Mechanical Properties of High-Entropy Diborides Ә.Д. Сапар, И.А. Иванов, А.С. Сейтбаев, Б.С. Аманжулов, Ә.М. Темір Исследование влияния облучения тяжелыми ионами криптона на структурно-фазовое состояние и механические свойства высокоэнтропийных диборидов	70
Т.Х. Садыков, Ә.Х. Арғынова, Д.О. Қантарбаева, Х.К. Махмет, Е.М. Таутаев КАН ядроларындағы адрондық сипаттамаларды зерттеу негізінде аса жоғары энергиялардағы адрондық өзара әрекеттесулерді зерттеу T.Kh. Sadykov, A.Kh. Argynova, D. O. Kantarbaeva, Kh.K. Makhmet, E.M. Tautayev Investigation of hadron interactions at ultra-high energies based on the study of hadrons characteristics in EAS cores Т.Х.Садыков, А.Х. Арғынова, Д.О. Кантарбаева, Х.К. Махмет, Е.М. Таутаев Исследование адронных взаимодействий при сверхвысоких энергиях на основе изучения характеристик адронов в стволах ШАЛ	83
Д.Б. Кадыржанов, Р.И. Шакирзянов, К.М. Маханов, М.В. Здоровец ПВДФ, СКФ32, ПВС және ПС525 термопласттарының микротолқындық диапазондағы диэлектрлік сипаттамаларын зерттеу D.B. Kadyrzhanov, R. I. Shakirzyanov, K.M. Makhanov, M.V. Zdorovets Investigation of the Dielectric Properties of PVDF, SKF32, PVA, and PS525 Thermoplastics in the Microwave Frequency Range Д.Б. Кадыржанов, Р.И. Шакирзянов, К.М. Маханов, М.В. Здоровец Исследование диэлектрических характеристик термопластов ПВДФ, СКФ32, ПВС и ПС525 в микроволновом диапазоне	97
Қ. Нәлібай, Н. Амангелді Кең және аса кең тыйым салынған аймаққа ие жартылай өткізгіштер негізіндегі сәулеленуді анықтау: 4H-SiC, GaN және β-Ga₂O₃ үшін детекторлардың жұмыс негіздері мен салыстырмалы сипаттамалары K. Nalibay, N. Amangeldi Radiation Detection with Wide- and Ultrawide-Bandgap Semiconductors: Detector Fundamentals and Performance Benchmarks for 4H-SiC, GaN, and β-Ga₂O₃ Қ. Нәлібай, Н. Амангелді Детектирование излучения с использованием полупроводников с широкой и сверхширокой запрещённой зоной: основы работы детекторов и сравнительные характеристики 4H-SiC, GaN и β-Ga₂O₃	115
Кошкинбаев Е.Г., Кылышбаев Б.Д., Оспанова А.К., Дауренбекова Р.К., Омирова Н.И., Жаңылысов К.Б., Дауренбеков Д.Х. Синтез әдісінің CdSe коллоидты нанопластиналарының түзілу ерекшеліктеріне, беттік күйіне және оптикалық қасиеттеріне әсері Ye. Koshkinbayev, B. Kylyshbayev, A. Ospanova, R. Daurenbekova, N. Omirova, K. Zhangylyssov, D. Daurenbekov Effect of the Synthesis Method on the Formation, Surface State, and Optical Properties of Colloidal CdSe Nanoplatelets Кошкинбаев Е.Г., Кылышбаев Б.Д., Оспанова А.К., Дауренбекова Р.К., Омирова Н.И., Жаңылысов К.Б., Дауренбеков Д.Х. Сравнительное исследование состава, состояния поверхности и оптических свойств коллоидных нанопластин CdSe	130

Ю.А. Гаранин, Д.И. Шлимас, М.Е. Калиекперов, Б.А. Барабан Нанөлшемді түйіршіктердің үлесі жоғары $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ нанобөлшектеріне негізделген жоғары тығыздықтағы керамика алу технологиясын әзірлеу	
Yu.A. Garanin, D.I. Shimas, M.E. Kaliyekperov, B.A. Baraban Development of technology for producing high-density ceramics based on $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ nanoparticles with a high proportion of nanosized grains	
Ю.А. Гаранин, Д.И. Шлимас, М.Е. Калиекперов, Б.А. Барабан Разработка технологии получения высокоплотной керамики на основе наночастиц $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ с высокой долей наноразмерных зерен	147
А.Б. Кеңесбеков, А. Серікбайқызы, Д. Байжан, А.К. Сейтханова, А. Мұрал Влияние соотношения газов C_2H_2/O_2 на структуру, механические свойства и адгезионную прочность биокomпозиционных покрытий HAp/Ti , полученных методом детонационного напыления	
А.Б. Кеңесбеков, А. Серікбайқызы, Д. Байжан, А.К. Сейтханова, А. Мұрал Детонациялық бүрку арқылы алынған HAp/Ti биокomпозиттік жабындардың құрылымына, механикалық қасиеттеріне және адгезия беріктігіне C_2H_2/O_2 газ қатынасының әсері	
A.B. Kengesbekov, A. Strikbaikyzy, D. Baizhan, A.K. Seitkhanova, A. Mural The influence of the C_2H_2/O_2 gas ratio on the structure, mechanical properties and adhesive strength of HAp/Ti biocomposite coatings obtained by detonation spraying	162
А.С. Загребова, М.В. Здоровец Влияние допирования MgO и Nd_2O_3 на структурные характеристики феррита никеля $NiFe_2O_4$	
А.С. Загребова, М.В. Здоровец MgO және Nd_2O_3 допинінің никель ферритінің $NiFe_2O_4$ құрылымдық сипаттамаларына әсері	
A.S. Zagrebova, M.V. Zdorovets Effect of MgO and Nd_2O_3 doping on the structural characteristics of nickel ferrite $NiFe_2O_4$	178
Б.Н. Дембергенов, Б.А. Қырықбай, Р.Е. Жумадилов, Е. Ерланұлы, М.Т. Габдуллин ССР-PECVD әдісімен синтезделген көміртекті наноқабырға қабықшаларының ылғалдылықты сезу қасиеттері	
B.N. Dembergenov, B.A. Kyrykbay, R.Ye. Zhumadilov, Ye. Yerlanuly, M.T. Gabdullin Humidity sensing properties of carbon nanowall films synthesized by CCP-PECVD	
Б.Н. Дембергенов, Б.А. Қырықбай, Р.Е. Жумадилов, Е. Ерланұлы, М.Т. Габдуллин Сенсорные свойства плёнок углеродных наностенок, синтезированных методом CCP-PECVD, при детектировании влажности	189
A.Zh. Zhomartova, R.S. Zhumatayev, K.M. Nazarov, M. Kenessarin, B. Mukhametuly, E.A. Saprykin, E. Myrzabekova, S.E. Kichanov Phase composition and microstructural heterogeneity of ancient ceramics from east Kazakhstan: raman spectroscopy, x-ray microtomography and scanning electron microscopy	
А.Ж. Жомартова, Р.С. Жұматаев, Қ.М. Назаров, М. Кенесарин, Б. Мұхаметұлы, Е.А. Сапрыкин, Э. Мырзабекова, С.Е. Кичанов Шығыс Қазақстаннан табылған ежелгі керамиканың фазалық құрамы және микроқұрылымдық гетерогенділігі: раман спектроскопиясы, рентгендік микротомография және сканируеші электрондық микроскопия	
А.Ж. Жомартова, Р.С. Жұматаев, Қ.М. Назаров, М. Кенесарин, Б. Мұхаметұлы, Е.А. Сапрыкин, Э. Мырзабекова, С.Е. Кичанов Фазовый состав и микроструктурная неоднородность древней керамики из восточного Казахстана: рамановская спектроскопия, рентгеновская микротомография и сканирующая электронная микроскопия	200

А. Мұратхан, А.С. ТәуKENОВА, А. Дәлелхан, А.Т. Оразымбет А. Әлсіз деформацияланған q -метрика кеңістік-уақытындағы вертикаль эпициклдік орнықтылық және диссипативтік орнығу	
A. Muratkhan, A.S. Taukenova, A.A. Dalelkhankyzy, A.T. Orazymbet Vertical epicyclic stability and dissipative settling in a weakly deformed q -metric spacetime	
Муратхан, А.С. Таукенова, А. Дәлелхан, А.Т. Оразымбет Вертикальная эпициклическая устойчивость и диссипативное оседание в пространстве-времени слабо деформированной q -метрики	218
Жумабаев А.М., Ракишева С.Р., Есенгалиева Н.Б., Бабенова А.М., Қойшыбайқызы Т., Иванов И.А., Шокаев А.М. Графен оксидімен модификацияланған хитозан негізіндегі биоүйлесімді композиттік трек мембраналарын дайындау және олардың құрылымын, биоүйлесімділігі мен тасымалдау қасиеттерін кешенді зерттеу	
Zhumabayev A.M., Rakisheva S.R., Yessengaliyeva N.B., Babenova A.M., Koishybaikyzy T., Ivanov I.A., Shokayev A.M. Development of Biocompatible Composite Track-Etched Membranes Based on Graphene Oxide-Modified Chitosan and Comprehensive Investigation of Their Structure, Biocompatibility, and Transport Properties	
Жумабаев А.М., Ракишева С.Р., Есенгалиева Н.Б., Бабенова А.М., Қойшыбайқызы Т., Иванов И.А., Шокаев А.М. Разработка биосовместимых композитных трековых мембран на основе хитозана, модифицированного оксидом графена, и комплексное исследование их структуры, биосовместимости и транспортных свойств	235
А. Ногай, Э. Ногай, Д. Айқымбаева, А. Ногай, Г. Таткеева, Н. Зикриллаев, А. Утегулов, Н. Тұрлыбеков $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ және $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ катодты материалдардың құрылымы мен электрохимиялық қасиеттері	
A. Nogai, E. Nogai, D. Aikimbayeva, A. Nogai, G. Tatkeeva, N. Zikrillaev, A. Utegulov, N. Turlybekov Structure and electrochemical properties of the cathode materials $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$	
А. Ногай, Э. Ногай, Д. Айқымбаева, А. Ногай, Г. Таткеева, Н. Зикриллаев, А. Утегулов, Н. Тұрлыбеков Структура и электрохимические свойства катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$	248
М. Токашева, А. Бақытқызы, Ж. Карипбаев, Г. Баубекова, А.Жунусбеков, А. Какимов Номиналды қоспаланбаған YAlO_3 кристалының қоспалық люминесценциясы және селективті вакуумдық-ультрақұлгін қозуы	
M. Tokasheva, A. Bakytkyzy, Zh. Karipbayev, G. Baubekova, A. Zhunusbekov, A. Kakimov Impurity luminescence and selective vacuum-ultraviolet excitation of a nominally undoped YAlO_3 crystal	
М. Токашева, А. Бақытқызы, Ж. Карипбаев, Г. Баубекова, А.Жунусбеков, А. Какимов Примесная люминесценция и селективное вакуумно-ультрафиолетовое возбуждение номинально нелегированного кристалла YAlO_3	258



Finite Field-Dependent BRST Transformations as Quantum Canonical Flows in the Batalin-Vilkovisky Formalism

S. Upadhyay * 

Department of Physics, K.L.S. College, Nawada, Magadh University, Bodh Gaya, India

E-mail: sudhakerupadhyay@gmail.com

Abstract. We reformulate finite field-dependent BRST transformations as quantum canonical flows in the Batalin-Vilkovisky field-antifield formalism. The starting point is not an ansatz for the Jacobian but a path between two gauge-fixing fermions. The change of gauge is represented by a one-parameter family of BV Lagrangian submanifolds, while a field-dependent BRST transformation is identified with the field-space projection of a canonical flow generated by the gauge-fixed BV master action. This leads to a gauge-fermion transgression equation in which the Jacobian and the variation of the gauge-fixing fermion are two components of one quantum canonical transport law.

For an anomaly-free theory satisfying the quantum master equation, we show that the partition function is independent of the chosen gauge-fixing path. We then apply the construction to non-Abelian Yang-Mills theory and to the reducible Abelian rank-two antisymmetric tensor theory. In the latter case, the complete ghost and ghost-of-ghost hierarchy is incorporated naturally in the BV master action. Covariant/Lorentz and axial gauges appear as two endpoints of a single BV path. We derive a compact compensation condition for finite field-dependent transformations and identify the precise role of the BV Laplacian in the Jacobian. The resulting framework clarifies the relation between FFBRST transformations, gauge-fixing canonical transformations, and the quantum master equation. It also shows why a local Jacobian cannot be assumed in general: locality is a property of the chosen generator and regularization, not of finite field dependence by itself.

Keywords: finite field-dependent BRST transformations; Batalin-Vilkovisky formalism; gauge fixing; quantum canonical transformations; BRST-BV symmetry; Jacobian.

Received 4.09.2026. Revised 9.09.2026. Accepted 9.09.2026. Available online 30.09.2026

*the corresponding author

Introduction

Gauge theories provide the fundamental framework for describing electromagnetic, weak, and strong interactions, with the non-Abelian gauge structure of the Standard Model formulated within Yang-Mills (YM) theory [1]. A characteristic feature of gauge theories is the redundancy in their description of physical configurations, which necessitates an appropriate treatment of gauge symmetry during quantization. Gauge fixing is therefore an essential step in constructing a well-defined quantum theory. Among the various possible choices, Lorentz-type and axial-type gauges are particularly important. Lorentz-type gauges preserve manifest covariance and provide a convenient framework for perturbative calculations and the construction of Feynman rules [2]; however, their quantization generally involves a nontrivial Faddeev-Popov ghost sector, which may increase the complexity of practical calculations [3]. Axial-type gauges provide an alternative formulation in which the ghost contribution can become trivial under suitable conditions, thereby simplifying the unphysical sector [4]. Understanding the relation between different gauge-fixed formulations is consequently an important problem in gauge theory. The issue becomes more subtle in reducible gauge systems, such as the Abelian antisymmetric rank-two tensor theory [5,6], where the gauge transformations themselves possess redundancies. A consistent quantization of such systems requires additional ghost fields, including ghosts of ghosts. Antisymmetric tensor and higher-form gauge fields are also of considerable physical interest because of their appearance in string theory [6], fluid dynamics [7,8], dual formulations of Higgs models [9,10], supergravity [11], and superstring theories [12,13].

The Batalin-Vilkovisky (BV) field-antifield formalism provides a systematic and unified framework for the quantization of gauge theories with both irreducible and reducible gauge symmetries [14-17]. In the BV formulation, gauge fields, ghosts, ghosts of ghosts, auxiliary fields, and their corresponding antifields are incorporated into an extended field-antifield space, while the complete gauge structure of the theory is encoded in the BV master action. The consistency of the gauge symmetry is governed by the master equation, while its quantum extension incorporates the contribution of the functional measure through the quantum master equation. One of the essential features of the BV formalism is that gauge fixing is formulated through the choice of a gauge-fixing fermion, which specifies a Lagrangian submanifold in the extended field-antifield space. Consequently, different gauge choices can be viewed as different gauge-fixing realizations of the same underlying BV theory rather than as distinct theories. This provides a particularly natural description of reducible systems, since the complete hierarchy of ghosts and higher-generation ghosts is incorporated into the same master-action framework. The BRST symmetry, discovered independently by Becchi, Rouet and Stora [18] and Tyutin [19], is naturally embedded in the BV construction and provides an important tool for the analysis of renormalization, unitarity, and the physical sector of gauge theories [14,15,18,19]. Thus, the BV formalism establishes a direct connection between gauge symmetry, gauge fixing, BRST symmetry, reducibility, and the quantum measure.

The finite field-dependent BRST (FFBRST) transformation, originally introduced by Joglekar and Mandal [20], provides a powerful extension of the conventional BRST framework. In an FFBRST transformation, the BRST parameter is promoted from an infinitesimal constant quantity to a finite field-dependent functional. Such a transformation generally modifies the functional measure and produces a nontrivial Jacobian in the path integral. Under appropriate conditions, this Jacobian can be represented by an additional contribution to the effective action and can establish a connection between different gauge-fixed formulations. The FFBRST method has subsequently been applied to a wide variety of gauge theories and related systems [21-33], while alternative formulations of field-dependent BRST transformations have also been developed [34,35]. Finite BRST-anti-BRST transformations provide a further generalization and have been extensively studied in Yang-Mills and more general gauge theories [36-39]. In the conventional FFBRST approach, the finite transformation is usually constructed first, and its Jacobian is subsequently evaluated in order to determine the corresponding change in the effective action. The BV formalism suggests a complementary and more geometric organization of this procedure. Since a gauge choice is characterized by a gauge-fixing fermion, a finite transformation between two gauges can be regarded as a deformation between the corresponding gauge-fixing structures in the field-antifield space. A continuous family of gauge-fixing fermions therefore defines a path through the space of gauge choices, and the associated deformation of the BV Lagrangian submanifold can be interpreted as a canonical flow. Its projection onto the original field space naturally gives a field-dependent BRST transformation, while the associated change of the functional measure is governed by the

quantum structure of the BV formalism.

In the present work, we develop this BV-based interpretation of finite field-dependent BRST transformations by taking the gauge-fixing fermion as the primary object defining the transformation between two gauge choices. Rather than treating the functional Jacobian as an independent quantity to be reconstructed after specifying the transformation, we formulate the finite field-dependent transformation as the field-space projection of a quantum canonical flow connecting two BV gauge-fixing structures. This provides a unified description of gauge fixing, BRST symmetry, finite field dependence, and quantum measure effects within the field-antifield formalism. The construction is first applied to Yang-Mills theory to establish the relation between Lorentz-type and axial-type gauges. It is then extended to the Abelian antisymmetric rank-two tensor theory, where the reducible gauge structure provides a nontrivial test of the formulation and where the ghost and ghost-of-ghost sectors are incorporated simultaneously through the BV master action. In this framework, the change of gauge is understood as a continuous deformation in gauge-fixing space, while the corresponding FFBRST transformation represents its projection onto the original field space. The quantum master equation provides the consistency condition for the associated measure transformation, and the locality of a compensating Jacobian is treated as a property that must be established for the chosen transformation and regularization rather than assumed a priori. This formulation therefore provides a geometrical perspective on FFBRST transformations as finite gauge-fixing flows in the BV field-antifield space and offers a systematic framework for studying finite changes of gauge in both irreducible and reducible gauge theories.

BV geometry and gauge-fixing paths

Fields, antifields and the antibracket

Let the complete set of fields be denoted by

$$\phi^A, \quad (1)$$

and introduce an antifield ϕ_A^* for every field. The Grassmann parity satisfies

$$\varepsilon(\phi_A^*) = \varepsilon(\phi^A) + 1 \pmod{2} \quad (2)$$

The BV antibracket is

$$(F, G) = \frac{\overleftarrow{\delta} F}{\delta \phi^A} \frac{\overrightarrow{\delta} G}{\delta \phi_A^*} - \frac{\overleftarrow{\delta} F}{\delta \phi_A^*} \frac{\overrightarrow{\delta} G}{\delta \phi^A}. \quad (3)$$

It is an odd Poisson bracket and obeys graded antisymmetry, the graded Jacobi identity and the graded Leibniz rule.

The classical BV master action S obeys

$$(S, S) = 0. \quad (4)$$

At the quantum level, with $\hbar$ restored, the master action W satisfies the quantum master equation

$$\frac{1}{2} (W, W) - i\hbar \Delta W = 0, \quad (5)$$

where the BV Laplacian is formally

$$\Delta = (-1)^{\varepsilon_A} \frac{\overleftarrow{\delta}}{\delta \phi^A} \frac{\overrightarrow{\delta}}{\delta \phi_A^*}. \quad (6)$$

The precise definition of Δ requires a regularization prescription. This point will be important below.

Gauge fixing as a Lagrangian submanifold

A gauge-fixing fermion $\Psi[\phi]$ has ghost number -1 and odd Grassmann parity. Gauge fixing is implemented through

$$\phi_A^* = \frac{\bar{\delta}\Psi}{\delta\phi^A}. \quad (7)$$

The gauge-fixed quantum action is the restriction

$$W_\Psi[\phi] = W\left[\phi, \phi^* = \frac{\delta\Psi}{\delta\phi}\right]. \quad (8)$$

For a classical solution of the master equation, the induced BRST differential is

$$s_\Psi F = (F, W_\Psi) \quad (9)$$

in the standard reduced notation.

The key geometric fact is that changing Ψ changes the Lagrangian submanifold rather than the underlying BV theory. Let

$$\Psi_\kappa = \Psi_0 + \int_0^\kappa d\kappa' \dot{\Psi}_{\kappa'}. \quad (10)$$

Then

$$\dot{W}_\kappa = \frac{dW_{\Psi_\kappa}}{d\kappa} \quad (11)$$

is a gauge-fixing deformation. In an anomaly-free theory, its contribution to the vacuum functional is BRST/BV exact.

Gauge-space path

For two gauges labelled by 0 and 1 define

$$\Psi_\kappa = (1 - \kappa)\Psi_0 + \kappa\Psi_1. \quad (12)$$

Then

$$\dot{\Psi}_\kappa = \Psi_1 - \Psi_0. \quad (13)$$

The present proposal is to regard (12) as the primary input. The finite field-dependent transformation is constructed so that its endpoint is the field-space projection of this BV transport.

Quantum canonical FFBRST flow*From BRST flow to BV flow*

The ordinary FFBRST flow is

$$\frac{d\phi^A(\kappa)}{d\kappa} = s_\kappa \phi^A(\kappa) \Theta_\kappa[\phi(\kappa)], \quad (14)$$

where Θ_κ is Grassmann odd. In the BV space, introduce a generator

$$G_\kappa = W_\kappa \Theta_\kappa. \quad (15)$$

When Θ_κ depends only on fields and the chosen sign convention is used, the field projection of the anticanonical flow generated by G_κ contains

$$\frac{d\phi^A}{d\kappa} = (\phi^A, G_\kappa) = (\phi^A, W_\kappa)\Theta_\kappa. \quad (16)$$

Thus the ordinary field-dependent BRST flow appears as a projection of a canonical BV flow.

Equation (16) is not by itself the complete quantum transformation. A field-dependent canonical transformation changes the measure as well. The BV Laplacian supplies the quantum correction required to describe this change consistently.

Quantum canonical transformation

For an odd generator G_κ , define the infinitesimal quantum canonical action on a functional F by

$$\frac{dF}{d\kappa} = (F, G_\kappa) - i\hbar \Delta G_\kappa. \quad (17)$$

The second term is the measure contribution. In a regulated formulation, it is understood as the corresponding regulated BV divergence.

For the path integral

$$Z_\kappa = \int_{\mathcal{L}_\kappa} D\phi \exp\left(\frac{i}{\hbar} W\right), \quad (18)$$

the combined variation of the integration Lagrangian submanifold and the measure is controlled by the quantum canonical flow. The fundamental compensation relation can be written schematically as

$$\frac{dW_{\Psi_\kappa}}{d\kappa} = (W_{\Psi_\kappa}, G_\kappa) - i\hbar \Delta G_\kappa. \quad (19)$$

The precise sign of the Δ term follows the convention for the BV measure and the quantum canonical transformation.

For a pure gauge-fixing deformation generated by Ψ_κ , the corresponding quantum canonical variation reduces to the standard BV gauge-independence identity. In an anomaly-free regularization,

$$\frac{dZ_\kappa}{d\kappa} = 0. \quad (20)$$

BV transgression formula

The central result can be expressed in endpoint form. Let $\mathcal{J}_\kappa$ denote the Jacobian associated with the projected field-dependent transformation. Then

$$\frac{d}{d\kappa} \ln \mathcal{J}_\kappa = \frac{i}{\hbar} \frac{d}{d\kappa} (W_{\Psi_\kappa} - W_{\Psi_0}), \quad (21)$$

provided the quantum master equation is satisfied, and the same measure prescription is used along the path. Hence

$$\ln \mathcal{J}_1 = \frac{i}{\hbar} (W_{\Psi_1} - W_{\Psi_0}). \quad (22)$$

Equivalently,

$$\mathcal{J}_1 = \exp\left[\frac{i}{\hbar} (W_{\Psi_1} - W_{\Psi_0})\right]. \quad (23)$$

This equation should be understood as a compensation identity, not as a universal statement that every field-dependent transformation has a local Jacobian. The right-hand side is local only when the chosen gauge-fixing deformation and the regulated BV divergence admit a local representation.

Why the gauge-fixing fermion is the natural variable

In the Faddeev-Popov formulation, two gauges appear as two different effective actions. In BV they are two restrictions of the same master action:

$$W_{\Psi_0} = W|_{\mathcal{L}_{\Psi_0}}, \quad W_{\Psi_1} = W|_{\mathcal{L}_{\Psi_1}}. \quad (24)$$

Therefore, the problem of connecting gauges is geometrically the problem of transporting one Lagrangian submanifold into another. FFBRST becomes the field-space shadow of this transport.

This is the principal conceptual reorganization of the method.

Yang-Mills theory

Minimal BV master action

For Yang-Mills fields A_μ^α and ghosts c^α , the minimal BV master action is

$$S_{min} = S_{YM} + \int d^4x \left[A_\alpha^{*\mu} D_\mu^{\alpha\beta} c^\beta - \frac{g}{2} c_\alpha^* f^{\alpha\beta\gamma} c^\beta c^\gamma \right], \quad (25)$$

where

$$S_{YM} = -\frac{1}{4} \int d^4x F_{\mu\nu}^\alpha F^{\alpha\mu\nu}. \quad (26)$$

The master equation

$$(S_{min}, S_{min}) = 0 \quad (27)$$

flows from the closure of the Yang-Mills gauge algebra and the Jacobi identity of the structure constants.

For a practical gauge-fixed path integral one introduces the non-minimal pair $(\bar{c}^\alpha, B^\alpha)$ and their antifields. A convenient non-minimal contribution is

$$S_{nm} = \int d^4x \bar{c}_\alpha^* B^\alpha. \quad (28)$$

The complete proper solution is

$$S = S_{min} + S_{nm}. \quad (29)$$

Lorentz gauge

Choose the gauge-fixing fermion

$$\Psi_L = \int d^4x \bar{c}^\alpha \left(\partial^\mu A_\mu^\alpha + \frac{\lambda}{2} B^\alpha \right). \quad (30)$$

The antifield elimination gives

$$A_\alpha^{*\mu} = \partial^\mu \bar{c}_\alpha, \quad (31)$$

$$\bar{c}_\alpha^* = \partial^\mu A_\mu^\alpha + \frac{\lambda}{2} B^\alpha, \quad (32)$$

$$c_\alpha^* = 0, \quad (33)$$

$$B_\alpha^* = \frac{\lambda}{2} \bar{c}_\alpha. \quad (34)$$

The resulting gauge-fixed action is equivalent, up to convention-dependent signs, to η^μ

$$S_L = S_{YM} + \int d^4x \left[B^\alpha \partial^\mu A_\mu^\alpha + \frac{\lambda}{2} (B^\alpha)^2 - \bar{c}^\alpha \partial^\mu D_\mu^{\alpha\beta} c^\beta \right]. \quad (35)$$

Axial gauge and BV interpolation

Let η^μ be a fixed constant vector and choose

$$\Psi_A = \int d^4x \bar{c}^\alpha \left(\eta^\mu A_\mu^\alpha + \frac{\lambda}{2} B^\alpha \right). \quad (36)$$

The interpolation is

$$\Psi_\kappa = (1 - \kappa)\Psi_L + \kappa\Psi_A, \quad (37)$$

or

$$\Psi_\kappa = \int d^4x \bar{c}^\alpha \left[G_\kappa^\alpha + \frac{\lambda}{2} B^\alpha \right], \quad (38)$$

with

$$G_\kappa^\alpha = (1 - \kappa) \partial^\mu A_\mu^\alpha + \kappa \eta^\mu A_\mu^\alpha. \quad (39)$$

The tangent vector in gauge space is

$$\dot{\Psi}_\kappa = \int d^4x \bar{c}^\alpha (\eta^\mu A_\mu^\alpha - \partial^\mu A_\mu^\alpha). \quad (40)$$

FFBRST parameter from the BV path

The field-space projection of the BV transport suggests the finite field-dependent parameter

$$\Theta_{LA} = \frac{i}{\hbar} \int_0^1 d\kappa \int d^4x \bar{c}^\alpha (\partial^\mu A_\mu^\alpha - \eta^\mu A_\mu^\alpha), \quad (41)$$

with the overall sign changed if the opposite convention is adopted for the BRST differential.

The projected FFBRST transformation is

$$\delta A_\mu^\alpha = D_\mu^{\alpha\beta} c^\beta \Theta_{LA}, \quad (42)$$

$$\delta c^\alpha = -\frac{g}{2} f^{\alpha\beta\gamma} c^\beta c^\gamma \Theta_{LA}, \quad (43)$$

$$\delta \bar{c}^\alpha = B^\alpha \Theta_{LA}, \quad (44)$$

$$\delta B^\alpha = 0. \quad (45)$$

The essential point is that the parameter is not guessed independently: its field content is read directly from the difference of the endpoint gauge-fixing fermions.

Endpoint relation

The BV transgression identity gives

$$\ln \mathcal{J}_{LA} = \frac{i}{\hbar} (S_A - S_L), \quad (46)$$

where S_A is obtained by restricting the same master action to $\mathcal{L}_{\Psi_A}$. Hence

$$\mathcal{J}_{LA} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_L\right) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_A\right). \quad (47)$$

Therefore,

$$Z_L = \int D\phi e^{iS_L/\hbar} \rightarrow \int D\phi' e^{iS_A/\hbar} = Z_A \quad (48)$$

In the axial endpoint,

$$S_A = S_{YM} + \int d^4x \left[B^\alpha \eta^\mu A_\mu^\alpha + \frac{\lambda}{2} (B^\alpha)^2 - \bar{c}^\alpha \eta^\mu D_\mu^{\alpha\beta} c^\beta \right]. \quad (49)$$

The ghost sector is particularly simple in the usual axial setting, subject to the well-known qualifications concerning residual gauge freedom and spurious poles.

Reducible Abelian two-form theory

Classical gauge structure

Consider an Abelian antisymmetric tensor field $B_{\rho\mu}$ with curvature

$$H_{\mu\nu\rho} = \partial_\mu B_{\nu\rho} + \partial_\nu B_{\rho\mu} + \partial_\rho B_{\mu\nu}, \quad (50)$$

and classical action

$$S_0 = \frac{1}{12} \int d^4x H_{\mu\nu\rho} H^{\mu\nu\rho}. \quad (51)$$

The gauge transformation is

$$\delta B_{\mu\nu} = \partial_\mu \Lambda_\nu - \partial_\nu \Lambda_\mu. \quad (52)$$

It is reducible because

$$\Lambda_\mu = \partial_\mu \omega \quad (53)$$

produces a vanishing transformation of $B_{\rho\mu}$. Therefore, a complete BV description necessarily contains a ghost-for-ghost.

Minimal BV master action

Introduce the vector ghost ρ_μ and scalar ghost-for-ghost σ . Their antifields are $B^{*\mu\nu}$, $\rho^{*\mu}$ and σ^* . A minimal proper solution is

$$S_{\min}^{(2)} = S_0 + \int d^4x [B^{*\mu\nu} (\partial_\mu \rho_\nu - \partial_\nu \rho_\mu) + \rho^{*\mu} \partial_\mu \sigma], \quad (54)$$

up to conventional factors of i and signs associated with the ghost grading. The classical master equation,

$$(S_{\min}^{(2)}, S_{\min}^{(2)}) = 0, \quad (55)$$

encodes both gauge invariance and reducibility.

Non-minimal sector

For a gauge-fixed formulation, one introduces the non-minimal fields

$$(\tilde{\rho}_\mu, \beta_\mu), \quad (\tilde{\sigma}, \tilde{\chi}), \quad (\varphi, \chi), \quad (56)$$

together with the corresponding antifields. The non-minimal BV action can be written schematically as

$$S_{nm}^{(2)} = \int d^4x [\tilde{\rho}^{*\mu} \beta_\mu + \tilde{\sigma}^* \tilde{\chi} + \varphi^* \chi], \quad (57)$$

with convention-dependent factors of i .

The complete proper solution is

$$S^{(2)} = S_{\min}^{(2)} + S_{nm}^{(2)}. \quad (58)$$

Lorentz-type gauge fermion

A convenient gauge-fixing fermion reproducing the usual Lorentz-type Faddeev-Popov action is

$$\Psi_L^{(2)} = \int d^4x [\tilde{\rho}_\nu (\partial_\mu B^{\mu\nu} - \partial^\nu \varphi + \frac{\lambda_1}{2} \beta^\nu) + \tilde{\sigma} (\partial_\mu \rho^\mu - \frac{\lambda_2}{2} \tilde{\chi})]. \quad (59)$$

Substitution of the antifields determined by

$$\Phi_A^* = \frac{\delta \Psi_L^{(2)}}{\delta \Phi^A} \quad (60)$$

produces the gauge-fixed action

$$\begin{aligned} S_L^{(2)} = \int d^4x [& \frac{1}{12} H_{\mu\nu\rho} H^{\mu\nu\rho} - i \partial_\mu \tilde{\rho}_\nu (\partial^\mu \rho^\nu - \partial^\nu \rho^\mu) + \partial_\mu \tilde{\sigma} \partial^\mu \sigma \\ & + \beta_\nu (\partial_\mu B^{\mu\nu} + \lambda_1 \beta^\nu - \partial^\nu \varphi) - i \tilde{\chi} \partial_\mu \rho^\mu \\ & - i \chi (\partial_\mu \tilde{\rho}^\mu - \lambda_2 \tilde{\chi})], \end{aligned} \quad (61)$$

where the normalization of the auxiliary terms can be shifted by a redefinition of λ_1, λ_2 .

Axial-type gauge fermion

Replace the gauge-fixing derivative by the fixed vector η_μ :

$$\Psi_A^{(2)} = \int d^4x [\tilde{\rho}_\nu (\eta_\mu B^{\mu\nu} + \eta^\nu \varphi + \frac{\lambda_1}{2} \beta^\nu) + \tilde{\sigma} (\eta_\mu \rho^\mu - \frac{\lambda_2}{2} \tilde{\chi})]. \quad (62)$$

The interpolating fermion is

$$\Psi_\kappa^{(2)} = (1 - \kappa) \Psi_L^{(2)} + \kappa \Psi_A^{(2)}. \quad (63)$$

Its tangent is

$$\Psi_A^{(2)} = \int d^4x [\tilde{\rho}_\nu (\eta_\mu B^{\mu\nu} + \eta^\nu \varphi + \frac{\lambda_1}{2} \beta^\nu) + \tilde{\sigma} (\eta_\mu \rho^\mu - \frac{\lambda_2}{2} \tilde{\chi})]. \quad (64)$$

BV-induced finite parameter

The corresponding field-dependent parameter is chosen as the integrated gauge-space tangent:

$$\begin{aligned} \Theta_{LA}^{(2)} = & -\frac{1}{\hbar} \int_0^1 d\kappa \int d^4x [\tilde{\rho}_\nu (\partial_\mu B^{\mu\nu} - \eta_\mu B^{\mu\nu} - \partial^\nu \varphi - \eta^\nu \varphi) \\ & + \tilde{\sigma} (\partial_\mu \rho^\mu - \eta_\mu \rho^\mu)], \end{aligned} \quad (65)$$

again with conventional factors of i depending on the definition of the BRST differential.

The FFBRST projection of the BV flow is

$$\delta B_{\mu\nu} = -(\partial_\mu \rho_\nu - \partial_\nu \rho_\mu) \Theta_{LA}^{(2)}, \quad (66)$$

$$\delta \rho_\mu = -i \partial_\mu \sigma \Theta_{LA}^{(2)}, \quad (67)$$

$$\delta \tilde{\rho}_\mu = i \beta_\mu \Theta_{LA}^{(2)}, \quad (68)$$

$$\delta \tilde{\sigma} = -\tilde{\chi} \Theta_{LA}^{(2)}, \quad (69)$$

$$\delta \varphi = -\chi \Theta_{LA}^{(2)}, \quad (70)$$

with the remaining BRST variations vanishing in the chosen convention.

Endpoint action

The BV transgression relation gives

$$\ln \mathcal{J}_{LA}^{(2)} = \frac{i}{\hbar} [S_A^{(2)} - S_L^{(2)}]. \quad (71)$$

Therefore,

$$\mathcal{J}_{LA}^{(2)} e^{iS_L^{(2)}/\hbar} = e^{iS_A^{(2)}/\hbar}. \quad (72)$$

The axial endpoint is

$$\begin{aligned} S_A^{(2)} = \int d^4x [& \frac{1}{12} H_{\mu\nu\rho} H^{\mu\nu\rho} + i\tilde{\rho}_\nu \eta_\mu (\partial^\mu \rho^\nu - \partial^\nu \rho^\mu) - \tilde{\sigma} \eta_\mu \partial^\mu \sigma \\ & + \beta_\nu (\eta_\mu B^{\mu\nu} + \lambda_1 \beta^\nu + \eta^\nu \varphi) - i\tilde{\chi} \eta_\mu \rho^\mu \\ & - i\chi (\eta_\mu \tilde{\rho}^\mu - \lambda_2 \tilde{\chi})], \end{aligned} \quad (73)$$

which is the axial-type gauge-fixed theory in the convention of the starting action.

Consequently,

$$Z_L^{(2)} = \int D\Phi e^{iS_L^{(2)}/\hbar} \rightarrow \int D\Phi' e^{iS_A^{(2)}/\hbar} = Z_A^{(2)}. \quad (74)$$

The important BV observation is that the ghost and ghost-of-ghost contributions have not been appended independently to the FFBRST construction. They arise simultaneously from the single gauge-fixing fermion and its corresponding Lagrangian submanifold.

General -form and reducible theories

The two-form example illustrates a general mechanism. For an Abelian p -form field $A_{[p]}$,

$$\delta A_{[p]} = d\Lambda_{[p-1]}, \quad (75)$$

there is a reducibility chain

$$\Lambda_{[p-1]}: \Lambda_{[p-1]} + d\Lambda_{[p-2]}: \cdots. \quad (76)$$

The BV master action contains the complete tower of ghosts and ghosts-for-ghosts. Let Ψ_0 and Ψ_1 be two admissible gauge-fixing fermions containing all levels of this hierarchy. Define

$$\Psi_\kappa = (1 - \kappa)\Psi_0 + \kappa\Psi_1. \quad (77)$$

Then

$$\dot{\Psi}_\kappa = \Psi_1 - \Psi_0, \quad (78)$$

and the associated finite field-dependent parameter is obtained by projecting the corresponding BV canonical flow.

The endpoint identity remains

$$\ln \mathcal{J}_{01} = \frac{i}{\hbar} (W_{\Psi_1} - W_{\Psi_0}). \quad (79)$$

Thus the complexity of the reducibility tower is moved from a sequence of independent Jacobian calculations into one BV master action.

This is particularly useful for higher-form theories, supergravity sectors and other reducible systems in which the Faddeev-Popov description requires several generations of auxiliary and ghost fields.

Locality, anomalies and obstructions

Locality is not automatic

A central advantage of the BV formulation is that it makes the limitation of a local Jacobian explicit. The formal expression

$$\Delta G \quad (80)$$

contains coincident functional derivatives and is therefore regulator-dependent. A finite field-dependent transformation admits a local compensating action only if the regulated quantum divergence can be expressed as the functional derivative of a local functional.

Therefore,

$$\text{fielddependence} \not\Rightarrow \text{localJacobian}. \quad (81)$$

Locality must be demonstrated for the specific theory, measure and transformation.

Nonlocality and physical observables

The possible nonlocality of the compensating Jacobian does not by itself imply a nonlocality of physical observables in Yang-Mills theory. The Jacobian characterizes the change of the functional measure associated with a particular field-dependent transformation and may depend on the chosen representation, generator, and regularization prescription. Physical observables are instead identified through the BRST/BV cohomology and are required to be insensitive to admissible changes of gauge fixing. Consequently, as long as the quantum master equation is preserved and the interpolation remains within the admissible gauge-fixing domain, the gauge-independent physical sector is unchanged even when the intermediate compensating functional or its Jacobian does not admit a local representation. In this sense, nonlocality is a property of the intermediate gauge-transport description rather than, by itself, an indication of nonlocal physical observables.

Quantum master equation

If the quantum master equation is violated,

$$\frac{1}{2}(W, W) - i\hbar\Delta W \neq 0, \quad (82)$$

the gauge-independence argument fails. The obstruction is precisely a quantum anomaly in the BV language. Hence the present construction provides a natural diagnostic: the existence of a consistent gauge-space transport requires the quantum master equation to hold in the chosen regularization.

Path dependence

For two admissible gauge-fixing fermions χ and χ' , the partition function is expected to be path independent provided the entire path remains in the same admissible region of gauge-fixing space. Different paths can nevertheless give different parameterizations of the finite transformation. The endpoint physics is unchanged, while the intermediate FFBRST flow is generally not unique.

This non-uniqueness is not a defect. It reflects the freedom to choose different coordinates on the space of gauge-fixing paths.

Gribov regions

The construction is local in gauge-fixing space. If an interpolation crosses a Gribov horizon or encounters a singular gauge condition, the naive continuous flow may cease to be globally valid. In such cases, the relevant integration domain and the BV measure must be restricted or modified.

Consequently, an FFBRST transformation should not be interpreted as an automatic proof of equivalence between arbitrary nonperturbative gauge domains. It proves equivalence only under the assumptions used in defining the path integral and the admissible gauge-fixing family.

Relation to conventional FFBRST and BRST-anti-BRST methods

The present construction is closely connected with the standard FFBRST formalism. The ordinary FFBRST method introduces a continuous parameter κ , computes

$$\frac{d\phi}{d\kappa} = s\phi \Theta_\kappa, \quad (83)$$

and evaluates the corresponding functional Jacobian. The present method keeps the same continuous-flow idea but changes the starting point: the gauge-fixing fermion path is specified first.

The resulting hierarchy is

$$\Psi_0 \rightarrow \Psi_\kappa \rightarrow \Psi_1 \quad (84)$$

in gauge-fixing space,

$$L_{\Psi_0} \rightarrow L_{\Psi_\kappa} \rightarrow L_{\Psi_1} \quad (85)$$

in BV space, and

$$\phi(0) \rightarrow \phi(\kappa) \rightarrow \phi(1) \quad (86)$$

in field space.

The Jacobian is then the quantum measure contribution associated with this transport.

The construction is also distinct from finite BRST-anti-BRST transformations. BRST-anti-BRST methods introduce two nilpotent generators and can accommodate a richer parameter dependence. Here there is one BRST generator, while the antifield sector supplies the geometric information needed to describe changes of gauge.

The distinction can be summarized as:

Table 1. Summary of primary objects and gauge changes across different formulations

Framework	Primary object	Gauge change
BRST	nilpotent differential	BRST-exact deformation
FFBRST	field-dependent parameter	Jacobian-induced action change
BRST-anti-BRST	two generators	extended canonical structure
BV-flow formulation	gauge-fixing fermion path	quantum canonical transport

The new viewpoint is therefore not a new replacement for BV quantization. Rather, it is a reorganization of finite field-dependent gauge changes inside the BV geometry.

Further consequences and extensions*Background-field gauges*

The same formalism can connect ordinary and background-field gauges. The background dependence is incorporated into the gauge-fixing fermion, and the path in can be chosen to preserve background covariance at every intermediate value of .

Higher-spin and higher-form systems

For higher-form theories, the BV complex automatically contains the complete reducibility tower. This suggests that the gauge-space flow may be more efficient than direct component-by-component FFBRST calculations.

Nonlinear gauges

Nothing in the construction requires a linear gauge condition. For

$$G_0[\phi] \quad \text{and} \quad G_1[\phi] \quad (87)$$

nonlinear in the fields, one may define

$$\Psi_\kappa = \Psi[G_\kappa], \quad (88)$$

provided the resulting family remains admissible. The corresponding field-dependent parameter is then determined by the nonlinear gauge-space tangent.

BV and canonical geometry

The formulation suggests a geometric interpretation of FFBRST:

$$\text{FFBRST} = \text{field} - \text{space projection of a quantum canonical BV flow.} \quad (89)$$

Under this interpretation, the familiar Jacobian is not an independent mystery but the quantum divergence associated with the canonical transport.

This relation may also provide a useful bridge between FFBRST and the broader theory of canonical transformations in odd symplectic geometry.

Conclusions

We have developed a BV-based reformulation of finite field-dependent BRST transformations in which the gauge-fixing fermion is treated as the primary variable defining the transformation path. The finite transformation is interpreted as the field-space projection of a quantum canonical flow in the BV field-antifield space.

The principal result is the transgression relation

$$\ln \mathcal{J}_{01} = \frac{i}{\hbar} (W_{\Psi_1} - W_{\Psi_0}), \quad (90)$$

valid under the assumptions of an anomaly-free quantum master equation, consistent measure regularization, and an admissible interpolation between the two gauge-fixing fermions.

For Yang-Mills theory, the construction connects Lorentz and axial gauges. For the reducible Abelian rank-two antisymmetric tensor theory, it incorporates the ghost and ghost-of-ghost sectors into a single BV master action and connects covariant and axial-type gauges through one gauge-fixing path.

The main conceptual advantage is that the gauge choice, FFBRST parameter, canonical BV flow, and measure Jacobian are no longer independent pieces of the calculation. They are different projections of the same quantum transport problem.

At the same time, the BV formulation makes an important limitation explicit: a finite field-dependent transformation does not guarantee a local Jacobian. Locality depends on the regulated BV divergence and on the specific generator. This distinction is essential for nonperturbative applications.

Several directions deserve further study. A complete treatment of Gribov regions could formulate gauge-space transport on restricted BV submanifolds. The relation with finite BRST-anti-BRST transformations may be studied by embedding the present one-generator flow into an extended anticanonical geometry. Finally, the method can be applied to interacting higher-form systems, supergravity and theories with open or reducible gauge algebras.

The author acknowledges useful developments in BRST, FFBRST and BV quantization that motivate the present reformulation.

The present framework may also be relevant to astrophysical and cosmological applications in which gauge fixing and the treatment of unphysical degrees of freedom play an important role. In particular, the BV-based description of finite gauge changes may provide a systematic tool for studying gauge dependence in perturbative quantum gravity, cosmological perturbation theory, and effective field-theory models involving gravitational and higher-form gauge sectors. The explicit separation between gauge-fixing dependence, BRST symmetry, and the quantum measure may be useful when comparing different gauge choices in gravitational and cosmological calculations. A detailed application of the present construction to gravitational and cosmological gauge systems is therefore a natural direction for future work.

Acknowledgements

The author acknowledges useful developments in BRST, FFBRST and BV quantization that motivate the present reformulation.

Author Contribution

Sudhaker Upadhyay conceived and developed the revised finite field-dependent BRST formulation, performed the analytical calculations, derived the Jacobian of the functional measure, carried out the applications to Yang-Mills and Abelian antisymmetric rank-2 tensor field theories, analyzed and interpreted the results, and wrote and approved the final version of the manuscript.

References

1. T.-P. Cheng and L.-F. Li, *Gauge Theory of Elementary Particle Physics*, Clarendon Press, Oxford (1984).
2. E. Abers and B.W. Lee, *Gauge Theories*, Phys. Rep. C 9, 1-141 (1973).
3. S.D. Joglekar and B. W. Lee, *General theory of renormalization of gauge invariant operators*, Ann. Phys. 97, 160-215 (1976).
4. W. Konetschny and W. Kummer, *Unitarity in the Ghost Free Axial Gauge*, Nucl. Phys. B 108, 397-408 (1976).
5. R.K. Kaul, *Quantization of free field theory of massless antisymmetric tensor gauge fields of second rank*, Phys. Rev. D 18, 1127 (1978).
6. M. Kalb and P. Ramond, *Classical direct interstring action*, Phys. Rev. D 9, 2273 (1974).
7. F. Lund and T. Regge, *Unified approach to strings and vortices with soliton solutions*, Phys. Rev. D 14, 1524 (1976).
8. M. Sato and S. Yahikozawa, *"Topological" formulation of effective vortex strings*, Nucl. Phys. B 436, 100-128 (1995).
9. A. Sugamoto, *Dual transformation in Abelian gauge theories*, Phys. Rev. D 19, 1820 (1979).
10. R.L. Davis and E.P.S. Shellard, *Antisymmetric tensors and spontaneous symmetry breaking*, Phys. Lett. B 214, 219-222 (1988).
11. A. Salam and E. Sezgin, *Supergravities in Diverse Dimensions*, North-Holland and World Scientific (1989).
12. M.B. Green, J.H. Schwarz, and E. Witten, *Superstring Theory*, Cambridge University Press, Cambridge (1987).
13. J. Polchinski, *String Theory*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
14. M. Henneaux and C. Teitelboim, *Quantization of Gauge Systems*, Princeton University Press, Princeton (1992).
15. S. Weinberg, *The Quantum Theory of Fields, Vol. II: Modern Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
16. I.A. Batalin and G.A. Vilkovisky, *Gauge algebra and quantization*, Phys. Lett. B 102, 27-31 (1981).
17. I.A. Batalin and G.A. Vilkovisky, *Quantization of gauge theories with linearly dependent generators*, Phys. Rev. D 28, 2567-2582 (1983); Erratum: Phys. Rev. D 30, 508 (1984).
18. C. Becchi, A. Rouet, and R. Stora, *Renormalization of gauge theories*, Ann. Phys. 98, 287-321 (1976).
19. I.V. Tyutin, *Gauge invariance in field theory and statistical physics in operator formalism*, Lebedev Institute Report No. 39 (1975).

20. S.D. Joglekar and B.P. Mandal, *Finite field-dependent BRS transformations*, Phys. Rev. D 51, 1919-1928 (1995).
21. S.D. Joglekar and B. P. Mandal, *Application of finite field-dependent BRS transformations to problems of the Coulomb gauge*, Int. J. Mod. Phys. A 17, 1279-1290 (2002).
22. R. Banerjee and B.P. Mandal, *Quantum gauge symmetry from finite field-dependent BRST transformations*, Phys. Lett. B 488, 27-30 (2000).
23. S.D. Joglekar and A. Misra, *Correct treatment of $1/(\eta \cdot k)^p$ singularities in the axial gauge propagator*, Int. J. Mod. Phys. A 15, 1453-1462 (2000).
24. S. Upadhyay and B.P. Mandal, *Generalized BRST transformation in Abelian rank-2 antisymmetric tensor field theory*, Mod. Phys. Lett. A 25, 3347-3362 (2010).
25. S. Upadhyay, M. K. Dwivedi, and B. P. Mandal, *Emergence of Lowenstein-Zimmermann mass terms for QED³*, Int. J. Mod. Phys. A 30, 1550178 (2015).
26. M. Faizal, B.P. Mandal, and S. Upadhyay, *Finite BRST transformations for the Bagger-Lambert-Gustavsson theory*, Phys. Lett. B 721, 159-163 (2013).
27. B. P. Mandal, S. K. Rai, and S. Upadhyay, *Finite nilpotent symmetry in Batalin-Vilkovisky formalism*, EPL 92, 21001 (2010).
28. R. Banerjee, B. Paul, and S. Upadhyay, *BRST symmetry and W-algebra in higher derivative models*, Phys. Rev. D 88, 065019 (2013).
29. S. Upadhyay, *Aspects of finite field-dependent symmetry in SU(2) Cho-Faddeev-Niemi decomposition*, Phys. Lett. B 727, 293-297 (2013).
30. R. Banerjee and S. Upadhyay, *Generalized supersymmetry and sigma models*, Phys. Lett. B 734, 369-376 (2014).
31. S. Upadhyay, *The conformal gauge to the derivative gauge for worldsheet gravity*, Phys. Lett. B 740, 341-344 (2015).
32. S. Upadhyay and B. Paul, *BRST symmetry for Regge-Teitelboim based minisuperspace models*, Eur. Phys. J. C 76, 394 (2016).
33. M. Faizal, S. Upadhyay, and B. P. Mandal, *IR finite graviton propagators in de Sitter spacetime*, Eur. Phys. J. C 76, 189 (2016).
34. P. M. Lavrov and O. Lechtenfeld, *Field-dependent BRST transformations in Yang-Mills theory*, Phys. Lett. B 725, 382-385 (2013).
35. P.M. Lavrov and O. Lechtenfeld, *Field-dependent BRST transformations in Yang-Mills theory*, Phys. Lett. B 725, 386-388 (2013).
36. P.Y. Moshin and A.A. Reshetnyak, *Field-dependent BRST-anti-BRST transformations in Yang-Mills and Gribov-Zwanziger theories*, Nucl. Phys. B 888, 92-128 (2014).
37. P.Y. Moshin and A.A. Reshetnyak, *Field-dependent BRST-anti-BRST Lagrangian transformations*, Int. J. Mod. Phys. A 30, 1550021 (2015).
38. P.Y. Moshin and A.A. Reshetnyak, *Finite BRST-anti-BRST transformations in Lagrangian formalism*, Phys. Lett. B 739, 110-116 (2014).
39. P.Y. Moshin and A.A. Reshetnyak, *Finite field-dependent BRST-anti-BRST transformations: Jacobians and application to the Standard Model*, Int. J. Mod. Phys. A 31, 1650111 (2016).

S. Upadhyay

K.L.S. колледжі, Фізика кафедрасы, Навада, Магад университети, Бодх Гая, Үндістан
(E-mail: sudhakerupadhyay@gmail.com)

**Өрістерге тәуелді параметрі бар ақырлы BRST-түрлендірулер Бэталін-Вильковский
формализміндегі кванттық канондық ағындар**

Аңдатпа. Жұмыста өрістерге тәуелді параметрі бар ақырлы BRST-түрлендірулер Баталин–Вильковскийдің өрістер–антиөрістер кеңістігіндегі кванттық канондық ағындар тұрғысынан қарастырылады. Бастапқы құрылым ретінде Якобиан үшін анзац емес, калибрді бекітудің екі фермиондық функциясының арасындағы жол алынады. Калибрдің өзгеруі BV Лагранждық ішкі көптіктерінің бір параметрлі тұқымдасы арқылы сипатталады, ал өрістерге тәуелді параметрі бар BRST-түрлендіру бекітілген калибрдегі BV мастер-әрекеті тудыратын канондық ағынның өрістер кеңістігіне проекциясы ретінде анықталады. Бұл калибрлік фермиондық функция үшін трансгрессиялық теңдеуге әкеледі, онда Якобиан мен калибрді бекіту фермиондық функциясының вариациясы біртұтас кванттық канондық тасымалдау заңының екі құрамдас бөлігі ретінде көрінеді.

Аномалиясыз және кванттық мастер-теңдеуді қанағаттандыратын теория үшін статистикалық қосындының таңдалған калибрді бекіту жолына тәуелсіз екені көрсетіледі. Коварианттық/Лоренцтік және аксиалдық калибрлер біртұтас BV жолының екі шеткі күйі ретінде қарастырылады. Өрістерге тәуелді параметрі бар ақырлы түрлендірулер үшін ықшам компенсациялық шарт шығарылып, Якобианды қалыптастырудағы BV лапласианының нақты рөлі анықталады. Алынған формализм FFBRST-түрлендірулер, калибрді бекітуді анықтайтын канондық түрлендірулер және кванттық мастер-теңдеу арасындағы байланысты нақтылайды. Сонымен қатар, Якобианның локалдылығын жалпы жағдайда алдын ала қабылдауға болмайтыны көрсетіледі: локалдылық ақырлы түрлендірудің өрістерге тәуелділігінің өзімен емес, таңдалған генератормен және регуляризациялау процедурасымен анықталады.

Түйін сөздер: өрістерге тәуелді параметрі бар ақырлы BRST түрлендірулері; Batalin-Vilkovisky формализмі; калибрді бекіту; кванттық канондық түрлендірулер; BRST-BV симметриясы; Якобиан.

S. Upadhyay

*Кафедра физики, Колледж K.L.S., Навада, Университет Магадха, Бодхгая, Индия
(E-mail: sudhakerupadhyay@gmail.com)*

Конечные BRST-преобразования с полевозависимым параметром как квантовые канонические потоки в формализме Бэтали-Вильковского

Аннотация. В работе конечные BRST-преобразования с полевозависимым параметром рассматриваются в терминах квантовых канонических потоков в пространстве полей–антиполей формализма Бэтали–Вильковского. В качестве исходной конструкции используется не анзац для якобиана, а путь между двумя фермионными функциями фиксации калибровки. Изменение калибровки представляется однопараметрическим семейством лагранжевых подмногообразий BV, тогда как преобразование BRST с полевозависимым параметром отождествляется с проекцией на пространство полей канонического потока, порождаемого мастер-действием BV в фиксированной калибровке. Это приводит к трансгрессионному уравнению для калибровочной фермионной функции, в котором якобиан и вариация фермионной функции фиксации калибровки выступают двумя составляющими единого закона квантового канонического переноса.

Для свободной от аномалий теории, удовлетворяющей квантовому мастер-уравнению, показано, что статистикалық қосынды (статистическая сумма) не зависит от выбранного пути фиксации калибровки. Полученная конструкция применяется к неабелевой теории Янга–Миллса и к приводимой абелевой теории антисимметричного тензорного поля второго ранга. В последнем случае полная иерархия духов и духов высшего порядка естественным образом включается в мастер-действие BV. Ковариантная/лоренцева и аксиальная калибровки рассматриваются как два конечных состояния единого BV-пути. Выведено компактное компенсационное условие для конечных преобразований с полевозависимым параметром и определена точная роль лапласиана BV в формировании якобиана. Полученный формализм проясняет связь между преобразованиями FFBRST, каноническими преобразованиями, задающими фиксацию калибровки, и квантовым мастер-уравнением. Показано также, почему локальность якобиана в общем случае не

может предполагаться априори: локальность является свойством выбранного генератора и процедуры регуляризации, а не самим фактом полевой зависимости конечного преобразования.

Ключевые слова: конечные BRST-преобразования с полевозависимым параметром; формализм Баталина–Вильковского; фиксация калибровки; квантовые канонические преобразования; BRST–BV-симметрия; якобиан.

Information about the author:

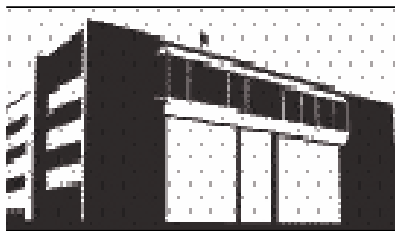
Upadhyay S. – the corresponding author, PhD, Department of Physics, K.L.S. College, Nawada, Magadh University, Bodh Gaya, Bihar 805110, India.

Upadhyay S. – хат-хабар авторы, PhD, K.L.S. колледжі, физика кафедрасы, Навада, Магад университети, Бодх Гая, Бихар 805110, Үндістан.

Upadhyay S. – автор для корреспонденции, доктор PhD, кафедра физики, Колледж K.L.S., Навада, Университет Магадха, Бодхгая, Бихар 805110, Индия.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Modified gravity models for inflation with non-minimal coupling trace of the energy-momentum tensor of the scalar field and the Gauss-Bonnet invariant

P.Yu. Tsyba^{*1} , Zh. Oktyabrkyzy¹ , U.A. Ualikhanova¹ , M.V. Simakin² 

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

² Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan

E-mail: *tsyba_pyu@enu.kz, zhadyraoktyabrkyzy@gmail.com,
ulbossyn.ualikhanova@gmail.com, simakin_49@mail.ru

Abstract. The article studies the inflationary properties of a cosmological model with the scalar field containing a non-minimal coupling with a modified Gauss-Bonnet invariant $\beta f(G)f(\phi)$ and the trace of the energy-momentum tensor of the scalar field $\alpha f(\phi)$ T in the framework of a flat, homogeneous and isotropic Friedman-Robertson-Walker Universe. To study the inflationary properties of the model, the chaotic potential, the natural potential, and the Starobinsky potential were selected. Within the framework of the slow-rolling approximation and assuming the coupling constants α and β to be small ($\alpha \ll 1$ and $\beta \ll 1$), generalized expressions for the scalar spectral index n_s and the scalar tensor ratio r are obtained. In the work, the Cobaya cosmology shell for cosmological calculations together with the Polychord sampler was used to calculate the theoretical values of the scalar spectral index and the scalar-tensor ratio and compare them with the observables. It is shown that for the chaotic potential, only the value of the scalar spectral index agrees with the observed data of Planck2018, and the value of the scalar-tensor ratio r exceeds the observed value. For the natural potential and the Starobinsky potential, both values of the inflationary parameters are consistent with observations. It is shown that for the case $f(G)=G$ and all types of potentials, the coupling parameter α is marginalized in each model, and the coupling parameter β does not affect the dynamics of inflationary parameters and is not constrained in any way.

Keywords: inflation, Gauss-Bonnet term, energy-momentum tensor, slow roll approximation, scalar spectral index, scalar-to-tensor ratio, observation constraint.

Introduction

Modern cosmology is based on Einstein's General Theory of Relativity and assumes that on scales larger than galaxies, the Universe is homogeneous and isotropic. This model is described by the Friedmann–Robertson–Walker metric, in which the scale factor determines the degree of the Universe's expansion over time. The evolution of this factor is governed by the Friedmann equations, which relate the expansion rate to the energy density and pressure of various components (radiation, matter, dark energy). However, the standard Big Bang model faces several fundamental problems. The flatness problem arises from the fact that even tiny deviations from the critical density in the early Universe would have led to a highly curved geometry today – which we do not observe. The horizon problem stems from the observation that opposite regions of the Universe, such as those seen in the cosmic microwave background, could not have been in causal contact – yet they exhibit the same temperature and properties. These paradoxes are resolved by the introduction of the inflationary theory, according to which, in the first fractions of a second after its birth, the Universe underwent a phase of exponential expansion. As a result, even very small regions of space were “stretched” to cosmological scales, ensuring uniform physical conditions and smoothing out the curvature. Thus, inflation simultaneously solves both problems: it makes the Universe appear flat and establishes a causal connection between distant regions [1]. Inflationary cosmology also provides the initial conditions for the formation of large-scale structures, explaining the origin of density fluctuations that later evolved into galaxies and clusters. These quantum fluctuations, which arose during the inflationary period, became “frozen” into the fabric of spacetime and are observed today as anisotropies in the cosmic microwave background radiation (for reviews, see, e.g., Refs. [2, 3]). At present, inflation is considered an integral part of the standard cosmological model. However, the exact mechanisms underlying the inflationary expansion of the Universe remain not fully understood. There are numerous competing inflationary models, among which single-field slow-roll models attract particular interest due to their structural simplicity and effectiveness. Nevertheless, recent data from the Planck mission in 2018 [4] have cast doubt on the validity of some of these models. Before moving on to more complex constructions of inflationary scenarios, the authors suggest approaching the problem from an alternative perspective.

Modern modified theories of gravity, such as $f(R)$ gravity and its extensions, offer a promising approach to providing a unified description of both early-time inflation and the late-time accelerated expansion of the Universe – without the need to introduce dark energy as a separate component. Within these theories, the geometric part of the gravitational action is modified in such a way that cosmic acceleration arises naturally from the structure of spacetime itself. This not only allows for the reproduction of inflationary dynamics but also offers an explanation for phenomena traditionally attributed to dark matter and dark energy. Thus, modified gravity provides an opportunity to reconsider the standard Λ CDM model by addressing its conceptual challenges, including the origin and the extremely small value of the cosmological constant [5]. The Λ CDM model, which incorporates the cosmological constant Λ , provides a successful fit to observational data and is therefore regarded as the standard model of cosmology. However, it does not offer a complete explanation of cosmological dynamics, as the two dominant components—dark energy and dark matter—remain insufficiently understood. In particular, the physical or geometrical origin of the cosmological constant Λ , as well as its remarkably small value, still requires clarification. By moving beyond the assumption that the Universe is precisely described by the Λ CDM framework, one can consider modified gravity theories, which are extensions of Einstein's general relativity, to address these unresolved issues [6]. These extensions may involve modifications to the geometrical part, the matter part, or both components of the Einstein–Hilbert action. Numerous modified gravity models have been developed, such as $f(R)$ gravity [7] and $f(T)$ gravity [8], where T denotes the torsion scalar in the teleparallel formulation. Moreover, theories with non-minimal coupling between geometry and matter have also been explored, including $f(R, L_m)$ gravity [9] and $f(R, T)$ gravity [10], where L_m and T are the matter Lagrangian and the trace of the energy–momentum tensor, respectively. One of the main motivations for considering such modifications is the possibility of naturally explaining the late-time acceleration of the Universe without introducing a separate dark energy component [11].

Beyond late-time cosmology, modified gravity models are also relevant in the context of the early Universe, particularly during the inflationary epoch. From a phenomenological standpoint, these theories may serve as effective descriptions of a more fundamental, yet unknown, quantum theory of gravity below a certain energy scale. Within this perspective, it is plausible that such modifications leave observable signatures during the inflationary phase.

For instance, Higgs inflation is based on a non-minimal coupling to the Ricci scalar, while the Starobinsky model [12,13] incorporates a quadratic R^2 term in the action and is known for its excellent agreement with observational data when expressed in the Einstein frame. The interplay between inflation and modified gravity has been widely discussed in the literature [14-23], with a comprehensive overview presented in [24].

In this work, we propose a novel modified gravity model, referred to as $f(\varphi)T$ gravity. This theory extends Einstein-Gauss-Bonnet gravity [25] by introducing a direct coupling between the inflaton field φ and the trace T of the energy-momentum tensor. The action of $f(\varphi)T$ gravity is

$$S = \int \left(\frac{R}{2\kappa} + \beta f(G)f(\varphi) + \alpha f(\varphi)T + \mathcal{L}_m \right) \sqrt{-g} d^4x \quad (1)$$

$$\equiv 8\pi G \equiv \frac{1}{M_{Pl}^2}, M_{Pl} = 1$$

where $\kappa \equiv 8\pi G \equiv \frac{1}{M_{Pl}^2}$, $M_{Pl} = 1$, is the reduced Planck mass and R is the Ricci scalar, T is the trace of the energy-momentum tensor, $\mathcal{L}_m$ is the matter Lagrangian.

The function f is a dimensionless function of the inflaton φ , satisfying the condition $f(0)=0$, ensuring the recovery of General Relativity (GR) in the absence of the inflaton. Thus, this model represents a modification of gravity that operates exclusively during the inflationary period. In the limit $\alpha \rightarrow 0$, the theory reduces to standard GR.

In this work, we consider the simplest case

$$f(\varphi) = \sqrt{\kappa}\varphi \quad (2)$$

This approach generalizes the form of modified gravity

$$f(R, T) = R + 2\kappa\alpha T \quad (3)$$

interpreting α as a field identified with the inflaton. Such a modification of gravity has not been explored previously and can be motivated within certain semiclassical frameworks of quantum gravity [26, 27].

General framework

We introduce a new model of $f(\varphi)T$ - gravity, an extension of GR with a direct inflaton – trace coupling of the energy – momentum tensor. The action of $f(\varphi)T$ - gravity has the following form

$$S = \int \left(\frac{R}{2\kappa} + \beta f(G)f(\varphi) + \alpha f(\varphi)T + \mathcal{L}_m \right) \sqrt{-g} d^4x \quad (4)$$

We consider action (4) together Friedman-Robertson-Walker metric describes spatial flat and homogeneous space-time $ds^2 = dt^2 + a^2(t)dx_i dx^i$. Here we give notations for our action such as the Ricci scalar and the Gauss-Bonnet invariant, matter Lagrangian and trace of the energy-momentum tensor

$$G = 24 \frac{\ddot{a}\dot{a}^2}{a^3}, R = 6 \left(\frac{\ddot{a}}{a} + \frac{\dot{a}^2}{a^2} \right), \mathcal{L}_m = \frac{1}{2} \dot{\varphi}^2 - V(\varphi), T = \dot{\varphi}^2 - 4V(\varphi) \quad (5)$$

Taking into account the FRW metric, we rewrite the action, substitute R and introducing indefinite Lagrange multiplier

$$S = \int dt a^3 \left[\frac{3}{k} \left(\frac{\ddot{a}}{a} + \frac{\dot{a}^2}{a^2} \right) + \beta \sqrt{k} f(G) \varphi + \alpha \sqrt{k} \varphi \dot{\varphi}^2 - 4\alpha \sqrt{k} \varphi V(\varphi) + \frac{1}{2} \dot{\varphi}^2 - V(\varphi) \right]$$

$$\lambda \left(G - 24 \frac{\ddot{a}\dot{a}^2}{a^3} \right) \quad (6)$$

To find the indefinite Lagrange multiplier, it is necessary to differentiate the action by G and equate the derivative to zero, which corresponds to the extremum condition

$$\frac{dS}{dG} = 0 \Rightarrow [\beta\sqrt{\kappa}f_G(G)\varphi a^3 - \lambda a^3] = 0 \Rightarrow \lambda = \beta\sqrt{\kappa}f_G(G)\varphi \quad (7)$$

We obtain lagrangian, after a simple transformation

$$L = -\frac{3}{\kappa}\dot{a}^2 a + \beta\sqrt{\kappa}f(G)a^3\dot{\varphi} - \beta\sqrt{\kappa}f_G G a^3\dot{\varphi} + \alpha\sqrt{\kappa}\dot{\varphi}^2 a^3\dot{\varphi} - 4\alpha\sqrt{\kappa}V(\varphi)a^3\dot{\varphi} + \frac{1}{2}\dot{\varphi}^2 a^3 - V(\varphi)a^3 - 8\beta\sqrt{\kappa}f_G a^3\dot{\varphi} - 8\beta\sqrt{\kappa}f_{GG} G a^3\dot{\varphi} \\ \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) = 0, \quad (8)$$

Applying the Euler - Lagrange equation $\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)$, for the scale factor $a(t)$, we obtain

$$\frac{2}{\kappa}\ddot{H} + \frac{3}{\kappa}H^2 = -\frac{1}{2}\dot{\varphi}^2 + V(\varphi) - \beta\sqrt{\kappa}f(G)\dot{\varphi} - \alpha\sqrt{\kappa}\dot{\varphi}^2\dot{\varphi} + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi V(\varphi) + \beta\sqrt{\kappa}f_G G\dot{\varphi} \\ - 8\beta\sqrt{\kappa}f_G \dot{\varphi} H^2 - 16\beta\sqrt{\kappa}f_{GG} G \dot{\varphi} H^2 - 16\beta\sqrt{\kappa}f_G \dot{\varphi} H\ddot{H} - 16\beta\sqrt{\kappa}f_G \dot{\varphi} H^3 \\ - 8\beta\sqrt{\kappa}f_{GGG} G^2 H^2\dot{\varphi} - 8\beta\sqrt{\kappa}f_{GG} G H^2\dot{\varphi} - 16\beta\sqrt{\kappa}f_{GG} G H\ddot{H}\dot{\varphi} - \\ 16\beta\sqrt{\kappa}f_{GG} G H^3\dot{\varphi} \quad (9)$$

Then we find the total energy $\frac{\partial L}{\partial a}\dot{a} + \frac{\partial L}{\partial \varphi}\dot{\varphi} + \frac{\partial L}{\partial G}\dot{G} - L = 0$, we obtain

$$\frac{\partial L}{\partial a}\dot{a} + \frac{\partial L}{\partial \varphi}\dot{\varphi} + \frac{\partial L}{\partial G}\dot{G} - L = 0, \\ \frac{3}{\kappa}H^2 = -24\beta\sqrt{\kappa}f_G \dot{\varphi} H^3 - 24\beta\sqrt{\kappa}f_{GG} G H^3\dot{\varphi} - \beta\sqrt{\kappa}f(G)\dot{\varphi} + \frac{\dot{\varphi}^2}{2}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) \\ + V(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + \beta\sqrt{\kappa}f_G G\dot{\varphi} \\ \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) = 0 \text{ f} \quad (10)$$

Applying the Euler - Lagrange equation $\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) = 0$ for the scalar field $\varphi(t)$, we obtain

$$\ddot{\varphi}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + 3H\dot{\varphi}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) - \alpha\sqrt{\kappa}\dot{\varphi}^2 + V'(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) \\ + 4\alpha\sqrt{\kappa}V(\varphi) - \beta\sqrt{\kappa}f(G) = 0 \quad (11)$$

In the below parts we consider $f(G)=G$. That reduction is physically existing case. In that case equations (10)-(11) take the form

$$\frac{2}{\kappa}\ddot{H} + \frac{3}{\kappa}H^2 = -\frac{\dot{\varphi}^2}{2}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + V(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) - 8\beta\sqrt{\kappa}\dot{\varphi} H^2 - \\ 16\beta\sqrt{\kappa}\dot{\varphi} H(H + H^2) \quad (9)(12)$$

$$\frac{3}{\kappa} H^2 = -24\beta\sqrt{\kappa}\dot{\varphi}H^3 + \frac{\ddot{\varphi}^2}{2}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + V(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + \ddot{\varphi}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + 3H\dot{\varphi}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) - \alpha\sqrt{\kappa}\dot{\varphi}^2 + V'(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + 4\alpha\sqrt{\kappa}V(\varphi) \quad (12)$$

$$-24\beta\sqrt{\kappa}H^2\left(\dot{H} + H^2\right) = 0 \quad (13)$$

The methodology. Slow roll approximation in the nonminimal coupling model

The slow roll approximation of the scalar field φ with respect to the potential $V(\varphi)$ is determined by the conditions

$$\frac{\dot{\varphi}^2}{V} \ll 1, \left| \frac{\ddot{\varphi}}{H\dot{\varphi}} \right| \ll 1, \frac{\sqrt{\kappa}\dot{\varphi}^2}{H\varphi} \ll 1 \quad (14)$$

Applying them to equations (12)-(13), we obtain

$$\frac{3}{\kappa} H^2 \cong V(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) - 24\beta\sqrt{\kappa}\dot{\varphi}H^3 \quad (15)$$

$$3H\dot{\varphi}(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + V'(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + 4\alpha\sqrt{\kappa}V(\varphi) - 24\beta\sqrt{\kappa}H^4 \cong 0. \quad (16)$$

Then the effective potential and its derivative are determined by the following expressions

$$V^{eff} = V(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) \quad (17)$$

$$V_{\varphi}^{eff} = \frac{V'(\varphi)(1+4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi)+4\alpha\sqrt{\kappa}V(\varphi)-\frac{8\beta\kappa^{\frac{5}{2}}}{3}V^2(\varphi)(1+4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi)^2}{1+2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi} \quad (18)$$

Let's consider equations (15) and (16) as a system equation and assume that $\alpha \ll 1$ and $\beta \ll 1$ and omit the higher-order terms, we can find that

$$H^2 = \frac{1}{3}\kappa V(\varphi) + \frac{4}{3}\alpha\kappa^{\frac{3}{2}}V(\varphi) + \frac{8}{9}\beta\kappa^{\frac{5}{2}}V(\varphi)V'(\varphi) + O(\alpha^2) + O(\beta^2) + O(\alpha\beta), \quad (19)$$

The Hubble slow roll parameters ϵ_H and η_H are expressed in terms of the effective potential and its derivatives V^{eff} , V_{φ}^{eff} and $V_{\varphi\varphi}^{eff}$

$$\epsilon_H = -\frac{H}{H^2}, \eta_H = \frac{\epsilon_H}{H\epsilon_H} \quad (20)$$

Next, the slow roll parameters (20) are used to calculate the spectral index of scalar perturbations n_s and the tensor-to-scalar ratio r , whose values can be compared with observational data

$$n_s = 1 - 2\epsilon_H - \eta_H, r = 16\epsilon_H \quad (21)$$

In the $f(\varphi)T$ modified gravity, substituting the potential into (15) and (16), we get the slow roll parameters

$$\epsilon_H = \frac{1}{2\kappa} \left(\frac{V'(\varphi)}{V(\varphi)} \right)^2 + \frac{\alpha}{\sqrt{\kappa}} \left(\frac{4V'(\varphi)}{V(\varphi)} - \varphi \left(\frac{V'(\varphi)}{V(\varphi)} \right)^2 \right) + \frac{4}{3} \beta \kappa^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V'(\varphi)V''(\varphi)}{V(\varphi)} - \frac{V'^3(\varphi)}{V^2(\varphi)} - \kappa V'(\varphi) \right) \quad (22)$$

$$\eta_H = \frac{1}{\kappa} \frac{V''(\varphi)}{V(\varphi)} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\kappa}} \left(\frac{4V'(\varphi)}{V(\varphi)} - \frac{3V''(\varphi)}{V(\varphi)} \varphi \right) + \frac{4}{3} \beta \kappa^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4V^2(\varphi)V''(\varphi)}{V'(\varphi)} + \frac{4V'^3(\varphi)}{V^2(\varphi)} - \frac{V'(\varphi)V''(\varphi)}{V(\varphi)} - 2V''(\varphi) + 4\kappa \left(V'(\varphi) + \frac{V(\varphi)V''(\varphi)}{V'(\varphi)} \right) \right) \quad (23)$$

The number of e-folds is

$$\begin{aligned} N &= \int_{\varphi^*}^{\varphi_{end}} \frac{H}{\varphi} d\varphi \\ &= \int_{\varphi_{end}}^{\varphi^*} \frac{(1 + 2\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) \left(\kappa V(\varphi) + 4\alpha\kappa^{\frac{3}{2}}\varphi V(\varphi) + \frac{8}{3}\beta\kappa^{\frac{5}{2}}V(\varphi)V'(\varphi) \right)}{V'(\varphi)(1 + 4\alpha\sqrt{\kappa}\varphi) + 4\alpha\sqrt{\kappa}V(\varphi) - 24\beta\sqrt{\kappa}H^2 - \beta\sqrt{\kappa}H^4} d\varphi \\ &= \int_{\varphi_{end}}^{\varphi^*} \left[\frac{\kappa V(\varphi)}{V'(\varphi)} + 2\alpha\kappa^{\frac{3}{2}} \left(\varphi \frac{V(\varphi)}{V'(\varphi)} - 2 \frac{V^2(\varphi)}{V'^2(\varphi)} \right) + 8\beta\kappa^{\frac{5}{2}} \left(\frac{V(\varphi)}{3} + 3\kappa \frac{V^3(\varphi)}{V'^3(\varphi)} \right) \right] d\varphi \end{aligned} \quad (24)$$

We omit the higher-order terms in α and β in the last expression. With the field value evaluated at the horizon crossing using (24), one can calculate the observables n_s and r using (21).

Findings and discussion. Application to inflationary models

1. Chaotic inflation

We consider first the chaotic inflation model [26], where the potential is of the power-law form

$$V = \lambda M_{Pl}^4 \left(\frac{\varphi}{M_{Pl}} \right)^n \quad (25)$$

In the $f(\varphi)T$ modified gravity, substituting the potential into (17) and (18), we get the slow roll parameters

$$\epsilon_H = \frac{n^2}{2\kappa\varphi^2} + \frac{\alpha n}{\sqrt{\kappa}\varphi} (4 - n) + \beta \left(-\frac{4}{3} n^2 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-3} - \frac{4}{3} n \kappa^{\frac{3}{2}} \lambda \varphi^{n-1} \right) \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \eta_H &= \frac{2n}{\kappa\varphi^2} + \frac{\alpha}{\sqrt{\kappa}\varphi} (8n - 32) + \beta \left(\frac{8}{3} n^2 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-3} - \frac{8}{3} n^3 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-3} + \right. \\ &\quad \left. \frac{8}{3} n \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-2} - \frac{8}{3} n^2 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-2} - \frac{4}{3} \kappa^{\frac{3}{2}} \lambda \varphi^{n-1} + \frac{20}{3} n \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-1} + \frac{16}{3} \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^n - \frac{16}{3n} \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^n \right) \end{aligned} \quad (27)$$

The spectral index and tensor-to-scalar ratio are modified accordingly to be

$$n_s = 1 - \frac{n^2}{\kappa\varphi^2} - \frac{2n}{\kappa\varphi^2} + \frac{\alpha}{\sqrt{\kappa}\varphi} (32 - 16n + 2n^2) + \beta \left(-\frac{16}{3} n^2 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-3} + \frac{8}{3} n^3 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-3} - \frac{8}{3} n \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-2} + \frac{8}{3} n^2 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-2} + \frac{4}{3} \kappa^{\frac{3}{2}} \lambda \varphi^{n-1} - 4n \kappa^{\frac{3}{2}} \lambda \varphi^{n-1} - \frac{16}{3} \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^n + \frac{16}{3n} \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^n \right) \quad (28)$$

$$r = \frac{8n^2}{\kappa\varphi^2} + \frac{16\alpha n}{\sqrt{\kappa}\varphi} (4 - n) + \beta \left(-\frac{64}{3} n^2 \kappa^{\frac{1}{2}} \lambda \varphi^{n-3} - \frac{64}{3} n \kappa^{\frac{3}{2}} \lambda \varphi^{n-1} \right) \quad (29)$$

The spectral index and tensor-to-scalar ratio are calculated by (17) and their MCMC corner plot present in Figure 1. We have three free parameters α , β and n . The other internal parameters are expressed in terms of the free parameters. Table 1 shows the mean values of the coupling constants α and β for reconstruction with chaotic potential.

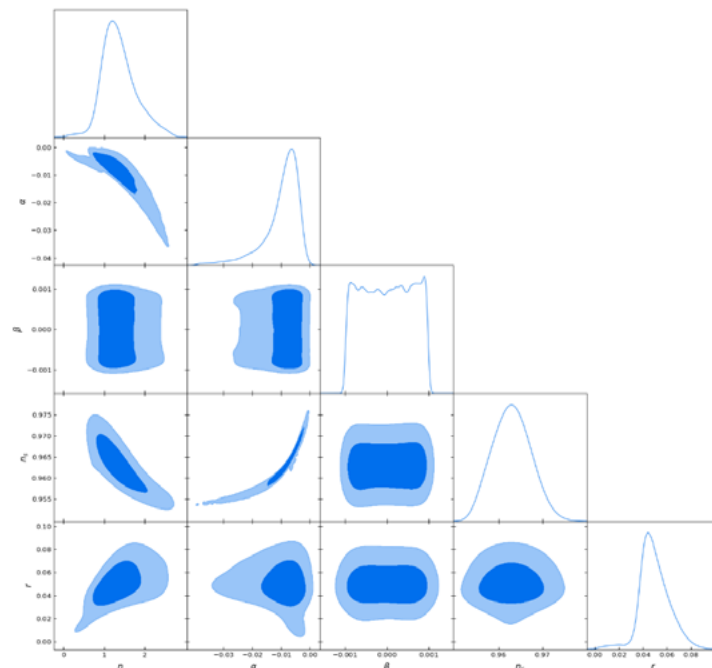


Figure 1. The spectral index and tensor-to-scalar ratio for the chaotic inflation potential (25). The range of is , is and is Marginalized joint 68% and 95% C.L. regions for and at from Planck 2018 data [4] are shown in blue and light blue, respectively.

Table 1. Parameter values in the confidence interval for the chaotic inflation potential (25).

α	β	n	n_s	r
-0.0098 ± 0.0063	No limit	1.38 ± 0.42	0.96295 ± 0.00434	0.050 ± 0.01

2. Natural inflation

Natural inflation [27] is a well-motivated inflation model, as the flatness of the inflationary potential required by the slow-roll is guaranteed by a quasishift symmetry. In natural inflation, the inflation is an axionlike particle and has a potential of the following form

$$V = \Lambda^4 \left[1 + \cos\left(\frac{\varphi}{f}\right) \right] \quad (30)$$

Within the nonminimal coupling gravity, the slow-roll parameters are

$$\epsilon_H = \frac{\sin^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{2f\kappa\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} - \alpha \left(\frac{4\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f\kappa^{\frac{1}{2}}\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} + \frac{\varphi\sin^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa^{\frac{1}{2}}\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} \right) + \beta \left(\frac{4\kappa^{\frac{3}{2}}\Lambda^4\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f} + \frac{4\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f^3\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} + \frac{4\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\sin^3\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f^3\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} \right) \quad (31)$$

$$\eta_H = -\frac{2\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} + \frac{2\sin^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} - \frac{4\alpha\left(\frac{8ctg\left[\frac{\varphi}{f}\right]}{f} + \frac{6\sin\left[\frac{\varphi}{f}\right]}{f\left(1+\cos\left[\frac{\varphi}{f}\right]\right)}\right)}{\sqrt{\kappa}} + \frac{4}{3}\beta\sqrt{\kappa}\left(\frac{2\Lambda^4\cos\left[\frac{\varphi}{f}\right]}{f^2} - 4\Lambda^4\left(1+\cos\left[\frac{\varphi}{f}\right]\right)^2 ctg\left[\frac{\varphi}{f}\right]csc\left[\frac{\varphi}{f}\right] - \frac{6\Lambda^4\cos\left[\frac{\varphi}{f}\right]\sin\left[\frac{\varphi}{f}\right]}{f^3\left(1+\cos\left[\frac{\varphi}{f}\right]\right)} - \frac{4\Lambda^4\sin\left[\frac{\varphi}{f}\right]^3}{f^3\left(1+\cos\left[\frac{\varphi}{f}\right]\right)^2} + \kappa\left(\frac{\Lambda^4\left(1+\cos\left[\frac{\varphi}{f}\right]\right)Cot\left[\frac{\varphi}{f}\right]}{f} - \frac{4\Lambda^4\sin\left[\frac{\varphi}{f}\right]}{f}\right)\right) \quad (32)$$

We see again that when $\alpha \rightarrow 0$, the results of $f(\varphi)T$ modified gravity go to the Einstein gravity ones. The spectral index and tensor-to-scalar ratio in the of $f(\varphi)T$ gravity can be expressed accordingly

$$n_s = 1 - \frac{3\sin^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} - \frac{2\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} - \alpha \left(-\frac{16\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f\kappa^{\frac{1}{2}}\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} + \frac{2\varphi\sin^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa^{\frac{1}{2}}\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} - \frac{32ctg\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f\kappa^{\frac{1}{2}}} \right) + \beta \left(-\frac{8\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f^2} - \frac{4\kappa^{\frac{3}{2}}\Lambda^4\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f} - \frac{4\kappa^{\frac{3}{2}}\Lambda^4\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)ctg\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f} + \frac{32\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4ctg^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3} + \frac{16\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)ctg^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3} + \frac{16\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)csc\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3} + \frac{8\kappa^{\frac{3}{2}}\Lambda^4\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f} + \frac{16\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f^3\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} + \frac{8\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\sin^3\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f^3\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} \right) \quad (33)$$

$$r = \frac{8\sin^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} + \alpha \left(-\frac{64\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f\kappa^{\frac{1}{2}}\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} - \frac{16\varphi\sin^2\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{f^2\kappa^{\frac{1}{2}}\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} \right) + \beta \left(\frac{64\kappa^{\frac{3}{2}}\Lambda^4\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f} + \frac{64\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\sin\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f^3\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)} + \frac{64\kappa^{\frac{1}{2}}\Lambda^4\sin^3\left(\frac{\varphi}{f}\right)}{3f^3\left(1+\cos\left(\frac{\varphi}{f}\right)\right)^2} \right) \quad (34)$$

The spectral index and tensor-to-scalar ratio are calculated by (21) and their corner MCMC plot present in Figure 2. We have three free parameters α , β . The other internal parameters are expressed in terms of the free parameters. Table 2 shows the mean values of the coupling constants α and β for reconstruction with natural potential.

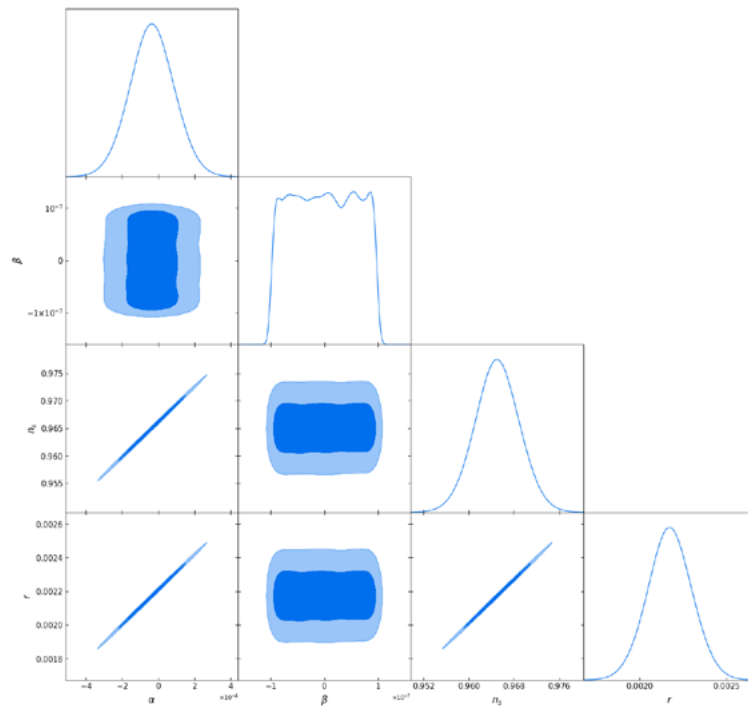


Figure 2. The spectral index and tensor-to-scalar ratio for the natural inflation potential (30). The range of is for , is . Marginalized joint 68% and 95% C.L. regions for and at from Planck 2018 data [4] are shown in blue and light blue, respectively.

Table 2. Parameter values in the confidence interval for the natural inflation potential (30).

α	β	f	n_s	r
$(-1.099 \pm 0.153) \times 10^{-3}$	No limit	4	0.96491 ± 0.00419	0.01327 ± 0.00036

3. Starobinsky inflation

In this subsection, we will consider the effective potential of the Starobinsky inflation [13] in Einstein frame as

$$V = \Lambda^4 \left(1 - e^{-\sqrt{\frac{2\kappa}{3}}\varphi} \right)^2 \quad (35)$$

For Starobinsky inflation we also find the slow roll approximation parameters. To simplify the expression, we will introduce some definitions such as

$$\epsilon_H = \frac{2e^{-2\varphi}}{\kappa(1-e^{-\varphi})^2} + \alpha \left(\frac{8e^{-\varphi}}{\kappa^{\frac{1}{2}}(1-e^{-\varphi})} - \frac{4e^{-2\varphi}\varphi}{\kappa(1-e^{-\varphi})^2} \right) + \beta \left(\frac{8}{3}\kappa^{\frac{3}{2}}\Lambda^4 e^{-2\varphi} - \frac{8}{3}\kappa^{\frac{3}{2}}\Lambda^4 e^{-\varphi} - \frac{16\Lambda^4\kappa^{\frac{1}{2}}e^{-\varphi}}{3(1-e^{-\varphi})} \right) \quad (36)$$

$$\eta_H = \frac{4e^{-\varphi}}{\kappa(1-e^{-\varphi})^2} + \alpha \left(\frac{16e^{-\varphi}}{\kappa^{\frac{1}{2}}(1-e^{-\varphi})} - \frac{32}{\kappa^{\frac{1}{2}}(1-e^{-\varphi})} \right) + \beta \left(\frac{32}{3} \kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 - \frac{16}{3} \kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-2\varphi} - \right. \\ \left. 8\kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{-\varphi} - \frac{8}{3} \kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{\varphi} - \frac{64\kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{-3\varphi}}{3(1-e^{-\varphi})} + \frac{32\kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{-2\varphi}}{(1-e^{-\varphi})} + \frac{4\kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4}{3} - \frac{40}{3} \kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-2\varphi} + \right. \\ \left. \frac{44\kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-\varphi}}{3} \right) \quad (37)$$

The spectral index and tensor-to-scalar ratio are modified accordingly to be

$$n_s = 1 - \frac{4e^{-2\varphi}}{\kappa(1-e^{-\varphi})^2} - \frac{4e^{-\varphi}}{\kappa(1-e^{-\varphi})^2} + \alpha \left(\frac{32}{\sqrt{\kappa}(1-e^{-\varphi})} - \frac{16e^{-\varphi}}{\sqrt{\kappa}(1-e^{-\varphi})} + \frac{8\varphi e^{-2\varphi}}{\sqrt{\kappa}(1-e^{-\varphi})^2} \right) + \\ \beta \left(-\frac{32}{3} \kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 + \frac{16}{3} \kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{-2\varphi} + -8\kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{-\varphi} + \frac{8}{3} \kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{\varphi} + \frac{64\kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{-3\varphi}}{3(1-e^{-\varphi})} - \right. \\ \left. -\frac{64}{3} \kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-2\varphi} + \frac{4}{3} \kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 + 8\kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-\varphi} - \frac{28\kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-\varphi}}{3} \right) \quad (38)$$

$$r = \frac{32e^{-2\varphi}}{\kappa(1-e^{-\varphi})^2} + \alpha \left(\frac{128e^{-\varphi}}{\kappa^{\frac{1}{2}}(1-e^{-\varphi})} - \frac{64\varphi e^{-2\varphi}}{\kappa^{\frac{1}{2}}(1-e^{-\varphi})^2} \right) + \beta \left(-\frac{256\kappa^{\frac{1}{2}} \Lambda^4 e^{-2\varphi}}{3(1-e^{-\varphi})} + \frac{128}{3} \kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-2\varphi} - \right. \\ \left. 128\kappa^{\frac{3}{2}} \Lambda^4 e^{-\varphi} \right) \quad (39)$$

In this way, the spectral index of scalar perturbations and the ratio of tensor perturbations to scalar ones are expressed. The spectral index and tensor-to-scalar ratio are calculated by (21) and their MCMC corner plot present in Figure 3. We have three free parameters α, β . The other internal parameters are expressed in terms of the free parameters. Table 3 shows the mean values of the coupling constants α and β for reconstruction with the Starobinsky potential.

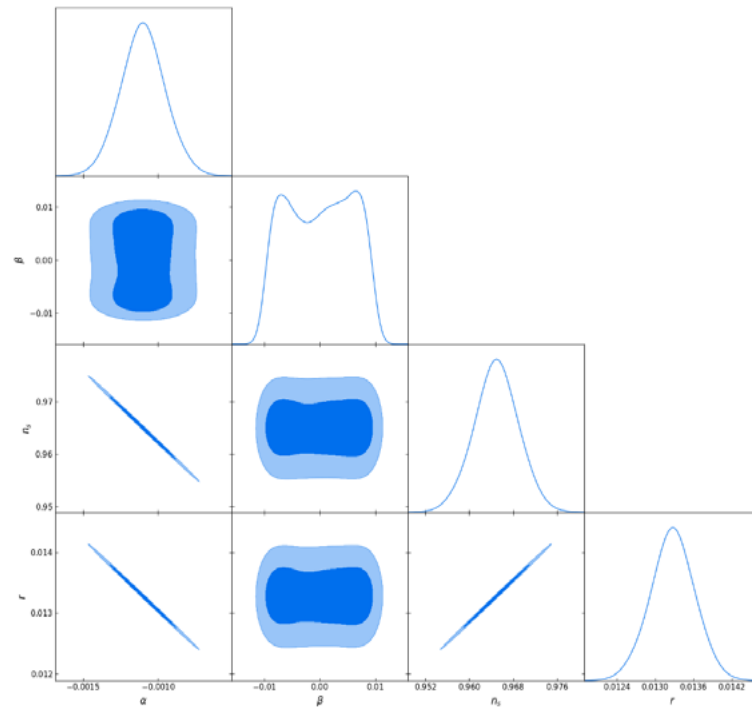


Figure 3. The spectral index and tensor-to-scalar ratio for the Starobinsky inflation potential (35). The range of α is $[-3.6 \pm 12.3] \times 10^{-5}$, β is "No limit". Marginalized joint 68% and 95% C.L. regions for α and β at n_s from Planck 2018 data [4] are shown in blue and light blue, respectively.

Table 3. Parameter values in the 1σ confidence interval for the Starobinsky inflation potential (35).

α	β	n_s	r
$(-3.6 \pm 12.3) \times 10^{-5}$	No limit	0.9650 ± 0.00392	0.00217 ± 0.00012

Conclusion

The article presents a study of a cosmological model with a scalar field containing a non-minimal coupling with a modified Gauss-Bonnet invariant $\beta f(G)f(\phi)$ and a trace of the energy-momentum tensor of the scalar field $\alpha f(\phi)T$ in the framework of a flat, homogeneous and isotropic Friedman-Robertson-Walker Universe. To study the inflationary properties of the model, the probabilities for the chaotic potential, the natural potential, and the Starobinsky potential are calculated. For the chaotic potential $\alpha^{bestfit} = -1.0983 \cdot 10^{-3}$, $\beta^{bestfit} = nonconstrained$ means that the Planck 2018 data impose restrictions on the non-minimal coupling of $\beta^{bestfit} = nonconstrained$ and the absence of restrictions on the non-minimal coupling of $\beta f(G)f(\phi)$. For the natural potential $\alpha^{bestfit} = -1.0983 \cdot 10^{-3}$, $\beta^{bestfit} = nonconstrained$, which corresponds to the same consequences as for the chaotic potential. For the Starobinsky potential, $\alpha^{bestfit} = -3.7510 \cdot 10^{-5}$, $\beta^{bestfit} = nonconstrained$, means that the Planck2018 data does not require modification of the equations of motion due to the introduction of a non-minimal coupling $\alpha f(\phi)T$ in the case of the Starobinsky potential, there are no restrictions on the non-minimal coupling $\beta f(G)f(\phi)$. Generalize classification of nonminimal coupling Einstein-Gauss-Bonnet with $\alpha f(\phi)T$ present in Table 4.

Table 4. Classification cosmological model

Potential	α / β constrained		Planck 2018 agriment
Chaotic	Yes/No	$3.6021 \cdot 10^{-2} \pm 1.2572 \cdot 10^{-2}$	No
Natural	Yes/No	$1.3270 \cdot 10^{-2} \pm 3.6207 \cdot 10^{-4}$	Yes
Starobinsky	No/No	$2.1717 \cdot 10^{-3} \pm 1.2794 \cdot 10^{-4}$	Yes

Acknowledgement, conflict of interests

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP26194585).

No conflict of interest.

The contribution of the authors

P.Yu. Tsyba conceptualization, methodology, software, validation, formal analysis, investigation, data curation, writing—original draft preparation, writing—review and editing, visualization, funding acquisition, funding acquisition.

Zh. Oktyabrkyzy methodology, software, validation, formal analysis, investigation, data curation, writing—original draft preparation.

U.A. Ualikhanova methodology, formal analysis, investigation, visualization.

M.V. Simakin formal analysis, investigation, data curation, visualization.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest related to the publication of this article.

References

1. J.A. Vázquez, L.E. Padilla, T. Matos, *Inflationary cosmology: From theory to observations*, Revista Mexicana de Física E 17 (1), p.73-91 (2020). <https://doi.org/10.31349/RevMexFisE.17.73>
2. D.H. Lyth, A. Riotto, *Particle physics models of inflation and the cosmological density perturbation*, Physics Reports 314 (1-2), p.1-146 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(98\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(98)00128-8)
3. B.A. Bassett, S. Tsujikawa, D. Wands, *Inflation dynamics and reheating* Reviews of Modern Physics 78, p.537-589 (2006). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.537>
4. Planck Collaboration (Y. Akrami et al.), *Planck 2018 results. X. Constraints on inflation*, Astronomy and Astrophysics 641, p.61 (2020). <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201833887>
5. S. Nojiri, S.D. Odintsov, V.K. Oikonomou, *Modified gravity theories on a nutshell: Inflation, bounce and late-time evolution*, Physics Reports 692, p.1-104 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2017.06.001>
6. S. Capozziello, M. De Laurentis, *Extended Theories of Gravity*, Physics Reports 509(4-5), p.167-321 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2011.09.003>
7. H.A. Buchdahl, *Non-linear Lagrangians and cosmological theory*, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 150 (1), p.1-8 (1970). <https://doi.org/10.1093/mnras/150.1.1>
8. R. Ferraro, F. Fiorini, *Modified teleparallel gravity: Inflation without inflation*, Physical Review D 75, p. 084031 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.75.084031>
9. S. Nojiri, S.D. Odintsov, *Gravity assisted dark energy dominance and cosmic acceleration*, Physics Letters B 599 (3-4), p. 137-142 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2004.08.045>
10. O. Bertolami, C.G. Boehmer, T. Harko, F.S.N. Lobo, *Extra force in $f(R)$ modified theories of gravity*, Physical Review D 75, p. 104016 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.75.104016>
11. T. Harko, F.S.N. Lobo, S. Nojiri, S.D. Odintsov, *$f(R, T)$ gravity*, Physical Review D 84, p.024020 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.84.024020>
12. S. Nojiri, S.D. Odintsov, *Introduction to modified gravity and gravitational alternative for dark energy*, International Journal of Geometric Methods in Modern Physics 4 (1), p.115-146 (2007). <https://doi.org/10.1142/S0219887807001928>
13. A.A. Starobinsky, *A new type of isotropic cosmological models without singularity*, Physics Letters B 91 (1), p.99-102 (1980). [https://doi.org/10.1016/0370-2693\(80\)90670-X](https://doi.org/10.1016/0370-2693(80)90670-X)
14. S. Nojiri, S.D. Odintsov, *Unifying inflation with Λ CDM epoch in modified $f(R)$ gravity consistent with Solar System tests*, Physics Letters B 657 (4-5), p.238-245 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2007.10.027>
15. G. Cognola, E. Elizalde, et al., *A class of viable modified $f(R)$ gravities describing inflation and the onset of accelerated expansion*, Physical Review D 77, p.046009 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.77.046009>

16. R. Myrzakulov, L. Sebastiani, S. Vagnozzi, *Inflation in $f(T)$ theories and mimetic gravity scenario*, European Physical Journal C 75, p.444 (2015). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-015-3672-6>
17. A. Salvio, *Inflationary perturbations in no-scale theories*, European Physical Journal C 77, p.267 (2017). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-017-4825-6>
18. V.K. Oikonomou, *Viability of the intermediate inflation scenario with $f(T)$ gravity*, Physical Review D 95, p.084023 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.95.084023>
19. S. Nojiri, S.D. Odintsov, V.K. Oikonomou, *Modified gravity theories on a nutshell: Inflation, bounce and late – time evolution*, Physics Reports 692, p.1-104 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2017.06.001>
20. C.-Q. Geng, C.-C. Lee, E.N. Saridakis, Y.-P. Wu, *“Teleparallel” dark energy*, Physics Letters B 704 (5), p.384-387 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2011.09.082>
21. G. Otalora, *Cosmological dynamics of tachyonic teleparallel dark energy*, Physical Review D 88, p. 063505 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.88.063505>
22. G. Otalora, *Scaling attractors in interacting teleparallel dark energy*, Journal of Cosmology and Astroparticle Physics 2013 (7), p.44 (2013). <https://doi.org/10.1088/1475-7516/2013/07/044>
23. V. Dzhunushaliev, V. Folomeev, B. Kleihaus, J. Kunz, *Modified gravity from the quantum part of the metric*, European Physical Journal C 74, p.2743 (2014). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-014-2743-4>
24. X. Liu, T. Harko, S.-D. Liang, *Cosmological implications of modified gravity induced by quantum metric fluctuations*, European Physical Journal C 76, p. 420 (2016) <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-016-4275-6>
25. S.D. Odintsov, V.K. Oikonomou, P. Tsyba, O. Razina, D. Rakhatov, *String-inspired Gauss-Bonnet gravity inflation and ACT*, Physics of the Dark Universe 52, p.102348 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.dark.2026.102348>
26. A.D. Linde, *Chaotic inflating universe*, JETP Letters 38, p.176-179 (1983). [https://doi.org/10.1016/0370-2693\(83\)90837-7](https://doi.org/10.1016/0370-2693(83)90837-7)
27. M. Kawasaki, M. Yamaguchi, T. Yanagida, *Natural chaotic inflation in supergravity*, Physical Review Letters 85, p.3572-3575 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3572>

П.Ю. Цыба*¹, Ж. Октябрьқызы¹
У.А. Уалиханова¹, М.В. Симакин²

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

² Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан
(E-mail: tsyba_pyu@enu.kz, zhadyraoktyabrkyzy@gmail.com, ulbossyn.ulikhanova@gmail.com, simakin_49@mail.ru)

**Энергия-импульс тензорының ізімен минималды байланысы
бар инфляцияға арналған ауырлық күшінің модификацияланған теориясының
модельдері скаляр өрісі және Гаусс-Бонн инварианты**

Аңдатпа. Мақалада модификацияланған Гаусс-Бонне инварианты және Фридман-Робертсон-Уоккер жазық, біртекті және изотропты ғаламның бөлігі ретінде скаляр өрісінің энергия-импульс тензорының ізімен минималды байланысы бар скаляр өрісі бар космологиялық модельдің инфляциялық қасиеттері зерттеледі. Модельдің инфляциялық қасиеттерін зерттеу үшін хаотикалық потенциал, табиғи потенциал және Старобинский потенциалы таңдалды. Баяу жылжудың жуықтауы шеңберінде және байланыс константаларын кіші деп санау (және) скалярлық спектрлік индексі мен скалярлық-тензорлық қатынас үшін жалпыланған өрнектер алынды. Скалярлық спектрлік индекс пен скалярлық-тензорлық қатынастың теориялық мәндерін есептеу және байқалғандармен салыстыру үшін космологиялық үшін қабық қолданылды. Собау cosmology есептеу Polychord сынағасымен бірге. Хаотикалық потенциал үшін бақыланатын Planck2018 деректеріне тек скалярлық спектрлік индекстің мәні сәйкес келетіні көрсетілген, ал скалярлық-тензорлық қатынастың мәні бақыланатын мәннен асып түседі. Старобинскийдің табиғи әлеуеті мен әлеуеті үшін

инфляциялық параметрлердің екі мәні де бақылауларға сәйкес келеді. жағдайы және потенциалдардың барлық түрлері үшін байланыс параметрі әр модельде маргиналданады, ал байланыс параметрі инфляциялық параметрлердің динамикасына әсер етпейді және шектеу қойылмайды.

Түйін сөздер: инфляция, Гаусс-Бонне инварианты, энергия-импульс тензоры, баяу домалауға жақындау, скалярлық спектрлік индекс, скалярлық-тензорлық қатынас, бақылау шектеулері.

П.Ю. Цыба*¹, Ж. Октябрьқызы¹

У.А. Уалиханова¹, М.В. Симакин²

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан

(E-mail: tsyba_pyu@enu.kz, zhadyraoktyabrkyzy@gmail.com,

ulbossyn.ualikhanova@gmail.com, simakin_49@mail.ru)

**Модели модифицированной теории гравитации для инфляции с неминимальной
связью со следом тензора энергии-импульса
скалярного поля и инвариантом Гаусса-Бонне**

Аннотация. В статье изучаются инфляционные свойства космологической модели со скалярным полем, содержащей неминимальную связь с модифицированным инвариантом Гаусса-Бонне и следом тензора энергии-импульса скалярного поля в рамках плоской, однородной и изотропной Вселенной Фридмана-Робертсона-Уокера. Для изучения инфляционных свойств модели были выбраны хаотический потенциал, природный потенциал и потенциал Старобинского. В рамках приближения медленного скатывания и при условии малости констант связи α и β получены обобщенные выражения для скалярного спектрального индекса n_s и скалярно-тензорного отношения r . В работе для вычисления теоретических значений скалярного спектрального индекса n_s и скалярно-тензорного отношения r , а также сравнения с наблюдаемыми была применена оболочка для космологических вычислений Cobaya cosmology совместно с сэмплером Polychord. Показано, что для хаотического потенциала согласуется с наблюдаемыми данными Planck2018 только значение скалярного спектрального индекса, а значение скалярно-тензорного отношения превышает наблюдаемое значение. Для природного потенциала и потенциала Старобинского оба значения инфляционных параметров согласуются с наблюдениями. Показано, что для случая $\alpha = \beta = 0$ и всех типов потенциалов параметр связи α маргинализируется в каждой модели, а параметр связи β не влияет на динамику инфляционных параметров и никак не ограничен.

Ключевые слова: инфляция, инвариант Гаусса-Бонне, тензор энергии-импульса, приближение медленного скатывания, скалярный спектральный индекс, скалярно-тензорное отношение, наблюдательные ограничения.

Information about the authors:

Tsyba P.Yu. – the corresponding author, PhD in physics, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satbayev str., 010008, Astana, Kazakhstan.

Oktyabrkyzy Zh. – master student of the L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satbayev str., 010008, Astana, Kazakhstan.

Ualikhanova U. A. – PhD in physics, Acting Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satbayev str., 010008, Astana, Kazakhstan.

Simakin M.V. – Senior Lecturer, Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan.

Цыба П.Ю. – автор для корреспонденции, PhD, доцент Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева 2, 010008, Астана, Казахстан.

Октябрькызы Ж. – магистрант Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева 2, 010008, Астана, Казахстан.

Уалиханова У.А. – PhD, и.о. доцента Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева 2, 010008, Астана, Казахстан.

Симакин М.В. – старший преподаватель Кокшетауского университета им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан.

Цыба П.Ю. – хат-хабар авторы, PhD, Л.Н. Гумилев Еуразия ұлтық университеті доценті, Сатбаев көшесі, 2, 010008, Астана, Қазақстан.

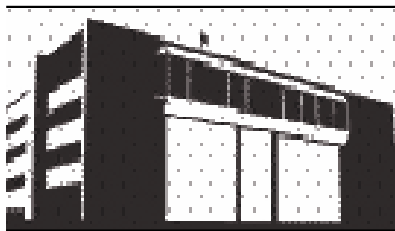
Октябрькызы Ж. – Л.Н. Гумилев Еуразия ұлтық университеті магистрі, Сатбаев көшесі, 2, 010008, Астана, Қазақстан.

Уалиханова У.А. – PhD, Л.Н. Гумилев Еуразия ұлтық университеті доценті м.а., Сатбаев көшесі, 2, 010008, Астана, Қазақстан.

Симакин М.В. – Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университетінің аға оқытушысы, Көкшетау, Қазақстан.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Comparative cathodoluminescence of nanostructured AlN and AlN nanotube/CsI scintillator composites

M. Konuhova*¹ , V. P. Savchyn² , C. Balasubramanian³ , A. I. Popov¹ 

¹ Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

² Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

³ Institute for Plasma Research, Bhat, India

E-mail: *marina.konuhova@cfi.lu.lv, savchyn@electronics.wups.lviv.ua, balac@ipr.res.in, popov@latnet.lv

Abstract. The cathodoluminescence (CL) response of commercially available aluminium nitride (AlN) powder, plasma-synthesized AlN nanoparticles, AlN nanotubes, and AlN nanotube/cesium iodide (CsI) composites was comparatively analysed in the 80–300 K temperature range. The nanostructured material was produced by a highly nonequilibrium direct-current arc-plasma route and contained two characteristic nanotube populations: hollow tubes with diameters of approximately 25–30 nm and thinner, frequently helical tubes with diameters of 2–3 nm; both populations had lengths on the order of 700 nm. At 80 K the commercial AlN powder exhibited a dominant band at 3.47 eV, whereas nanoparticles emitted predominantly near 3.66 eV. The nanotube spectrum was substantially more complex and included components near 2.2, 3.0, and 3.5 eV, indicating a broader distribution of defect- and surface-related radiative channels. A single-channel Mott–Seitz treatment of the temperature-dependent 3.47 eV emission yielded an apparent activation energy of about 24 meV. The absence of a measurable peak shift or linewidth broadening, together with the small fitted energy, indicates that the intensity loss cannot be described as conventional thermal quenching alone and is more consistently explained by carrier migration to non-radiative surface states. Addition of 0.25–0.50 wt.% AlN nanotubes to CsI modified the host emission profile, particularly at 80 K, providing spectral evidence consistent with radiative reabsorption and/or interfacial energy redistribution. The results demonstrate that AlN morphology strongly controls the balance between intrinsic, impurity-related, and surface-mediated recombination and underline the potential of AlN/CsI composites for tunable ultraviolet–visible scintillation materials.

Keywords: aluminium nitride; nanotubes; nanoparticles; cathodoluminescence; surface states; cesium iodide; scintillator composites.

Received 7.09.2026. Revised 17.09.2026. Accepted 17.09.2026. Available online 30.09.2026

*the corresponding author

Introduction

Aluminium nitride (AlN) is a technologically important III–V compound combining a wide direct band gap of approximately 6.2 eV with high thermal conductivity, low thermal expansion, chemical stability, piezoelectricity, and transparency in the visible spectral range. These properties have established AlN as a platform material for ultraviolet optoelectronics, high-power electronics, acoustic-wave devices, thermally conductive electrical insulation, and radiation-resistant components [1–5]. In addition to its stable hexagonal wurtzite structure, AlN can occur in metastable structural forms under highly nonequilibrium synthesis conditions. The electronic and vibrational properties of such nanostructured phases may differ considerably from those of bulk crystals because of reduced dimensions, high surface-to-volume ratio, curvature, local strain, and the enhanced contribution of surfaces and interfaces.

The optical response of AlN is extremely sensitive to non-stoichiometry and residual impurities. Emission well below the fundamental absorption edge is therefore normally dominated by point defects, impurity–defect complexes, and surface states rather than by direct band-to-band recombination. Oxygen is one of the most common residual impurities in AlN and has frequently been associated with blue and near-ultraviolet luminescence. Nevertheless, a particular spectral band should not be assigned to a single microscopic defect without complementary structural, chemical, or first-principles evidence because aluminium vacancies, nitrogen vacancies, oxygen substituting for nitrogen, and their complexes may produce overlapping transitions. In nanostructures this ambiguity is amplified by surface reconstruction and the large density of under-coordinated atoms.

Arc-plasma synthesis provides access to AlN nanoparticles and nanotubes under strongly nonequilibrium conditions. Earlier structural investigations of the material considered here revealed a rare metastable cubic contribution, size-dependent changes in infrared-active vibrations, and a vibrational density of states markedly different from bulk AlN [1–5]. Scanning tunnelling and transmission electron microscopy further showed two characteristic nanotube morphologies: large hollow tubes and much thinner coiled or helical tubes [2]. These structural distinctions are expected to alter carrier localization and the competition between radiative and non-radiative relaxation.

A second motivation for studying AlN nanotubes is their possible use as an active nanoscale component in scintillator composites. Cesium iodide (CsI) is a widely used ionic scintillator host with intense ultraviolet emission and a large stopping power for ionizing radiation [6–8]. Incorporation of AlN nanotubes may introduce additional absorption and emission channels, modify light scattering and reabsorption, and create interfacial states that redistribute excitation energy. However, the interpretation of composite luminescence requires a direct comparison with both pristine CsI and isolated AlN nanostructures under the same excitation conditions.

The present work aimed at a systematic analysis of the morphology-dependent cathodoluminescence (CL) of commercial AlN powder, arc-plasma-synthesized AlN nanoparticles, and AlN nanotubes. Particular attention is paid to the temperature dependence of the 3.47 eV band and to the spectral evolution of CsI containing 0.25 and 0.50 wt.% AlN nanotubes. The purpose is not only to catalogue emission maxima but also to identify which conclusions are directly supported by the spectra and which require additional time-resolved or excitation-selective measurements.

Materials and Methods

AlN nanotubes and nanoparticles were synthesized by a high-temperature, highly nonequilibrium direct-current arc-plasma process described in detail in Refs. [1, 2]. The plasma route produced a broad size distribution typical of rapid nucleation and growth from a high-temperature vapour. Electron-microscopy observations showed larger hollow nanotubes with diameters of approximately 25–30 nm and lengths near 700 nm, together with smaller 2–3 nm tubes of comparable length. The thinner tubes frequently exhibited a helical morphology, whereas the larger objects had a conventional hollow tubular structure. A commercial AlN powder (Aldrich, catalogue No. 24,190-3), containing more than 98% approximately spherical particles with diameters below 10 μm , was used as a bulk-like particulate reference.

For composite measurements, AlN nanotubes were dispersed in CsI at nominal mass fractions of 0.25 and 0.50 wt.%. Pure CsI measured under the same conditions served as the host reference. In the original spectral dataset, the nanotube-containing composite is labelled NT03/CsI; NT03 is retained as the original sample identifier rather than used as a scientific abbreviation.

Cathodoluminescence spectra were recorded under electron-beam excitation with an electron energy of 9 keV and an emission current of 150 μ A over the temperature interval 80–300 K. Emitted light was dispersed by a double-prism monochromator and detected with an FEU-106 photomultiplier covering approximately 200–800 nm. The spectral energy resolution was better than 30 meV. Instrumental response was corrected using a calibrated light source. Because the displayed comparative AlN spectra are normalized, conclusions concerning absolute photon yield cannot be drawn from those curves.

The thermal behaviour of the dominant 3.47 eV band in commercial AlN was evaluated using the conventional one-channel Mott-Seitz expression:

$$I(T) = I_0 / \{1 + C \exp[-E_a/(kBT)]\},$$

where $I(T)$ is the integrated luminescence intensity at temperature T , I_0 is the low-temperature intensity, C is a pre-exponential factor, E_a is the apparent activation energy, and kB is the Boltzmann constant. This phenomenological model assumes competition between a radiative channel and a thermally activated non-radiative channel. Its physical validity must therefore be tested against simultaneous changes in peak position, spectral width, and line shape.

Results and Discussion

1. Morphology-dependent emission of AlN

Figure 1 compares the normalized 80 K CL spectra of the commercial AlN powder, nanoparticles, and nanotubes. The commercial AlN powder is dominated by a relatively well-defined band centred at approximately 3.47 eV (about 357 nm). This band lies far below the 6.2 eV band gap and is therefore defect-mediated. Oxygen-related defects are a plausible contributor because oxygen is a ubiquitous impurity in AlN and oxygen-associated blue emission has been reported extensively [6]. At the same time, the spectrum by itself does not discriminate between isolated oxygen substitutions and complexes involving aluminium vacancies or other native defects.

The nanoparticle spectrum is shifted to higher photon energy and is centred near 3.66 eV (approximately 339 nm). A simple quantum-confinement explanation would be inadequate because the reported particles and nanotubes are generally much larger than the characteristic electronic length scales of AlN. More credible contributions include differences in phase content, local strain, defect charge state, stoichiometry, and surface band bending. The higher-energy maximum may reflect a changed distribution of donor–acceptor pair separations or a different balance between bulk-like and surface-localized recombination. The independent observation of a metastable cubic phase and shifted vibrational modes supports this interpretation, although phase-resolved luminescence would be required for a definitive assignment.

The nanotube spectrum has the broadest and most structured profile, with at least three components near 2.2, 3.0, and 3.5 eV. The low-energy 2.2 eV band (approximately 564 nm) is characteristic of a deep recombination channel and is likely associated with strongly localized defect states or surface-related complexes. The intermediate 3.0 eV component (approximately 413 nm) may originate from another family of defect complexes or from interface-like states generated by curvature and reconstructed surfaces. The component near 3.5 eV overlaps the spectral region of the commercial AlN powder band and may contain oxygen-related or native-defect contributions. The coexistence of hollow and helical tubes, with diameters differing by an order of magnitude, naturally produces a distribution of local environments and can account for the complex line shape.

Table 1 – Comparative summary of the investigated AlN-containing samples and their principal CL features.

Sample	Structural/ morphological context	Main CL features	Most conservative interpretation
Commercial AlN powder	>98% spherical particles; diameter <10 μ m	Dominant band at 3.47 eV	Defect-mediated emission; oxygen-associated defects are plausible but not uniquely proven

Sample	Structural/ morphological context	Main CL features	Most conservative interpretation
AlN nanoparticles	Arc-plasma product; nonequilibrium phase/ defect structure	Broad maximum near 3.66 eV	Modified defect population, strain, phase content, and surface electronic structure
AlN nanotubes	25–30 nm hollow tubes and 2–3 nm helical tubes; length ~700 nm	Components near 2.2, 3.0, and 3.5 eV	Multiple deep, surface-related, and impurity/native-defect recombination channels
CsI + 0.25 wt.% AlN nanotubes	Dilute nanotube/CsI composite	Host profile modified; additional low-energy contribution is visible, especially at 295 K	Spectral redistribution consistent with reabsorption and/or interfacial energy transfer
CsI + 0.50 wt.% AlN nanotubes	Higher nanotube loading	Broad structured emission at 80 K	Stronger contribution of nanotube/ interface states; quantitative yield not available

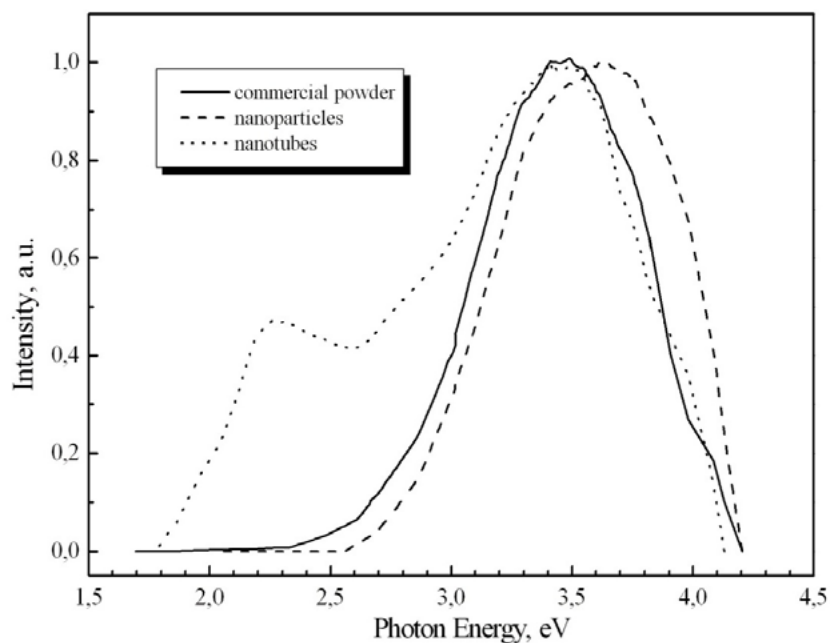


Figure 1. Normalized cathodoluminescence spectra of commercial AlN powder, AlN nanoparticles, and AlN nanotubes recorded at 80 K. The commercial powder is dominated by a band near 3.47 eV, nanoparticles emit mainly near 3.66 eV, and nanotubes show a multicomponent spectrum with bands near 2.2, 3.0, and 3.5 eV.

2. Temperature dependence of CL

The integrated intensity and half-width of the commercial AlN powder band were analysed between 80 and 300 K. No significant temperature-induced broadening or systematic spectral shift of the 3.47 eV maximum was observed within the resolution of the experiment. Fitting the intensity decrease with the one-channel Mott–Seitz equation produced an apparent activation energy of approximately 24 meV. This energy is close to the thermal energy available near room temperature and is too small to support a unique assignment to escape from a well-defined deep defect level over the full 80–300 K interval.

More importantly, the assumptions of the simple Mott–Seitz model are not fully satisfied. Conventional thermal depopulation of a localized emitting state often changes the relative populations of nearby states and may be accompanied by a measurable evolution of the peak position, linewidth, or spectral shape. Their absence suggests

that the observed intensity decrease is governed by a spatial transport process rather than by thermal emptying of one isolated luminescence centre. Electron-hole pairs generated in the penetration volume of the electron beam can migrate before recombination. As temperature increases, diffusion and trapping kinetics may favour migration toward particle surfaces, where dangling bonds, adsorbates, and reconstruction-related states provide efficient non-radiative pathways. The extracted 24 meV should therefore be regarded as an effective transport or trapping scale, not as a definitive microscopic defect ionization energy.

The stronger room-temperature decrease observed for the nanostructured samples is consistent with this picture. Their surface-to-volume ratio is much larger than that of the commercial micropowder, and their curved surfaces can contain a high density of structurally inequivalent sites. Electron-phonon interactions and self-absorption may further reduce the detected emission. Separating these mechanisms would require absolute quantum-yield measurements, temperature-resolved decay kinetics, and a controlled comparison of powders with known surface area and oxygen content.

3. Luminescence of AlN nanotube/CsI composites

Figure 2 compares pure CsI with the composite containing 0.25 wt.% AlN nanotubes at 295 and 80 K. Pure CsI shows a broad ultraviolet emission profile whose relative intensity and shape change on cooling. Introduction of a small amount of AlN nanotubes modifies the spectrum rather than merely scaling the host intensity. At 295 K the composite retains a host-related maximum in the ultraviolet but develops a more pronounced low-energy wing. At 80 K the structured ultraviolet emission becomes stronger and the difference between the host and composite remains observable. Since the AlN nanotubes themselves emit across approximately 2.2–3.5 eV, overlap exists between the CsI emission and absorption or defect-state excitation channels of the nanotubes.

The spectral modification is consistent with two non-exclusive mechanisms. First, photons emitted by CsI may be absorbed by AlN nanotubes and re-emitted through nanotube defect states, representing radiative energy transfer or luminescence reabsorption. Second, carriers or excitations generated close to a CsI/AlN interface may relax through interface-mediated states before recombination. The available steady-state spectra demonstrate redistribution of the emitted intensity but do not independently establish the transfer pathway. A rigorous distinction would require excitation spectra monitored at the nanotube bands, time-resolved measurements showing correlated decay components, and comparison of absolute light yields after correction for scattering and optical density.

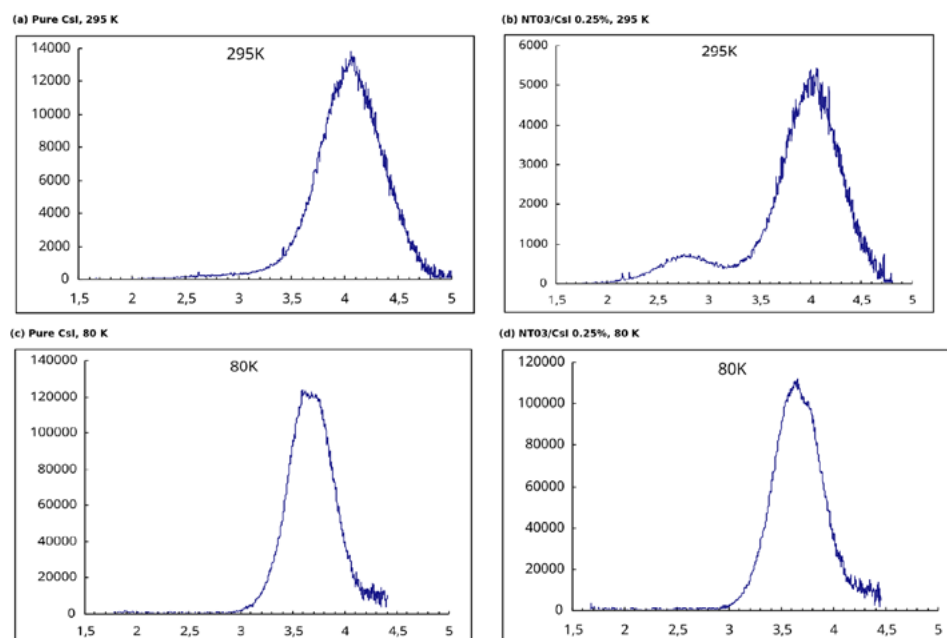


Figure 2. Cathodoluminescence spectra of pure CsI and CsI containing 0.25 wt.% AlN nanotubes at 295 K and 80 K. The panels reproduce the original spectral data on common axes for direct comparison. The composite exhibits a modified ultraviolet profile and an enhanced low-energy contribution.

The 0.50 wt.% composite measured at 80 K (Figure 3) displays a broad, structured emission extending from the near-ultraviolet toward the visible range. Compared with the lower-loading sample, the larger nanotube fraction increases the probability that host emission or migrating excitations interact with an AlN surface. At the same time, an excessive nanotube concentration may increase optical scattering, self-absorption, and the density of non-radiative interfaces. The present dataset does not include an absolute intensity calibration between all compositions, so an optimum nanotube loading cannot yet be identified. The spectra should therefore be interpreted as evidence of tunability rather than proof that 0.50 wt.% maximizes scintillation efficiency.

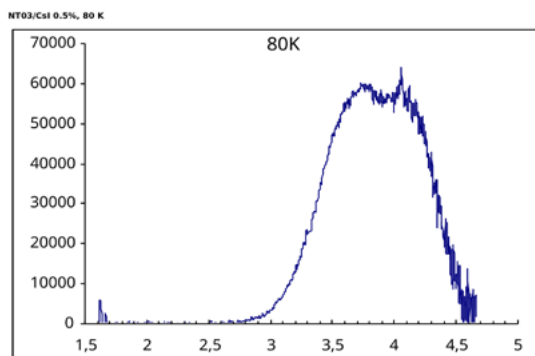


Figure 3. Cathodoluminescence spectrum of CsI containing 0.50 wt.% AlN nanotubes at 80 K. The broad structured profile indicates simultaneous contributions from the CsI host, nanotube defect states, and/or interfacial relaxation channels. Source: supplied poster dataset.

4. Implications for defect physics and scintillator design

The combined data show that morphology is not a secondary variable in AlN luminescence. Commercial microparticles, nanoparticles, and nanotubes exhibit different emission maxima even under identical electron-beam excitation and temperature. The observation is consistent with a redistribution of defects and charge states caused by nonequilibrium synthesis and by the large contribution of surfaces. The coexistence of multiple nanotube diameters and morphologies additionally broadens the ensemble response. Consequently, future optimization should treat phase composition, oxygen concentration, surface passivation, and tube diameter distribution as independent synthesis parameters.

For scintillator applications, a broad nanotube emission can be advantageous when spectral matching to a photodetector is required, but it can also indicate a high concentration of deep traps that slow energy transport or promote non-radiative loss. The most promising composite would therefore not necessarily be the one with the strongest visible shoulder; it would be the composition that maximizes the number of emitted photons per unit deposited energy while retaining an acceptable decay time and radiation stability. Measurements of radioluminescence under X-ray or gamma excitation, scintillation decay kinetics, thermally stimulated luminescence, and dose-dependent stability are needed to establish this balance.

Conclusions

A comparative analysis of commercial AlN powder, arc-plasma-synthesized nanoparticles, and AlN nanotubes demonstrates a pronounced morphology dependence of cathodoluminescence. At 80 K the commercial AlN powder is characterized by a dominant defect-related band at 3.47 eV, while nanoparticles emit mainly near 3.66 eV. AlN nanotubes exhibit a substantially more complex spectrum with components near 2.2, 3.0, and 3.5 eV, reflecting the combined influence of deep defects, impurities, structural nonequilibrium, and surface states. The apparent activation energy of 24 meV obtained from a one-channel Mott-Seitz fit to the commercial AlN powder intensity should not be interpreted as a unique defect ionization energy. The lack of measurable peak shift and linewidth broadening supports a model in which thermally assisted carrier migration to non-radiative surface sites controls much of the intensity loss.

Incorporating 0.25–0.50 wt.% AlN nanotubes into CsI modifies the host CL spectrum and introduces or enhances lower-energy emission. These changes are consistent with radiative reabsorption and/or interfacial energy redistribution between CsI and AlN nanotubes. However, steady-state normalized spectra alone cannot quantify transfer efficiency or establish an optimal loading. Absolute light-yield measurements, excitation-selective spectroscopy, decay kinetics, and controlled structural and chemical characterization are required for further development. Within these limitations, the results identify AlN nanotubes as an effective spectral-modification component and provide a basis for designing ultraviolet–visible scintillator composites with tunable emission.

Funding

This research is supported by the Latvian State Research Program No. VPP-IZM-CERN-2022/1-0001 as well as by Latvian research project lzp-2023/1-0453 “Prediction of long-term stability of functional materials under extreme radiation conditions”.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Author Contributions

Conceptualization, **Popov A.I.**; methodology, **Savchyn V.P.**, **Balasubramanian C.** and **Konuhova M.**; investigation, **Savchyn V.P.**, **Balasubramanian C.** and **Konuhova M.**; formal analysis, **Savchyn V.P.**, **Popov A.I.** and **Konuhova M.**; visualization, **Savchyn V.P.** and **Konuhova M.**; writing—original draft preparation, **Savchyn V.P.** and **Konuhova M.**; writing—review and editing, all authors; supervision, **Popov A.I.** All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

References

1. C. Balasubramanian, V.P. Godbole, V.K. Rohatgi, A.K. Das, S.V. Bhoraskar, *Synthesis of nanowires and nanoparticles of cubic aluminium nitride*, *Nanotechnology* 15(3), 370–373 (2004). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/3/024>.
2. N.L. Aluker, A.S. Artamonov, T.I. Gimadova, A.S. Zverev, *Thermoluminescent dosimeters based on aluminum oxide and aluminum nitride ceramics*, *Instruments and Experimental Techniques* 64(6), 860–868 (2021). <https://doi.org/10.1134/S0020441221050158>.
3. Y.V. Bikhert, A.L. Kozlovskiy, A.I. Popov, M.V. Zdorovets, *Study of the relationship between changes in the structural, optical, and strength properties of AlN ceramics subjected to irradiation with heavy Xe23+ ions*, *Materials* 16(19), 6362 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16196362>.
4. Y.V. Bikhert, A.L. Kozlovskiy, A.I. Popov, M.V. Zdorovets, *Study of the influence of the irradiation flux density on the formation of a defect structure in AlN in the case of the effect of overlapping of the heavy ion motion trajectories in the near-surface layer*, *Materials* 16(15), 5225 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16155225>.
5. V.N. Tondare, C. Balasubramanian, S.V. Shende, D.S. Joag, V.P. Godbole, S.V. Bhoraskar, M. Bhadbhade, *Field emission from open ended aluminum nitride nanotubes*, *Applied Physics Letters* 80(25), 4813–4815 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1482137>.
6. T. Barfels, H.-J. Fitting, A. Gulans, J. Jansons, M. Springis, H. Stolz, I. Tale, A. Veispals, *Luminescence and electron transport properties of GaN and AlN layers*, *Radiation Measurements* 33(5), 709–713 (2001). [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00088-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00088-9).
7. M. Abdrakhmanov, S. Chernov, R. Deich, V. Gavrilov, *Fast UV-luminescence in caesium iodide at high temperatures*, *Journal of Luminescence* 54(3), 197–201 (1992). [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0022-2313(92)90009-X).
8. S. Chernov, *Relaxation of electron-hole pairs and scintillation mechanism in alkali halide crystals*, *Journal of Luminescence* 72–74, 751–752 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00194-9).

М. Конюхова*¹, В. П. Савчин², С. Баласубраманиан³, А. И. Попов¹

¹ Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

² Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, Украина

³ Институт исследований плазмы, Бхат, Индия

(E-mail: *marina.konuhova@cfi.lu.lv, savchyn@electronics.wups.lviv.ua, balac@ipr.res.in, popov@latnet.lv)

Сравнительная катодолуминесценция наноструктурированного AlN и сцинтилляционных композитов AlN-нанотрубки/CsI

Аннотация. Проведён сравнительный анализ катодолуминесценции промышленного порошка нитрида алюминия (AlN), синтезированных дуговым плазменным методом наночастиц и нанотрубок AlN, а также композитов AlN-нанотрубки/иодид цезия (CsI) в диапазоне температур 80–300 К. При 80 К промышленный AlN характеризуется полосой с максимумом 3,47 эВ, наночастицы — излучением около 3,66 эВ, тогда как спектр нанотрубок содержит компоненты около 2,2, 3,0 и 3,5 эВ. Различия связаны с неравновесной фазовой и дефектной структурой, кривизной и высоким вкладом поверхностных состояний. Формальная аппроксимация температурного тушения полосы 3,47 эВ моделью Мотта–Зейтца дала энергию активации около 24 мэВ. Отсутствие заметного температурного сдвига и уширения полосы показывает, что снижение интенсивности нельзя описать только обычным термическим опустошением центра; более вероятно миграция носителей к безызлучательным поверхностным состояниям. Добавление 0,25–0,50 мас.% нанотрубок AlN изменяет профиль люминесценции CsI, что согласуется с переизлучением, реабсорбцией и/или межфазным перераспределением энергии. Для количественного определения эффективности переноса необходимы измерения абсолютного световыхода и кинетики затухания.

Ключевые слова: нитрид алюминия; нанотрубки; наночастицы; катодолуминесценция; поверхностные состояния; иодид цезия; сцинтилляционные композиты.

М. Конюхова*¹, В. П. Савчин², С. Баласубраманиан³, А. И. Попов¹

¹ Латвия университетінің Қатты дене физикасы институты, Рига, Латвия

² Иван Франко атындағы Львов ұлттық университеті, Львов, Украина

³ Плазманы зерттеу институты, Бхат, Үндістан

(E-mail: *marina.konuhova@cfi.lu.lv, savchyn@electronics.wups.lviv.ua,
balac@ipr.res.in, popov@latnet.lv)

Нанокұрылымды AlN және AlN нанотүтікшелері/CsI сцинтилляциялық композиттерінің салыстырмалы катодолуминесценциясы

Аңдатпа. 80–300 К температура аралығында өнеркәсіптік алюминий нитриді (AlN) ұнтағының, доғалық плазмалық әдіспен синтезделген AlN нанобөлшектері мен нанотүтікшелерінің, сондай-ақ AlN нанотүтікшелері/цезий иодиді (CsI) композиттерінің катодолуминесценциясы салыстырмалы түрде зерттелді. 80 К температурада өнеркәсіптік AlN үшін 3,47 эВ максимумды жолақ, нанобөлшектер үшін шамамен 3,66 эВ сәуле шығару байқалды, ал нанотүтікшелер спектрінде 2,2, 3,0 және 3,5 эВ маңындағы бірнеше құрамдас бар. Бұл айырмашылықтар тепе-тең емес фазалық және ақаулық құрылыммен, қисықтықпен және беттік күйлердің жоғары үлесімен байланысты. 3,47 эВ жолағының температуралық сөнуін Мотт–Зейтц моделімен формалды жуықтау шамамен 24 мэВ белсендіру энергиясын берді. Жолақ орны мен енінің айқын өзгермеуі интенсивтіліктің төмендеуін тек кәдімгі термиялық сөнумен түсіндіруге болмайтынын және тасымалдаушылардың сәуле шығармайтын беттік күйлерге миграциясы маңызды екенін көрсетеді. CsI матрицасына 0,25–0,50 масс.% AlN нанотүтікшелерін енгізу сәуле шығару профилін өзгертеді, бұл қайта

жұтылу және/немесе фазаралық энергияның қайта бөлінуімен үйлеседі. Энергия тасымалының тиімділігін сандық бағалау үшін абсолюттік жарық шығымын және өшу кинетикасын өлшеу қажет.

Түйін сөздер: алюминий нитридi; нанотүтікшелер; нанобөлшектер; катодолуминесценция; беттік күйлер; цезий иодиді; сцинтилляциялық композиттер.

Information about the authors:

Konuhova M. – the corresponding author, Dr.sc.ing., Leading Researcher, Laboratory of Kinetics in Self-Organizing Systems, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia.

Savchyn V.P. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine.

Balasubramanian C. – Dr., Scientific Officer-F, Institute for Plasma Research, Bhat, India.

Popov A.I. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Kinetics in Self-Organizing Systems, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia.

Конюхова М. – хат-хабар авторы, Dr.sc.ing., жетекші ғылыми қызметкер, Өзін-өзі ұйымдастыратын жүйелер кинетикасы зертханасы, Латвия университетінің Қатты дене физикасы институты, Рига, Латвия.

Савчин В.П. – физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, Иван Франко атындағы Львов ұлттық университеті, Львов, Украина.

Баласубраманиан С. – доктор, Scientific Officer-F, Плазманы зерттеу институты, Бхат, Үндістан.

Попов А.И. – физика-математика ғылымдарының докторы, жетекші ғылыми қызметкер, Өзін-өзі ұйымдастыратын жүйелер кинетикасы зертханасы, Латвия университетінің Қатты дене физикасы институты, Рига, Латвия.

Конюхова М. – автор для корреспонденции, PhD, ведущий научный сотрудник Лаборатории кинетики в самоорганизующихся системах, Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия.

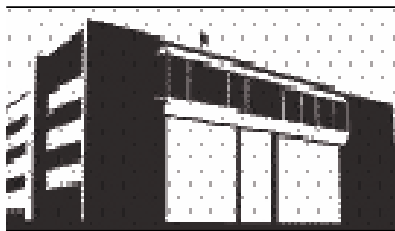
Савчин В.П. – доктор физико-математических наук, профессор, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, Украина.

Баласубраманиан С. – PhD, Институт исследований плазмы, Бхат, Индия.

Попов А.И. – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории кинетики в самоорганизующихся системах, Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



УДК 539.2; 538.9-405; 548
Обзорная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-50-69>

Высокоэнтропийные оксидные керамики: структура, методы синтеза и области применения

И. З. Жуматаева* 

Лаборатория физики твердого тела, Институт ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, Алматы, Казахстан

E-mail: inesh.zhumatayeva@gmail.com

Аннотация. Высокоэнтропийные материалы представляют собой новый класс многоэлементных материалов, созданных путем смешивания пяти или более компонентов. Благодаря выраженным высокоэнтропийным эффектам данные материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами. В последние годы наблюдается устойчивый рост интереса к высокоэнтропийным материалам, что подтверждается увеличением числа научных публикаций, посвящённых высокоэнтропийным сплавам, керамикам и оксидам.

В данной обзорной статье систематизированы современные представления о высокоэнтропийных оксидных керамиках (ВЭОК): представлены данные для понимания основных типов кристаллических структур — каменная соль, флюорит, перовскит, пироклор, шпинель и т.п.; рассмотрены принципы синтеза ВЭОК и способы их применения. Показана роль высокой конфигурационной энтропии в стабилизации однофазных состояний, влияние химической сложности на искажение кристаллической решетки, диффузионные процессы и формирование так называемого «эффекта коктейля».

В работе представлены основные методы синтеза ВЭОК: твердофазные, жидкофазные и газофазные методы, а также их влияние на фазовый состав, микроструктуру и свойства материалов. Обзор охватывает современные исследования механических, термодинамических, каталитических и электроэнергетических характеристик высокоэнтропийных оксидов (ВЭО), а также их применение в конструкционных материалах и покрытиях; рассмотрены перспективные области применения высокоэнтропийных оксидных керамик, такие как теплозащитные покрытия, каталитические системы, электро- и ионопроводящие материалы, а также материалы для эксплуатации в экстремальных условиях.

Проведённый анализ позволяет выявить взаимосвязи между структурой, методами синтеза и свойствами высокоэнтропийных оксидов, что создает основу для разработки новых материалов с заданными характеристиками.

Поступила 12.02.2026. После доработки 12.03.2026. Принята к печати 31.03.2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

Ключевые слова: высокоэнтропийные оксидные керамики, конфигурационная энтропия, методы синтеза, кристаллическая структура, функциональные свойства, теплозащитные покрытия.

Введение

Высокоэнтропийные материалы – новый класс однофазных материалов, привлекающий внимание исследователей благодаря своим уникальным характеристикам по сравнению с традиционными системами. Интерес к данному классу материалов привлекает все больше внимания ученых из-за их свойств и характеристик. Согласно проведенному анализу, результаты которого представлены на рисунке 1, количество публикаций и исследований в этой сфере с каждым годом увеличивается.

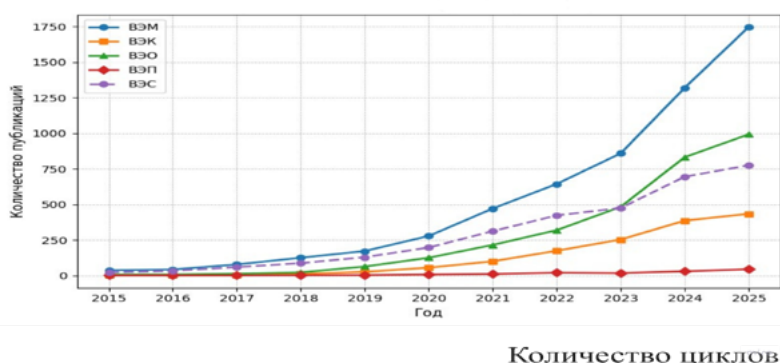


Рисунок 1. Динамика количества научных публикаций по годам, где ВЭМ – высокоэнтропийные материалы, ВЭК – керамики, ВЭО – оксиды, ВЭП – перовскиты, ВЭС – сплавы

Примечание: составлено на основе данных [1]

Высокоэнтропийные материалы обычно состоят из пяти или более элементов с эквивалентным или близким к эквивалентному составом, где содержание каждого основного элемента находится в диапазоне 5–35 ат. %. Такое многокомпонентное сочетание приводит к повышенной дислокации кристаллической решётки из-за различий в атомных радиусах, а также к формированию высокой энтропии смешения и широкому спектру типов элементов. Эти факторы обуславливают появление характерных эффектов высокоэнтропийных материалов: диффузионных эффектов динамического гистерезиса, термодинамического эффекта высокой энтропии, структурного искажения решётки и так называемого «эффекта коктейля», когда сочетание большого числа элементов приводит к синергетическим свойствам, недоступным традиционным материалам [2].

В процессе изучения высокоэнтропийных материалов было выявлено значительное количество высокоэнтропийных керамик (ВЭК) с различными типами кристаллических структур: оксиды, нитриды, силициды, бориды, карбиды, сульфиды, фосфиды. (рис. 2). Активное развитие ВЭК обусловлено сочетанием свойств, характерных для высокоэнтропийных сплавов и классических керамик, включая высокую твердость, высокую температуру плавления, высокую коррозионную стойкость и исключительную термическую стабильность. Высокая химическая сложность в сочетании с упорядоченной кристаллической структурой формирует уникальный набор свойств, который часто описывается как «неупорядоченный химический состав при упорядоченной структуре», что обеспечивает повышенную стабильность и улучшенные физико-химические характеристики материала. Благодаря высокой термической, механической и химической устойчивости, а также специфическим электронным и структурным особенностям, высокоэнтропийные оксидные керамики демонстрируют значительный потенциал применения в областях, связанных с воз-

действием высоких температур и механических нагрузок, а также в световых и электрических процессах, системах хранения энергии и каталитических реакциях [3].

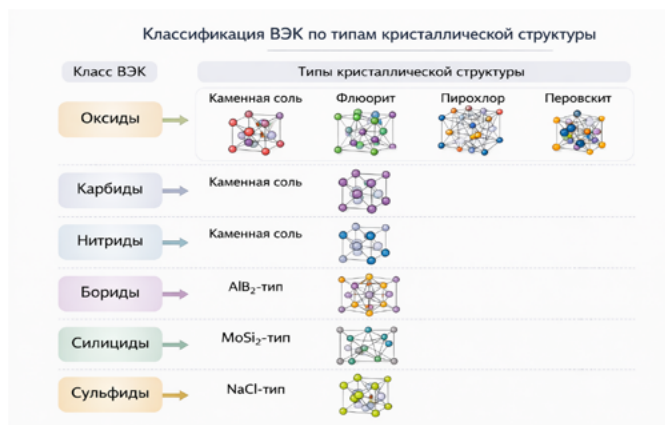


Рисунок 2. Виды высокоэнтропийной керамики по типам кристаллической структуры

Вдохновленные концепцией высокоэнтропийных материалов и сплавов, ученые активно применяют её для синтеза высокоэнтропийной керамики, что привело к появлению целого ряда различных структур: каменная соль, перовскит, флюорит, шпинель, пироклор, биксбиит, муллит, рутил, силикат, алюминат редкоземельного элемента и др. Эти открытия существенно расширили область применения ВЭК, понимание их возможностей и сфер применения, а также создали теоретическую и экспериментальную основу для разработки новых функциональных керамических материалов [4].

1. Виды высокоэнтропийных оксидных керамик

Существует различные виды ВЭОК, в зависимости от строения кристаллической решетки, их можно разделить на подтипы: каменная соль, флюорит, шпинель, перовскит, биксбиит и др. Отличия в типе решетки, валентных состояниях катионов и степени локальных искажений существенно влияют на свойства материала и область их применения. В случае оксидов ключевую роль играет возможность объединять в кристаллической решётке несколько катионов в близких мольных долях, сохраняя при этом устойчивую оксидную подрешетку. Такой подход открывает путь к созданию материалов с уникальными комбинациями электрических, магнитных, каталитических и термических свойств. Разнообразие возможных структурных вариантов делает высокоэнтропийные оксиды широкой и гибкой основой для создания новых материалов.

1.1 Структура типа каменной соли

Одной наиболее изученных ВЭОК является керамика типа каменной соли в силу своей простоты процесса синтеза и раннего открытия. Классическим представителем данной структуры является $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ [6]. Данная ионная кристаллическая структура относится к типу АВ, где ионы А и В занимают одинаковые позиции в гранецентрированной кубической решетке, где каждый катион А окружен шестью анионами В, образуя октаэдрическую координацию. Соотношение радиусов положительных и отрицательных ионов составляет приблизительно 0.53, что соответствует кубической кристаллической системе с пространственной группой Fm-3m (рис. 3(а-а1)).

1.2 Структура типа флюорита

ВЭОК типа флюорита обладают кубической системой с пространственной группой Fm-3m (рис.3(b)). Классическими представителями данного типа являются три вида: $(\text{Ce}\{\text{RE}\})_{0.2-8}(\text{ZrHfCe}\{\text{M}\})\text{O}_{2-8}$ и $\text{RE}_2\text{TM}_2\text{O}_7$, где RE — редкоземельные элементы (La, Ce, Y, Yb и др.), M — металлы, а TM — переходные металлы (Ti, Zr, Hf). Значение δ зависит от заряда катионов.

С использованием твердофазных реакций были получены новые 6-катионные однофазные высокоэнтропийные флюоритовые оксиды (ВЭФО) $(\text{Ce}_{0.16}\text{Zr}_{0.16}\text{La}_{0.16}\text{Sm}_{0.16}\text{Nd}_{0.16}\text{Y}_{0.16})\text{O}_{2-8}$ (CZLSNYO), проведено детальное исследование их структуры и механических свойств. CZLSNYO демонстрирует однофазную

кубическую флюоритовую структуру с гладкой поверхностью и четкими границами зерен после спекания при 1400–1600 °С в течение 12 часов. Рассчитанная концентрация Ce^{3+} составляет $22,23\% \pm 1,11\%$, $\delta = 0,3519 \pm 0,0176$, что соответствует номинальному составу 01.6481 ± 0.0176 . С повышением температуры спекания средний размер зерна сначала увеличивается, а затем уменьшается; динамика твердости по Виккерсу совпадает с изменением размера зерен. По сравнению с 5-катионными ВЭФО, 6-катионные CZLSNYO, спеченные при 1500 °С, обладают высокой твердостью (16,32 ГПа) и вязкостью разрушения (8,07 МПа $\text{м}^{1/2}$) благодаря увеличению конфигурационной энтропии системы и высокой твердости элемента Y, что реализует эффект «коктейля» [9].

1.3 Структура типа перовскит

Перовскитные ВЭОК являются одной из активно исследуемых групп ВЭК. Эти материалы могут иметь различные кристаллические модификации: кубическую, тетрагональную, орторомбическую и гексагональную (рис. 3(с)). Структура перовскита представлена формулой ABO_3 , где катион А окружён 12 атомами кислорода, катион В — 6 атомами, а кислород формирует октаэдры. Возможны различные варианты легирования катионов в позициях А и В: они могут быть легированы как отдельно, так и одновременно в обеих позициях, что приводит к значительным различиям в физических и химических характеристиках. Существует два основных типа составов: $(\{\text{Sr}, \text{Ba}\}) (\{\text{M}\}) \text{O}_3$, где М включает 6–7 различных металлов, и $(\{\text{RE}\}) (\{\text{TM}\}) \text{O}_3$, в которых на позиции А находятся редкоземельные элементы, а на позиции В — переходные металлы. Согласно ранним исследованиям, формирование перовскита происходит при коэффициенте толерантности в диапазоне 0,98–1,02. Однофазную структуру удастся получить не всегда, так как она может разрушаться под влиянием энтальпийных эффектов; оптимальная температура спекания для образования перовскита составляет 1423–1673 К. Перовскитные ВЭОК демонстрируют отличные электрические, диэлектрические и электрохимические свойства.

В работе [11] было спроектировано и исследовано конформное покрытие с высокоэнтропийной структурой перовскита $\text{PrNi}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (PNMCFC) для современного воздушного электрода $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Сформированный гибридный воздушный электрод (PNMCFC-PBC) демонстрирует более быструю кинетику поверхностного кислорода и более стабильную фазовую структуру в воздухе с высокой влажностью, чем непокрытый электрод, конформное покрытие смягчает сегрегацию Ва на границе раздела и улучшает реакции, связанные с кислородом, повышая общую стабильность и электрокаталитические характеристики.

1.4 Структура типа шпинель

Шпинельные ВЭОК обладают структурой типа AB_2O_4 , где катион А окружен четырьмя атомами кислорода, катион В окружен шестью атомами кислорода, атомы кислорода формируют кубическую плотную упаковку и относятся к пространственной группе Fd-3m. Получить однофазный шпинельный высокоэнтропийный оксид довольно сложно. Во многих составах наблюдается смесь фаз — шпинель + структура типа каменной соли. При температурах 900–1100 °С часть материалов склонна переходить в фазу ВЭОК типа каменной соли.

В работе [12] методом модифицированного растворо-горючего синтеза при температуре выше 623К был получен нанокристаллический высокоэнтропийный оксид состава $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ со шпинельной структурой и пространственной группой Fd-3m. Установлено, что с повышением температуры синтеза размер кристаллитов увеличивается от 5,3 до 43,8 нм, параметр кристаллической решетки уменьшается с 8,354 до 8,287 Å, а степень искажения решетки сначала снижается, а затем незначительно возрастает. Магнитные измерения показали, что все полученные порошки проявляют ферромагнитное поведение при комнатной температуре.

1.5 Структура типа пироксид

Структура ВЭОК типа пироксид такая же, как и у флюорита $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где А – редкоземельный элемент, а В — переходный металл, могут иметь как кубическую, так и орторомбическую решетку с пространственной группой Fd-3m и Imma (рис.3(d)). Пироксид можно рассматривать как разновидность структуры флюорита, в которой не хватает части анионов (примерно 1/8 тетраэдрических позиций пустые), ионы расположены более упорядоченно.

Результаты, представленные в работах [13,14] показывают существование пирохлорных высоко-энтропийных оксидных керамик с двухфазной структурой, включающей, например, фазы пирохлора и флюорита. Установлено, что фазовая стабильность в таких системах в значительной степени определяется соотношением ионных радиусов катионов r_a/r_b : при $1,46 \leq r_a/r_b \leq 1,78$ формируется пирохлорная структура, при $r_a/r_b < 1,46$ — флюоритовая, а при $r_a/r_b > 1,78$ — моноклинная, что указывает на сложный механизм фазообразования.

1.6 Структура типа биксбиит

ВЭОК типа биксбиит обладают структурой Re_2O_3 , где Re — редкоземельные элементы с пространственной группой — Ia-3 (рис.3(e)). Данный тип керамики близок по симметрии к флюориту, но с пропущенными или искаженными положениями анионов.

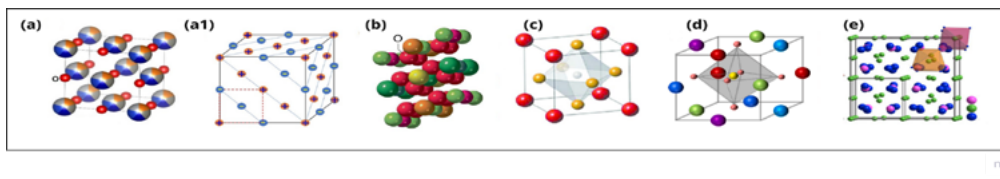


Рисунок 3. Типы кристаллических структур ВЭОК: (a и a1) — тип каменная соль, схема магнитной структуры, где + спин вверх, - спин вниз[7]; (b) — тип флюорита [8]; (c) — тип перовскита [10]; (d) — тип пирохлора [15]; (e) — тип биксбиита [15]

Методы синтеза

Структурное разнообразие ВЭОК способствует развитию различных методов синтеза, которые включают в себя как комбинированные, так и простые. Выбор подходящего способа зависит от распределения элементов, стабильности фаз, требуемого размера и формы частиц, а также желаемых свойств и области применения. При этом важно учитывать и внешние параметры: температуру, длительность обработки и сложность процесса. Кроме того, комбинирование нескольких методов может повышать эффективность и качество синтеза. В зависимости от условий методы синтеза ВЭО можно разделить на три основных типа: твердофазный, жидкофазный и газифазный методы. В таблице 1 представлена информация, показывающая достоинства и недостатки трех методов.

2.1 Метод твердой фазы

Твердофазный синтез — классический метод получения новых материалов, основанный на диффузии твердых компонентов при высокой температуре с образованием новых фаз. В качестве исходных соединений используют оксиды, карбонаты, нитраты или оксалаты металлов; их смешивают с помощью шаровых мельниц, планетарного измельчения или механической активации, а для улучшения контакта часто прессуют в таблетки. Образцы затем подвергают термическому воздействию при 800–1600 °С, что обеспечивает диффузию ионов, формирование фаз, рост зерен и уплотнение материала. При необходимости проводят повторное измельчение и отжиг для повышения однородности и завершения реакции.

Твердофазный синтез можно разделить на несколько типов:

- обычное спекание (CS);
- классический нагрев в печи, искровое плазменное спекание (SPS);
- быстрое спекание током и давлением, реакционное импульсное спекание (RFS);
- сверхбыстрое спекание вспышкой реакции, ультрабыстрое высокотемпературное спекание (UHS);
- мгновенный нагрев до очень высокой температуры, микроволновое спекание (MWS) – нагрев за счет микроволн.

В работе [16] был исследован и синтезирован высокоэнтропийный оксид $(\text{Y}_x\text{Er}_{1-x})_2(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.2})_2\text{O}_7$, $x = 0,01-0,05, 0,1$ с однофазной структурой флюорита методом твердофазного механохимического синтеза. Образец показал высокую термическую стабильность при 1500 °С в течение 5 ч, твердость по Виккерсу составила 9–10 ГПа. Благодаря эффекту высокой энтропии коэффициент теплового расширения

образцов составляет от 12,4879 до $13,0633 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Образец с $x = 0,03$ показывает наибольшую интенсивность флуоресценции и низкую теплопроводность.

2.1.1 Метод CS

Метод CS (обычное спекание) отличается простой аппаратурой, низкой стоимостью и хорошей пригодностью для промышленного использования. Такие традиционные методы позволяют получать большие объемы материала при низких производственных затратах.

В работе [17] исследованы магнитные и магнитокалорические свойства высокоэнтропийных перовскитных оксидов $((R_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})\text{CrO}_3, R = \text{Pr, Nd, Sm})$, синтезированные методом твердофазного спекания. Все образцы имели однофазную орторомбическую структуру, проявляли слабые антиферромагнитные свойства и демонстрировали переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное при низких температурах. Максимальные изменения магнитной энтропии составили 12,8, 13,1 и 13,6 Дж·кг⁻¹·К⁻¹, при этом относительная охлаждающая способность достигала 153,05, 143,71 и 149,15 Дж·кг⁻¹ соответственно. Анализ диаграмм Аррота подтвердил наличие фазовых переходов второго рода и выявил особенности спинового упорядочения и магнитного обменного взаимодействия вблизи температур фазовых переходов.

У метода есть существенный недостаток: длительное спекание приводит к росту крупных зерен в материале, что снижает его прочность, вязкость и ухудшает свойства.

2.1.2 Метод SPS

Метод SPS – это одна из самых распространенных технологий уплотнения материалов. Её также называют искровым плазменным спеканием, спеканием на постоянном токе или спеканием с помощью электрического поля. В этом методе к порошку подается низкое напряжение и импульсный постоянный ток, который создает очень быстрое локальное нагревание. Благодаря этому сырой порошок почти мгновенно уплотняется в плотный объемный образец [18].

С помощью искрового плазменного спекания, была синтезирована алюминийсодержащая высокоэнтропийная $(\text{Ti,Ta,Nb,Zr,V,Al}_x)(\text{C,N})$ ($x = 0,1,2,3,4$ ат.%) карбонитридная керамика. Исследовалось влияние содержания Al на микроструктуру, механические свойства и стойкость к окислению. Исследованная керамика сохранила центрально-кубический решетку с измельченными зернами и равномерно распределенными зернами AlN. Наблюдалось увеличение твердости и трещиностойкости керамики за счет измельчения зерна. При увеличении содержания Al с концентрацией 0 % до 2% твердость по Виккерсу увеличилась с 22,96 ГПа до 24,16 ГПа соответственно. Аналогичным образом, при увеличении содержания концентрации Al до 3 % трещиностойкость увеличилась до 3,03 МПа·м², также улучшилось сопротивление высокотемпературному окислению [19].

Быстрое нагревание ускоряет уплотнение и при этом подавляет рост зерен, если энергия активации уплотнения выше, чем энергия активации роста зерен. В результате можно получить плотный материал с мелкой структурой, что улучшает его свойства.

2.1.3 Реакционное импульсное спекание (RFS)

Новый малозатратный метод спекания, при котором на образец подается внешний электрический ток на определенной стадии нагрева. Когда электрическое поле достигает нужного уровня, ток резко увеличивается, образец быстро нагревается, уплотняется и проявляет люминесцентные свойства. Температура, при которой ток начинает резко расти, называется критической, которая ниже, чем при обычном спекании.

Таким образом, главное преимущество RFS — очень высокая скорость реакции и низкое энергопотребление. Нагрев идет не от внешней печи, за счет тока внутри образца. Однако есть недостаток: из-за сложностей с управлением теплом структура материала может быть неравномерной.

2.1.4 Ультрабыстрое высокотемпературное спекание (UHS)

Суть технологии заключается в том, что графитовое волокно под действием электрического тока выделяет очень много тепла (тепло Джоуля). Это тепло быстро разогревает всю систему спекания до очень высоких температур – до 3000 °C.

Главные особенности данного метода заключаются в очень высокой температуре, очень быстром нагреве и охлаждении, а также в равномерном распределении температуры. Весь процесс может занимать всего около 10 секунд, что намного быстрее традиционных методов.

2.1.5 Микроволновое спекание

Метод, при котором материал нагревается микроволнами определенной длины волны. Микроволны взаимодействуют с внутренней структурой материала, из-за чего он начинает нагреваться изнутри. В электромагнитном поле материал теряет энергию и в результате нагревается до температуры спекания, что приводит к его уплотнению. Это отличается от традиционных методов, где материал нагревается снаружи за счёт конвекции, теплопроводности или излучения. В обычном нагреве тепло сначала поступает к поверхности, а затем медленно проникает внутрь, процесс занимает много времени, и получить мелкозернистую структуру трудно.

В работе [20] методом микроволнового спекания был синтезирован гетероструктурный катализатор с наночастицами ВЭО на нанол листах оксида графена. Материал продемонстрировал высокую каталитическую активность и долговечность при реакции выделения кислорода. Формирование кристаллической фазы с равномерным распределением элементов и прочным соединением с подложкой обеспечило эффективность катализатора, обусловленную саморегулируемой электронной структурой, высокой концентрацией кислородных вакансий и доступной электролиту активной поверхностью.

2.2 Метод жидкой фазы

Благодаря хорошей способности металлических катионов равномерно распределяться в жидкой фазе, методы жидкофазного синтеза позволяют получать высокочистые и высококачественные порошки высокоэнтропийных оксидов при относительно низких температурах. К жидкофазным методам относят широкий спектр технологий, включая:

- золь-гель метод (SG),
- самораспространяющийся растворный синтез / растворное горение (SC),
- распылительный пиролиз (SP),
- электроспиннинг (ES),
- гидротермальный синтез (HT),
- ко-преципитация (CP),
- ультразвуковой (сонохимический) метод (SB),
- пламенно-распылительный пиролиз (FSP),
- сольво- и гидротермальный синтез.
- Часто для улучшения свойств образцов используют не один метод, а комбинацию нескольких из перечисленных.

2.2.1 Золь-гель метод (SG)

Золь-гель метод основан на превращении жидкого коллоидного раствора (золя) в трехмерную сетчатую структуру (гель). Этот универсальный метод позволяет контролировать химический состав и структуру на наноуровне, что делает его эффективным для создания керамики, порошков и покрытий.

2.2.2 Самораспространяющийся растворный синтез / растворное горение (SC)

Самораспространяющийся метод горения (SC) стал одним из самых популярных способов получения оксидных порошков, который использует сильные тепловыделяющие реакции между металлами и неметаллами для синтеза нанокерамических материалов.

В работе [21] был получен (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O — это оксид с пятью элементами в равных долях, показывающий хорошие диэлектрические свойства и способности к встраиванию ионов. В данной работе было решено объединить преимущества методов золь-гель (SG) и горения (SC). Так появился новый метод — SGSC (рис. 8). Меняя параметры (температуру, время, атмосферу), можно точно контролировать форму, размер и кристаллическую структуру конечного материала. Однако у метода SGSC есть ограничение — нужно тщательно подбирать ионы металлов и комплексообразующие агенты, иначе нужные комплексы не образуются.

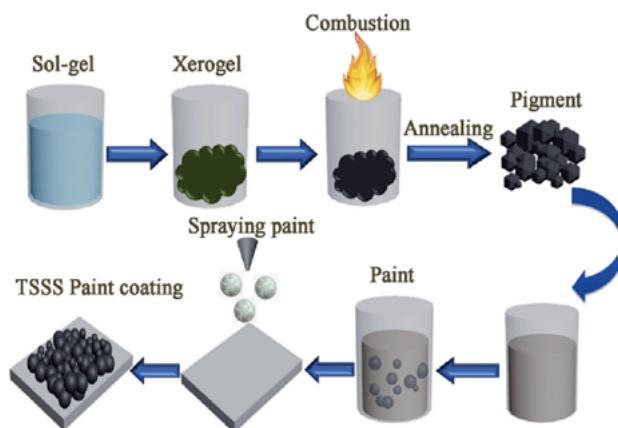


Fig. 13. Schematic diagram of SGSC preparation process [94].

Рисунок 4. Схематическое представление SGSC - метода [22].

2.2.3 Распылительный пиролиз (SP)

В зависимости от источника энергии разложения технология распылительного пиролиза подразделяется на пиролиз в пламени (Flame Spray Pyrolysis, FSP) и распылительный пиролиз с небулизацией (Nebulized Spray Pyrolysis, NSP). Распылительный пиролиз представляет собой непрерывную и высокопроизводительную технологию, не требующую сверхвысокого вакуума и позволяющую за счет быстрого охлаждения стабилизировать метастабильные фазы, а также эффективно контролировать размер, форму и химическую однородность частиц, что делает метод перспективным для промышленного применения. Пиролиз в пламени является широко используемым способом получения оксидных нанопорошков, при котором жидкие прекурсоры и кислород вводятся в зону пламени и быстро реагируют с образованием наночастиц простых, сложных и высокоэнтропийных оксидов.

2.2.4 Электроспиннинг (Electrospinning, ES)

Электроспиннинг — это особый метод, при котором из полимерного раствора получают очень тонкие волокна с помощью электрического поля. К игле с раствором и коллекторам подключают высокое напряжение. Электростатическая сила становится сильнее, чем поверхностное натяжение жидкости. Из-за этого капля на кончике иглы вытягивается: сначала она превращается в конус, а потом — в тонкую струю, струя вытягивается, становится тоньше и твердеет, превращаясь в волокно. Поэтому электроспиннинг подходит для получения волокнистых высокоэнтропийных оксидных керамик.

2.3 Метод газовой фазы

На данный момент методом газовой фазы получают в основном тонкие пленки ВЭОК. Газофазный метод подразумевает под собой метод, в котором исходные компоненты находятся в газовой или паровой форме и далее при определенных условиях (высокотемпературном плазменном разряде, термическом разложении, осаждении) формируются твердые частицы или пленки. Основные технологии — это пульс-лазерное осаждение (лазерное напыление) (PLD) и магнетронное напыление (реактивное магнетронное распыление) (MSD).

Лазерное напыление использует мощные лазеры, которые испаряют, плавят и ионизируют материал с поверхности мишени, создавая плазменное облако. Частицы из этого облака осаждаются на подложку и формируют тонкую плёнку. Такой способ подходит для получения как простых, так и сложных оксидов с ферроэлектрическими, ферромагнитными и диэлектрическими свойствами.

В методе реактивного магнетронного распыления используются химические реакции между частицами, которые выбиваются с поверхности мишени, и кислородом, который вводится для образования оксидных пленок.

В томском университете разрабатывают сплавы на основе карбидов и оксидов, которые могут применяться для защиты техники в авиации при высоких температурах (до 2000 °C). Материалы представляют

собой сплав из нескольких элементов, нанесенных методом магнетронного напыления. Были использованы оксиды гафния, циркония, церия, иттрия. Использование метода энтропийной стабилизации позволяет улучшить термические свойства керамики. В последующем этапе будут использованы карбиды гафния, циркония, церия, иттрия, так как карбиды обладают большей температурой плавления чем оксиды, но при этом легче окисляются [23].

Таблица 1. Достоинства и недостатки методов синтеза ВЭОК [24, 25, 26]

Метод синтеза	Достоинства	Недостатки	Пример	Применение
Твердофазный	-высокая химическая стабильность конечных материалов, -возможность получения крупногабаритных керамических образцов, -простота аппаратуры, -хорошая масштабируемость	-необходима высокая температура, -длительное время синтеза, -ограниченный контроль над размером частиц, возможны неоднородности, если смесь плохо перемешана.	$(\text{Zr}_{0.185}\text{Hf}_{0.185}\text{Ce}_{0.185}\text{Y}_{0.185}\text{Er}_{0.185}\text{Ti}_{0.075})\text{O}_{1.815-x}$ wt% YSZ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$	Материалы для Космических аппаратов В качестве катода в керамическом топливном элементе
Жидкофазный	-высокая гомогенность распределения катионов на стадии исходного раствора -возможность низкотемпературной подготовки исходной смеси -контроль морфологии и размера частиц, -высокая производительность и масштабируемость у аэрозольных методов -быстрая генерация пористого порошка	-органические добавки и связующие в некоторых методах требуют полного удаления -сложность поддержания постоянного химического состава при выпадении осадка -склонность к агломерации при последующей термообработке	$\text{Sr}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ $(\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2})_3\text{NbO}_7$	Материалы для поглощения волн Тепловые/экологические барьерные покрытия
Газофазный	-Высокая чистота и плотность пленок / покрытий -Газообразные прекурсоры могут «обтекать» поверхности, обеспечивая равномерное покрытие -Универсальность материалов и широкий диапазон применимости. -Хорошая адгезия покрытия к подложке и высокая надёжность -Возможность тонкого контроля свойств: стехиометрии, структуры, толщины, морфологии.	-Высокая температура процесса и ограничения на подложки. -Зависимость от свойств прекурсоров — летучих, часто токсичных и агрессивных газов. -Сложность контроля над многокомпонентными системами. -Не очень высокая скорость осаждения - низкая производительность. -Высокая стоимость оборудования и эксплуатационных расходов.	$(\text{Al Co Cr Fe Mn Ni})\text{O}$	Керамические конденсаторы

Применение

Высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) — это керамические материалы, в которых на одну катионную подрешетку вводят пять и более различных ионов в близких мольных долях, что обеспечивает высокую конфигурационную энтропию и образование единой термодинамически стабильной фазы. Их уникальные свойства — повышенная фазовая стабильность при высоких температурах, локальные искажения решётки, решетчатая дезординация и замедленная диффузия атомов — делают ВЭО привлекательными для различных приложений (таблица 2). Многообразие катионов позволяет «тонко настраивать» электро-

химические, каталитические, тепловые и механические характеристики, недостижимые в бинарных или трехкомпонентных оксидах [27].

ВЭОК демонстрируют значительный потенциал применения благодаря высокой термохимической и механической стабильности, устойчивости к коррозии и износу, а также возможности тонкой настройки свойств через состав. В энергетике и электрохимии их используют для электродов и мембран в аккумуляторах и суперконденсаторах, а также как перспективные термоэлектрические, диэлектрические материалы и материалы для тепловых и атмосферных барьеров в авиакосмической технике (рис. 9).



Рисунок 5. Практическое применение ВЭОК

Однако вместе с перспективами связаны и научно-технические проблемы, а именно: контролируемое получение однородных фаз в промышленных масштабах, понимание роли локальной химической неоднородности в рабочих механизмах (например, каталитических или ионных), трудность прогнозирования свойств: из-за большого количества элементов поведение материала сложно смоделировать, а также долгосрочная стабильность в рабочих условиях остаются предметом активных исследований. Эти вопросы требуют сочетания экспериментальной оптимизации синтеза, продвинутого структурного, химического анализа и вычислительного моделирования, квантово-химических расчетов и машинного обучения.

В работе [28] представлен алгоритм, который позволяет прогнозировать структурную и термодинамическую стабильности ВЭО с перовскитоподобной структурой. Для обеспечения стабильности используются специальные расчеты с заданным допуском и октаэдрическими факторами. Этот метод может быть расширен для прогнозирования стабильности различных высокоэнтропийных материалов. В данном исследовании, с помощью нового алгоритмического подхода, ставится цель восполнить пробел в данных по соединениям с высокой энтропией и минимизировать необходимость эмпирического отбора комбинаций металлов.

В силу своих свойств: пониженная теплопроводность, высокая фазовая стабильность, устойчивость к спеканию при длительном нагреве, устойчивость к коррозии и окислению ВЭОК чаще рассматривают в качестве термобарьерных, теплоизоляционных покрытий, защитные и износостойкие покрытия

В работе [29] был синтезирован высокоэнтропийный порошок цирконата $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом плазменного напыления из раствора-прекурсора без давления, который обладает высокой сферичностью и равномерным распределением состава. Данный материал предполагается использовать в качестве термобарьерных покрытий, используемые для защиты высокотемпературных компонентов газовых турбин и которые должны обладать низкой теплопроводностью, устойчивостью к спеканию и высокотемпературной стабильностью. Фазовые структуры, термические и механические свойства образцов исследовались с использованием различных методов. Результаты показали, что исследуемый материал имеет дефектную двухфазную структуру флюорита-пирохлора и обладает низкой теплопроводностью около $1,09 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 1400°C , скорость роста зерна $3,6 \times 10^{-4} \text{ мкм/ч}$, а также демонстрирует превосходными механическими свойствами, включая высокую твердость ($10,03 \pm 0,32 \text{ ГПа}$) и трещиностойкость ($1,04 \pm 0,17 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$).

Таблица 2. Виды, методы синтеза и применение ВЭОК

Образец	Кристаллическая структура	Методы синтеза	Применение	Ссылка
$(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 и Er_2O_3	Редкоземельный алюминат	Атмосферное плазменное напыление	Теплобарьерные покрытия	[30]
$Sr(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})O_3$	Перовскит	Мокрохимический метод	Материалы для поглощения волны	[31]
$(Zr_{0.185}Hf_{0.185}Ce_{0.185}Y_{0.185}Er_{0.185}Ti_{0.075})O_{1.815-x}$ wt% YSZ (x = 0, 2, 4, 6, 8)	Флюорит	Метод твердофазного синтеза	Материалы для космических аппаратов	[32]
$La(Co_{0.2}Al_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Cu_{0.2})O_3$	Перовскит	Капельно-кальцинационный метод	Активатор для очистки воды	[33]
$(Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2})O$	Каменная соль	Твердофазный механохимический синтез	В качестве катода в керамическом топливном элементе	[34]
$Ba_{0.2}Na_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2}Nb_{0.08}Ti_{0.9}O_3$ [($Bi_{0.5}Na_{0.5}$) $_{0.94}$ $Ba_{0.06}$] $_{0.98}$ $La_{0.02}TiO_3$	Перовскит	Метод цитратного горения	Материал для высокомоощных конденсаторов	[35]
$(Ba_{0.2}Bi_{0.2}K_{0.2}Ln_{0.2}Na_{0.2})TiO_3$	Перовскит		Диэлектрические накопители энергии	[36]
$(HfNbTaTiZr)O_x$	Флюорит	Импульсное лазерное осаждение	Широкий спектр применения	[37]
$(Bi_{0.2}Na_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ (BNBSCT)	Перовскит	Метод ленточного литья	Керамические конденсаторы	[38]
$(AlCoCrFeMnNi)O$	Каменная соль	Метод импульсного лазерного облучения	Керамические конденсаторы	[39]
$(Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Y_{0.2})NbO_7$	Пироклор	Золь-гель метод и технология высокотемпературного спекания	Тепловые/экологические барьерные покрытия	[40]
$(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_2O_3$	Биксбиит	Термобарическое прессование нанопорошков	Оптическое приложение	[41]
$(Lu_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})_2O_3$	Биксбиит	Вакуумное спекание	Оптическое приложение	[42]
$La_2[(TiZrSnHfGe)_{(1-2x)/5}(NbGa)_x]2O_7$ (x = 0.129, 0.143, 0.157, 0.171)	Пироклор	Метод твердофазного синтеза	Материал с диэлектрическими свойствами	[43]
$(R_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Tb_{0.2})CrO_3$, R = Pr, Nd and Sm	Перовскит	Метод твердофазного синтеза	Низкотемпературный магнитный охлаждающий материал	[17]
$(Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ce_{0.2}Mn_{0.2}M_{0.2})O_{2-\delta}$ (M = Mg/Ca)	Флюорит	Спекание при точном контроле температуры	Топливные элементы, катализаторы с дефицитом кислорода и катализаторы, основанные на окислительно-восстановительных, реакция	[44]

$(\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$	Шпинель	Метод твердофазного синтеза	обратимых магнитоактивных композитов, таких как магнитореологические эластомеры	[45]
$\text{ZrHfCeYEr}_{(1-x)/5}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5}$	Флюорит	Метод твердофазного синтеза	Материалы для космических аппаратов.	[46]

В работе [24] с помощью твердофазной реакции был синтезирован неизотропный высокоэнтропийный титанат $(\text{La}_{0.3}\text{K}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{TiO}_{3+\delta}$ – материала для теплозащитного покрытия. В результате проведенных работ исследуемый материал продемонстрировал высокий коэффициент теплового расширения, равный $12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а также выраженные теплоизоляционные свойства с низкой теплопроводностью $1,46 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 1200°C , значительную упругую анизотропию и более высокую стойкость к расширению микротрещин по сравнению с однокомпонентным аналогом, хорошие механические свойства с твердостью по Виккерсу $11,5 \text{ ГПа}$.

В работе [47] был синтезирован алюминат редкоземельного элемента $(\text{La}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{Ho}_{0.25})\text{AlO}_3$ методом энтропийно-управляемого дизайна, который перспективен для использования в теплозащитных покрытиях благодаря высокой термической стабильности и низкой теплопроводности. Были проведены работы по исследованию фазового состава, механических и термических свойств, результаты которых показывают, что материал обладает повышенной пластичностью с модулем сдвига $114,63 \text{ ГПа}$ и пониженной теплопроводностью $4,11 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при комнатной температуре и коэффициент теплового расширения $10,10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ от 25°C до 1300°C .

Заключение

Высокоэнтропийные оксидные керамики сформировались как самостоятельный и быстро развивающийся вид материалов, который благодаря сочетанию многокомпонентного химического состава вызывает большой интерес. Проведенный анализ литературы показывает, что принцип высокой конфигурационной энтропии позволяет расширить традиционные границы проектирования оксидных керамик, обеспечивая достижение фазовой стабильности, термической устойчивости и функциональной настраиваемости, что недоступно для двойных и тройных систем.

Современные исследования подтверждают перспективность ВЭОК в широком спектре применений — от конструкционных и термобарьерных материалов до функциональных, каталитических и энергетических систем. При этом особый интерес представляют направления, связанные с эксплуатацией материалов в экстремальных условиях — при высоких температурах, в агрессивных средах, под действием тепловых ударов и радиационного облучения. Так, высокоэнтропийные флюоритные и пироксеновые оксиды на основе систем $(\text{La-Nd-Sm-Gd-Dy})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ демонстрируют повышенную фазовую стабильность и пониженную теплопроводность, что делает их перспективными для применения в качестве термобарьерных покрытий в газотурбинных установках [6,48]. Кроме того, высокоэнтропийные оксиды с регулируемой концентрацией кислородных вакансий проявляют устойчивость к окислительно-восстановительным циклам и могут использоваться в электрохимических устройствах, работающих при повышенных температурах, включая твердооксидные топливные элементы и кислородные мембраны [49].

За счёт варьирования элементного состава и концентрации компонентов появляется возможность управления структурными и электрохимическими свойствами, что является одновременно и преимуществом, и задачей, требующей дальнейшего изучения. Также следует отметить, что большинство продемонстрированных преимуществ ВЭОК в настоящее время подтверждено преимущественно в лабораторных условиях, тогда как вопросы масштабируемости, воспроизводимости и долгосрочной стабильности свойств остаются предметом активных исследований. В этой связи дальнейшее развитие исследований в области высокоэнтропийных оксидных керамик предполагает детальное рассмотрение вопросов мас-

штабирования методов синтеза, воспроизводимости фазового состава и технологической реализуемости данных материалов, что является важным этапом на пути их перехода от фундаментальных исследований к практическому применению.

В перспективе дальнейший прогресс в области ВЭОК будет во многом определяться развитием теоретических моделей, высокопроизводительных методов синтеза и характеристики, а также интеграцией вычислительного материаловедения и машинного обучения для рационального подбора составов. Систематические исследования долговременной стабильности и поведения ВЭОК в реальных условиях эксплуатации являются необходимым шагом на пути перехода от фундаментальных исследований к инженерным и промышленным применениям.

Благодарности

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (No. BR28713281)

Вклад авторов

Жуматаева И.З. выполнила все этапы подготовки статьи, включая поиск и анализ литературы, интерпретацию данных, написание и редактирование рукописи.

Заявление об использовании генеративного ИИ и технологий, использующих ИИ, в процессе подготовки рукописи

В процессе подготовки данной работы автор(ы) использовали Chat GPT для создания изображений. После использования этого инструмента/сервиса автор(ы) проверил(и) и отредактировали содержание по мере необходимости и несут полную ответственность за содержание опубликованной статьи.

Список литературы

1. Взято с электронного ресурса, который доступен по адресу: <https://www.webofscience.com/> (дата обращения: 11.05.2026 г.)
2. Du G. et al., *Research progress on high entropy oxide ceramics: Principles, preparation, and properties*, Journal of Materials Research and Technology №25, p.265-288 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.01.015>
3. Albedwawi S. H. et al., *High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review*, Materials & Design №202, p.109534(2021). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109534>
4. Ma Y. et al., *Physicochemical Properties of High-entropy Oxides*, The Chemical Record №23 p. e202200195 (2023). https://doi.org/10.1002/tcr.202200195?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
5. Li Y. et al., *Recent Advances in High-entropy ceramics: Design Principles, Structural Characteristics, and Emerging Properties*, Extreme Materials №2, p. 42-72(2025). <https://doi.org/10.1016/j.exm.2025.05.002>
6. Rost C. M. et al., *Entropy-stabilized oxides*, Nature communications №6, p.8485(2015).https://doi.org/10.1038/ncomms9485?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
7. Zhang J. et al., *Long-range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide*, Chemistry of Materials №31, p. 3705-3711(2019).<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00624>
8. Oses C., Toher C., Curtarolo S., *High-entropy ceramics*, Nature Reviews Materials №5, p. 295-309(2020). https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
9. Wen Z. et al., *Preparation and characterization of high-entropy fluorite oxides (Ce0.16Zr0.16La0.16Sm0.16Nd0.16Y0.16) O2-δ with high mechanical properties*, Materials Today Communications №41, p. 110638(2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110638>
10. Dawa T., Sajjadi B., *Exploring the potential of perovskite structures for chemical looping technology: A state-of-the-art review*, Fuel Processing Technology №253, p.108022(2024). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.108022>
11. He F. et al., *Conformal high-entropy oxide coatings enable fast and durable surface oxygen reactions*, Joule

№9, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2025.101957>

12. Mao A. et al., *Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi) 3O4 high-entropy oxide nanocrystalline powder*, Journal of Molecular Structure №1194, p. 11-18(019). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.073>

13. Teng Z., Tan Y., Zhang H., *High-entropy pyrochlore A2B2O7 with both heavy and light rare-earth elements at the A site*, Materials №15, p.129(2021). <https://doi.org/10.3390/ma15010129>

14. Teng Z. et al., *Preparation and phase evolution of high-entropy oxides A2B2O7 with multiple elements at A and B sites*, Journal of the European Ceramic Society №41, p. 3614-3520(2021). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.013>

15. Weber D. A. et al., *Physical properties and lattice dynamics of bixbyite-type V2O3*, Journal of Materials Research №32, p.2397-2404(2017). https://doi.org/10.1557/jmr.2017.144?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle

16. Xiao Y. et al., *High-entropy (YxEr1-x) 2 (Ti0. 2Zr0. 2Hf0. 2Ge0. 2Sn0. 2) 2O7 oxide: A promising thermal barrier coating material with potential fluorescent Nondestructive Function*, Materials Science and Engineering: B №316, P.118145(2025). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118145>

17. Zheng Z. et al., *Magnetic properties and magnetocaloric effect of chromium-based high-entropy perovskite oxides*, Journal of Alloys and Compounds №1010, p. 177632(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163418>

18. Ran B. et al., *High-entropy oxides for rechargeable batteries*, Advanced Science №11, p. 2401034(2024). https://doi.org/10.1002/advs.202401034?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle

19. Zhou Y. Y. et al., *Fabrication, mechanical properties, and oxidation resistance of the novel Al-doped high-entropy carbonitride ceramic (Ti, Ta, Nb, Zr, V)(C, N)*, Ceramics International (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.10.041>

20. Asim M. et al., *Microwave synthesis of rock-salt type high entropy oxides immobilized on graphene oxide nanosheets as an efficient catalyst for oxygen evolution reaction*, Journal of Environmental Chemical Engineering, p.118758(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118758>

21. Sushil J. et al., *High entropy phase evolution and fine structure of five component oxide (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O by citrate gel method*, Materials Chemistry and Physics №259, p. 124014(2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124014>

22. Ma P. et al., *Spectrally selective Cu 1.5 Mn 1.5 O 4 spinel ceramic pigments for solar thermal applications*, RSC Advances №6, p. 32947-32955(2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA03300H>

23. Ученые ТПУ разрабатывают высокоэнтропийные керамические покрытия для авиации. Взято с электронного ресурса, который доступен по адресу <https://news.tpu.ru/news/ucenye-tpu-razrabatyvaut-vysokoentropijnye-keramiceskie-pokrytia-dla-aviacii/> (дата обращения: 11.05.2026 г.)

24. Wang W. et al., *High-entropy oxide ceramics as structural and barrier-coating materials*, Review of Materials Research, p. 100067(2025). <https://doi.org/10.1016/j.revmat.2025.100067>

25. Jiao Y. et al., *Overview of high-entropy oxide ceramics*, Materials Today №77, p. 92-117(2024). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2024.06.005>

26. Anandkumar M., Trofimov E., *Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives*, Journal of Alloys and Compounds №960, p. 170690(2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170690>

27. Sarkar A. et al., *High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties*, Advanced materials №31 p. 1806236(2019). <https://doi.org/10.1039/D3CS00557G>

28. Shishkin R., Shishkin A., *Computational screening of structurally and thermodynamically stable high-entropy oxides with a perovskite structure*, Journal of the American Ceramic Society №108, P. e20522(2-25). <https://doi.org/10.1111/jace.20522>

29. Li Z. et al., *High-entropy (La0. 2Nd0. 2Y0. 2Yb0. 2Lu0. 2) 2Zr2O7 ceramic: A novel dual-phase high-entropy ceramic*, Journal of the European Ceramic Society №45, p. 117361(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117361>

30. Wang K. et al., *Air plasma-sprayed high-entropy (Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}) 3Al₅O₁₂ coating with high thermal protection performance*, Journal of Advanced Ceramics №11, p. 1571-1582(2022). <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0630-2>
31. Li M. et al., *Sr (Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}) O₃: a novel high-entropy perovskite oxide with enhanced electromagnetic wave absorption properties*, Journal of Materiomics №10, p. 1176-1185(2024). <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2023.11.019>
32. Hao R. et al., *YSZ fiber-reinforced high-entropy fluorite oxide ceramic composites with improved mechanical properties and thermal shock resistance*, Ceramics International, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.430>
33. Han B. et al., *High-entropy perovskite oxide washcoated porous alumina ceramic as a superb catalyst for activating peroxymonosulfate to eliminate refractory organic pollutants*, Chemical Engineering Journal №455, p. 140828(2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140828>
34. Khalid M. et al., *Designing high-entropy oxide cathodes for improved oxygen reduction reaction in ceramic fuel cells*, Journal of Power Sources №656, p. 238024(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238024>
35. Xu Z., Chen Y., Cheng N., *High energy storage properties in high-entropy ceramics with sandwich structure*, Ceramics International, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.260>
36. He Q. et al., *Synthesis and electrical properties of (Ba_{0.2}Bi_{0.2}K_{0.2}Ln_{0.2}Na_{0.2}) TiO₃ high-entropy perovskite oxides*, Ceramics International, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.029>
37. Purnomo M. J. et al., *High entropy oxide thin films of (HfNbTaTiZr) O_x by pulsed laser deposition*, Surface and Coatings Technology №505, p. 132129(2025). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132129>
38. Li H. et al., *Excellent energy storage performance of La₂O₃-modified high-entropy ceramics under moderate electric fields*, Journal of the European Ceramic Society, p. 117785(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117785>
39. Chiu I. C. et al., *Advanced high entropy oxides for seawater splitting*, Sustainable Materials and Technologies, p. e01515(2025). <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01515>
40. Chen X. et al., *Thermophysical and Mechanical performances of (Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Y_{0.2}) 3TaO₇ and (Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Y_{0.2}) 3Ta_{0.5}Nb_{0.5}O₇ High-Entropy Compounds*, Journal of Alloys and Compounds, p. 183097(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.183097>
41. Kiryakov A. N. et al., *High-entropy oxide optical nanoceramics prepared by thermobaric synthesis*, Journal of the European Ceramic Society №45, p. 117316(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117316>
42. Liu H. L. et al., *Fabrication and luminescent properties of highly transparent novel high-entropy (Lu_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}) 2O₃ ceramic*, Journal of Materials Science & Technology №223, p. 123-130(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.10.033>
43. Zhou Z. X. et al., *Tuning the oxygen vacancy concentration in n-type TiO₂ group oxides through Nb⁵⁺/Ga³⁺ for high-dielectric La₂(TiZrSnHfGe) 2O₇ high-entropy oxides*, Rare Metals №44, p. 4936-4946(2025). https://doi.org/10.1007/s12598-025-03356-1?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
44. Fang S. et al., *Synthesis of High-Entropy Fluorite Oxides (Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ce_{0.2}Mn_{0.2}Mo_{0.2}) O_{2-δ} (M= Mg/Ca) with Multivalent Cations via Solution Combustion Method*, Ceramics International, (2025) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.09.282>
45. Sabadková T. et al., *Preparation and Characterization of Magnetic HEO with the Composition (Al 0.2 Co 0.2 Cr 0.2 Ni 0.2 Fe 0.2 X 0.2) 3 O 4; X= Mg, Zn*, 2025 15th International Conference on Measurement, p.159-162(2025). <https://doi.org/10.23919/MEASUREMENT66999.2025.11078712>
46. Ren B. et al., *Ti⁴⁺ doped high-entropy fluorite oxide ceramics ((ZrHfCeYEr)(1-x)/5Tix) O_{2-δ}: Thermal, mechanical and cyclic thermal shock resistance properties studies*, Journal of the European Ceramic Society №44, p. 116733(2024). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116733>
47. Liu B. et al., *(La_{0.25}Sm_{0.25}Gd_{0.25}Ho_{0.25}) AlO₃: High-entropy perovskite with harmonizing mechanical–thermal properties for TBCs*, Journal of the American Ceramic Society №108, p. e70112(2025). https://doi.org/10.1111/jace.70112?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
48. Sarkar A. et al., *High entropy oxides for reversible energy storage*, Nature communications №.9, p. 3400(2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05774-5>

49. Djenadic R. et al., *Multicomponent equiatomic rare earth oxides*, Materials Research Letters №5, p. 102-109(2017). <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1220433>

Жуматаева И.З.*

*Қатты дене физикасы зертханасы, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы
жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
(E-mail: inesh.zhumatayeva@gmail.com)*

**Жоғары энтропиялы оксидті керамикалар:
құрылымы, синтез әдістері және қолданылу салалары**

Аңдатпа. Жоғары энтропиялы материалдар бес немесе одан да көп компоненттерді араластыру арқылы алынатын көпэлементті материалдардың жаңа класы болып табылады. Айқын жоғары энтропиялық әсерлердің арқасында бұл материалдар бірегей физика-химиялық қасиеттерге ие. Соңғы жылдары жоғары энтропиялы материалдарға деген қызығушылықтың тұрақты өсуі байқалады, бұл жоғары энтропиялы қорытпаларға, керамикаларға және оксидтерге арналған ғылыми жарияланымдар санының артуымен дәлелденеді.

Бұл шолу мақаласында жоғары энтропиялы оксидті керамикалар туралы заманауи түсініктер жүйеленген, кристалдық құрылымдардың негізгі типтері — тас тұзы, флюорит, перовскит, пироклор, шпинель және т.б. — қарастырылған, сондай-ақ жоғары энтропиялы оксидті керамикаларды синтездеу принциптері мен оларды қолдану тәсілдері талданған. Жоғары конфигурациялық энтропияның бірфазалы күйлерді тұрақтандырудағы рөлі, химиялық күрделіліктің кристалдық тордың бұрмалануына, диффузиялық процестерге және «коктейль эффектiсi» деп аталатын құбылыстың қалыптасуына әсері көрсетілген.

Жұмыста жоғары энтропиялы оксидті керамикаларды синтездеудің негізгі әдістері — қатты фазалы, сұйық фазалы және газ фазалы әдістер — және олардың материалдардың фазалық құрамына, микроқұрылымына және қасиеттеріне әсері сипатталған. Шолу жоғары энтропиялы оксидтердің (ЖЭО) механикалық, термодинамикалық, каталитикалық және электр энергетикалық сипаттамаларына арналған заманауи зерттеулерді, сондай-ақ олардың конструкциялық материалдар мен жабындардағы қолданылуын қамтиды. Жоғары энтропиялы оксидті керамикалардың перспективалы қолданылу салалары ретінде жылуға төзімді қорғаныш жабындары, каталитикалық жүйелер, электр және ион өткізгіш материалдар, сондай-ақ экстремалды жағдайларда пайдалану мүмкіндіктері қарастырылған.

Жүргізілген талдау жоғары энтропиялы оксидтердің құрылымы, синтез әдістері мен қасиеттері арасындағы өзара байланыстарды анықтауға мүмкіндік береді, бұл берілген сипаттамалары бар жаңа материалдарды әзірлеуге негіз қалайды.

Түйін сөздер: жоғары энтропиялы оксидті керамикалар, конфигурациялық энтропия, синтез әдістері, кристалдық құрылым, функционалдық қасиеттер, жылу төзімді қорғаныш жабындары.

I.Z. Zhumatayeva*

*Laboratory of Solid State Physics, Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic
of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan
(E-mail: inesh.zhumatayeva@gmail.com)*

High-Entropy Oxide Ceramics: Structure, Synthesis Methods, and Applications

Abstract. High-entropy materials represent a new class of multicomponent materials formed by mixing five or more elements. Owing to pronounced high-entropy effects, these materials exhibit unique physicochemical properties. In recent years, there has been a steady increase in interest in high-entropy materials, as evidenced by the growing number of scientific publications devoted to high-entropy alloys, ceramics, and oxides.

This review systematizes current knowledge on high-entropy oxide ceramics, presents data aimed at understanding the main types of crystal structures—rock salt, fluorite, perovskite, pyrochlore, spinel, and others—and discusses the principles of synthesis and application of high-entropy oxide ceramics. The role of high configurational entropy in stabilizing single-phase states, as well as the influence of chemical complexity on lattice distortion, diffusion processes, and the formation of the so-called “cocktail effect,” is demonstrated.

The paper outlines the main synthesis methods for high-entropy oxide ceramics, including solid-state, liquid-phase, and gas-phase techniques, and analyzes their effects on phase composition, microstructure, and material properties. The review covers recent studies on the mechanical, thermodynamic, catalytic, and electrochemical characteristics of high-entropy oxides (HEOs), as well as their applications in structural materials and coatings. Promising application areas of high-entropy oxide ceramics are discussed, including thermal barrier coatings, catalytic systems, electrical and ionic conductors, and materials designed for operation under extreme conditions.

The performed analysis reveals correlations between structure, synthesis methods, and properties of high-entropy oxides, providing a foundation for the development of new materials with tailored characteristics.

Keywords: high-entropy oxide ceramics, configurational entropy, synthesis methods, crystal structure, functional properties, thermal barrier coatings

References

1. Taken from an electronic resource, available at: <https://www.webofscience.com/> (accessed 11.05.2026)
2. Du G. et al., *Research progress on high entropy oxide ceramics: Principles, preparation, and properties*, Journal of Materials Research and Technology №25, p.265-288 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.01.015>
3. Albedwawi S. H. et al., *High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review*, Materials & Design №202, p.109534(2021). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109534>
4. Ma Y. et al., *Physicochemical Properties of High-entropy Oxides*, The Chemical Record №23 p. e202200195 (2023). https://doi.org/10.1002/tcr.202200195?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
5. Li Y. et al., *Recent Advances in High-entropy ceramics: Design Principles, Structural Characteristics, and Emerging Properties*, Extreme Materials №2, p. 42-72(2025). <https://doi.org/10.1016/j.exm.2025.05.002>
6. Rost C. M. et al., *Entropy-stabilized oxides*, Nature communications №6, p.8485(2015).https://doi.org/10.1038/ncomms9485?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
7. Zhang J. et al., *Long-range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide*, Chemistry of Materials №31, p. 3705-3711(2019).<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00624>
8. Oses C., Toher C., Curtarolo S., *High-entropy ceramics*, Nature Reviews Materials №5, p. 295-309(2020). https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
9. Wen Z. et al., *Preparation and characterization of high-entropy fluorite oxides (Ce_{0.16}Zr_{0.16}La_{0.16}Sm_{0.16}Nd_{0.16}Y_{0.16}) O_{2-δ} with high mechanical properties*, Materials Today Communications №41, p. 110638(2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110638>
10. Dawa T., Sajjadi B., *Exploring the potential of perovskite structures for chemical looping technology: A state-of-the-art review*, Fuel Processing Technology №253, p.108022(2024). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.108022>
11. He F. et al., *Conformal high-entropy oxide coatings enable fast and durable surface oxygen reactions*, Joule №9, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2025.101957>
12. Mao A. et al., *Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder*, Journal of Molecular Structure №1194, p. 11-18(019). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.073>

13. Teng Z., Tan Y., Zhang H., *High-entropy pyrochlore A₂B₂O₇ with both heavy and light rare-earth elements at the A site*, Materials №15, p.129(2021). <https://doi.org/10.3390/ma15010129>
14. Teng Z. et al., *Preparation and phase evolution of high-entropy oxides A₂B₂O₇ with multiple elements at A and B sites*, Journal of the European Ceramic Society №41, p. 3614-3520(2021). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.013>
15. Weber D. A. et al., *Physical properties and lattice dynamics of bixbyite-type V₂O₃*, Journal of Materials Research №32, p.2397-2404(2017). https://doi.org/10.1557/jmr.2017.144?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
16. Xiao Y. et al., *High-entropy (YxEr1-x) 2 (Ti0. 2Zr0. 2Hf0. 2Ge0. 2Sn0. 2) 2O7 oxide: A promising thermal barrier coating material with potential fluorescent Nondestructive Function*, Materials Science and Engineering: B №316, P.118145(2025). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118145>
17. Zheng Z. et al., *Magnetic properties and magnetocaloric effect of chromium-based high-entropy perovskite oxides*, Journal of Alloys and Compounds №1010, p. 177632(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163418>
18. Ran B. et al., *High-entropy oxides for rechargeable batteries*, Advanced Science №11, p. 2401034(2024). https://doi.org/10.1002/advs.202401034?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
19. Zhou Y. Y. et al., *Fabrication, mechanical properties, and oxidation resistance of the novel Al-doped high-entropy carbonitride ceramic (Ti, Ta, Nb, Zr, V)(C, N)*, Ceramics International (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.10.041>
20. Asim M. et al., *Microwave synthesis of rock-salt type high entropy oxides immobilized on graphene oxide nanosheets as an efficient catalyst for oxygen evolution reaction*, Journal of Environmental Chemical Engineering, p.118758(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118758>
21. Sushil J. et al., *High entropy phase evolution and fine structure of five component oxide (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O by citrate gel method*, Materials Chemistry and Physics №259, p. 124014(2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124014>
22. Ma P. et al., *Spectrally selective Cu 1.5 Mn 1.5 O 4 spinel ceramic pigments for solar thermal applications*, RSC Advances №6, p. 32947-32955(2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA03300H>
23. *Uchenye TPU razrabatyvayut vysokoentropijnye keramicheskie pokrytiya dlya aviatsii [TPU scientists are developing high-entropy ceramic coatings for aviation]*. Taken from an electronic resource, available at:<https://news.tpu.ru/news/uchenye-tpu-razrabatyvayut-vysokoentropijnye-keramicheskie-pokrytia-dla-aviatsii/> (accessed 11.05.206)
24. Wang W. et al., *High-entropy oxide ceramics as structural and barrier-coating materials*, Review of Materials Research, p. 100067(2025). <https://doi.org/10.1016/j.revmat.2025.100067>
25. Jiao Y. et al., *Overview of high-entropy oxide ceramics*, Materials Today №77, p. 92-117(2024). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2024.06.005>
26. Anandkumar M., Trofimov E., *Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives*, Journal of Alloys and Compounds №960, p. 170690(2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170690>
27. Sarkar A. et al., *High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties*, Advanced materials №31 p. 1806236(2019). <https://doi.org/10.1039/D3CS00557G>
28. Shishkin R., Shishkin A., *Computational screening of structurally and thermodynamically stable high-entropy oxides with a perovskite structure*, Journal of the American Ceramic Society №108, P. e20522(2-25). <https://doi.org/10.1111/jace.20522>
29. Li Z. et al., *High-entropy (La0. 2Nd0. 2Y0. 2Yb0. 2Lu0. 2) 2Zr2O7 ceramic: A novel dual-phase high-entropy ceramic*, Journal of the European Ceramic Society №45, p. 117361(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117361>
30. Wang K. et al., *Air plasma-sprayed high-entropy (Y0. 2Yb0. 2Lu0. 2Eu0. 2Er0. 2) 3Al5O12 coating with high thermal protection performance*, Journal of Advanced Ceramics №11, p. 1571-1582(2022). <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0630-2>

31. Li M. et al., *Sr (Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}) O₃: a novel high-entropy perovskite oxide with enhanced electromagnetic wave absorption properties*, Journal of Materiomics №10, p. 1176-1185(2024). <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2023.11.019>
32. Hao R. et al., *YSZ fiber-reinforced high-entropy fluorite oxide ceramic composites with improved mechanical properties and thermal shock resistance*, Ceramics International, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.430>
33. Han B. et al., *High-entropy perovskite oxide washcoated porous alumina ceramic as a superb catalyst for activating peroxymonosulfate to eliminate refractory organic pollutants*, Chemical Engineering Journal №455, p. 140828(2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140828>
34. Khalid M. et al., *Designing high-entropy oxide cathodes for improved oxygen reduction reaction in ceramic fuel cells*, Journal of Power Sources №656, p. 238024(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238024>
35. Xu Z., Chen Y., Cheng N., *High energy storage properties in high-entropy ceramics with sandwich structure*, Ceramics International, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.260>
36. He Q. et al., *Synthesis and electrical properties of (Ba_{0.2}Bi_{0.2}K_{0.2}Ln_{0.2}Na_{0.2}) TiO₃ high-entropy perovskite oxides*, Ceramics International, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.029>
37. Purnomo M. J. et al., *High entropy oxide thin films of (HfNbTaTiZr) O_x by pulsed laser deposition*, Surface and Coatings Technology №505, p. 132129(2025). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132129>
38. Li H. et al., *Excellent energy storage performance of La₂O₃-modified high-entropy ceramics under moderate electric fields*, Journal of the European Ceramic Society, p. 117785(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117785>
39. Chiu I. C. et al., *Advanced high entropy oxides for seawater splitting*, Sustainable Materials and Technologies, p. e01515(2025). <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01515>
40. Chen X. et al., *Thermophysical and Mechanical performances of (Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Y_{0.2}) 3TaO₇ and (Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Y_{0.2}) 3Ta_{0.5}Nb_{0.5}O₇ High-Entropy Compounds*, Journal of Alloys and Compounds, p. 183097(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.183097>
41. Kiryakov A. N. et al., *High-entropy oxide optical nanoceramics prepared by thermobaric synthesis*, Journal of the European Ceramic Society №45, p. 117316(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117316>
42. Liu H. L. et al., *Fabrication and luminescent properties of highly transparent novel high-entropy (Lu_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}) 2O₃ ceramic*, Journal of Materials Science & Technology №223, p. 123-130(2025). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.10.033>
43. Zhou Z. X. et al., *Tuning the oxygen vacancy concentration in n-type TiO₂ group oxides through Nb⁵⁺/Ga³⁺ for high-dielectric La₂(TiZrSnHfGe) 2O₇ high-entropy oxides*, Rare Metals №44, p. 4936-4946(2025). https://doi.org/10.1007/s12598-025-03356-1?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
44. Fang S. et al., *Synthesis of High-Entropy Fluorite Oxides (Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ce_{0.2}Mn_{0.2}Mo_{0.2}) O_{2-δ} (M = Mg/Ca) with Multivalent Cations via Solution Combustion Method*, Ceramics International, (2025) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.09.282>
45. Sabadková T. et al., *Preparation and Characterization of Magnetic HEO with the Composition (Al_{0.2}Co_{0.2}Cr_{0.2}Ni_{0.2}Fe_{0.2}X_{0.2})₃O₄; X= Mg, Zn*, 2025 15th International Conference on Measurement, p.159-162(2025). <https://doi.org/10.23919/MEASUREMENT66999.2025.11078712>
46. Ren B. et al., *Ti⁴⁺ doped high-entropy fluorite oxide ceramics ((ZrHfCeYEr)(1-x)/5Ti_x) O_{2-δ}: Thermal, mechanical and cyclic thermal shock resistance properties studies*, Journal of the European Ceramic Society №44, p. 116733(2024). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116733>
47. Liu B. et al., *(La_{0.25}Sm_{0.25}Gd_{0.25}Ho_{0.25}) AlO₃: High-entropy perovskite with harmonizing mechanical-thermal properties for TBCs*, Journal of the American Ceramic Society №108, p. e70112(2025). https://doi.org/10.1111/jace.70112?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
48. Sarkar A. et al., *High entropy oxides for reversible energy storage*, Nature communications №9, p. 3400(2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05774-5>
49. Djenadic R. et al., *Multicomponent equiatomic rare earth oxides*, Materials Research Letters №5, p. 102-109(2017). <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1220433>

Сведения об авторах:

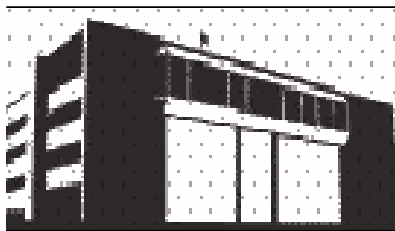
Жуматаева И.З. – автор для корреспонденции, PhD, инженер Лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала Института ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, Алматы, Казахстан,

Жуматаева И.З – хат-хабар авторы, PhD, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институтының Астана филиалы Қатты дене физикасы зертханасының инженері, Алматы, Қазақстан

Zhumatayeva I.Z. – the corresponding author, PhD, Engineer, Laboratory of Solid State Physics, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



МРНТИ 29.19.21
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-70-82>

Исследование влияния облучения тяжелыми ионами криптона на структурно-фазовое состояние и механические свойства высокоэнтропийных диборидов

Ә.Д. Сапар^{*1,2} , И.А. Иванов¹ , А.С. Сейтбаев¹ ,
Б.С. Аманжулов¹ , Ә.М. Темір¹ 

¹ Институт ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, Алматы, Казахстан

² Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан

E-mail: *sapar_ad_1@enu.kz, i.ivanov@inp.kz, a.seitbek@inp.kz, b.amanzhulov@inp.kz, a.temir@inp.kz

Аннотация. Поскольку для ядерной и аэрокосмической техники требуется создание радиационно-стойких материалов, актуальным является исследование радиационной стойкости высокоэнтропийных боридов (ВЭБ). Они сочетают преимущества диборидов одного металла, такие как высокая температура плавления, твердость и химическая инертность, но обладают более высокой радиационной стойкостью. В данной работе проведен краткий обзор особенностей ВЭБ и методов их синтеза. Исследовано влияние облучения тяжелыми ионами криптона на структурно-фазовое состояние и механические свойства ВЭБ (TiHfZrNbTa)₂B₂, синтезированного методом искрового плазменного спекания. Расчёты методом SRIM показали, что при флюенсе $\sim 10^{15}$ см⁻² уровень повреждений достигает ~ 2.3 смещений на атом (dpa) при глубине до 12 мкм.

С помощью РЭМ-ЭДС проанализирована морфология поверхности ВЭБ и бинарных диборидов NbB₂ и TiB₂ показано, что облучение не приводит к значительным изменениям морфологии поверхности, но в TiB₂ образуются трещины.

С использованием методов рентгеновской дифракции показано, что параметры решетки всех боридов увеличиваются, где наибольшее изменение по параметру решетки *a* обнаружены у ВЭБ (0,54%), а по параметру *c* у NbB₂ (0,61%). Подобная анизотропная деформация решетки, вероятно, свидетельствует о накоплении радиационно-индуцированных дефектов вдоль одной из осей решетки.

Исследование микротвердости методом Виккерса показало, что облучение ионами криптона приводит к радиационному упрочнению высокоэнтропийного диборида (TiHfZrNbTa)₂B₂, тогда как для TiB₂ наблюдается снижение микротвер-

Поступила 21.05.2026. После доработки 1.06.2026. Принята к печати 11.06.2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

дости. В случае NbB_2 существенных изменений механических свойств в пределах погрешности измерений не выявлено.

Полученные результаты свидетельствуют о сохранении структурно-фазового состояния и механических свойств ВЭБ в исследованных условиях облучения.

Ключевые слова: высокоэнтропийный борид (ВЭБ), DC-60, метод искрового плазменного спекания (SPS), радиационная стойкость, радиационное упрочнение, керамики.

Введение

Развитие ядерной энергетики нового поколения, включая реакторы деления IV поколения (Gen-IV) и перспективные термоядерные установки, требует создания конструкционных материалов, способных сохранять структурную целостность в экстремальных условиях эксплуатации. К таким условиям относятся высокие рабочие температуры (около 1000 °C в нормальном режиме и до 1500 °C в аварийных ситуациях), а также интенсивные радиационные поля с уровнем повреждений до 50–200 смещений на атом (dpa) [1-3]. В этих условиях традиционные металлические сплавы и стали демонстрируют ограниченную стойкость вследствие радиационного охрупчивания и набухания, что обуславливает необходимость поиска альтернативных материалов. В качестве перспективных кандидатов рассматриваются ультравысокотемпературные керамики (УНТС), в частности дибориды тугоплавких металлов.

Бориды переходных металлов (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 и др.) обладают уникальным сочетанием свойств, включая высокие температуры плавления (>3000 °C), высокую твердость, хорошую теплопроводность и химическую инертность [4, 5]. Благодаря высокому сечению захвата тепловых нейтронов изотопом ^{10}B данные материалы широко применяются в качестве нейтронопоглощающих элементов, включая регулирующие стержни и защитные экраны [6]. Однако их эксплуатационные возможности ограничены хрупкостью и склонностью к растрескиванию, вызванному накоплением радиационных дефектов и образованием газовых продуктов (гелий) в результате ядерных реакций [7, 8].

Перспективным направлением повышения радиационной стойкости и механической стабильности керамических материалов является применение концепции высокоэнтропийных систем, основанной на формировании многокомпонентных твердых растворов из пяти и более металлов в близких к эквимольным соотношениям в сочетании с углеродом/бором/азотом/кислородом [3, 9]. Высокоэнтропийные дибориды (ВЭБ), впервые синтезированные в 2016 году, кристаллизуются в гексагональной структуре типа AlB_2 (рисунок 1), представляющей собой чередование жестких двумерных борных слоев и металлической подрешетки [10]. Высокая конфигурационная энтропия способствует снижению свободной энергии Гиббса и обеспечивает термодинамическую стабильность фаз при высоких температурах и давлениях.

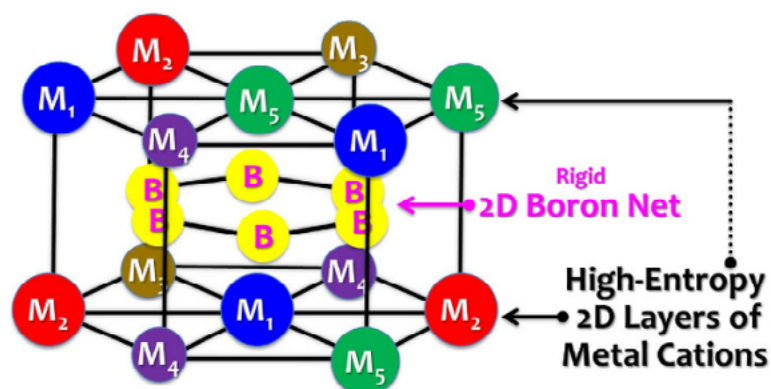


Рисунок 1. Кристаллическая структура высокоэнтропийного диборида типа AlB_2 (P6/mmm) [10]

Особый интерес представляет их потенциально высокая радиационная стойкость. Значительное искажение кристаллической решётки и эффект замедленной диффузии («sluggish diffusion») формируют сложный энергетический ландшафт, затрудняющий миграцию радиационных дефектов и подавляющий их агрегацию в крупные кластеры, поры и гелиевые пузырьки [1, 11]. В отличие от традиционных керамик, для ВЭБ также характерно подавление аморфизации и радиационно-индуцированной сегрегации элементов на границах зерен.

Степень изученности высокоэнтропийных диборидов (ВЭБ) на сегодняшний день можно охарактеризовать как стадию активного формирования научной базы: достигнуты значительные успехи в области синтеза и описания базовых свойств, однако сохраняются существенные пробелы в понимании фундаментальных механизмов и поведения этих материалов в экстремальных условиях. Интенсивное изучение ВЭБ началось сравнительно недавно – после 2016 года, однако за последние годы наблюдается стремительный рост числа публикаций, что свидетельствует о высоком научном и прикладном интересе к данным материалам. Как следует из рисунка 2, наблюдается интенсивный рост публикационной активности, отражающий возрастающий интерес к ВЭБ как перспективным материалам для экстремальных условий эксплуатации [10].

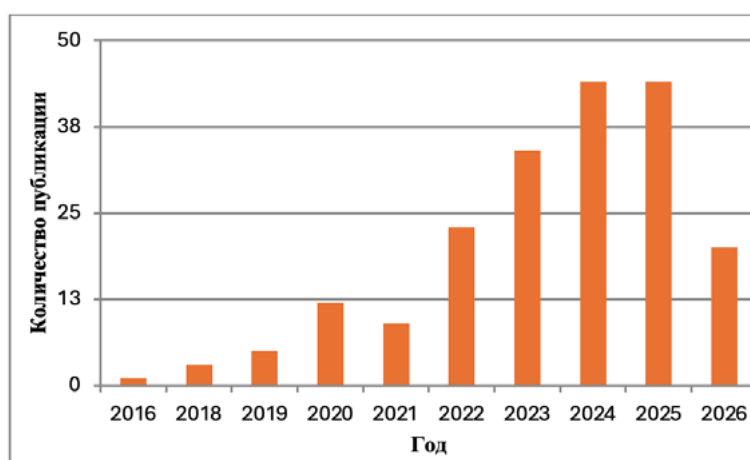


Рисунок 2. Динамика публикационной активности по высокоэнтропийным диборидам за 2016–2026 гг. (по данным Scopus)

Наиболее хорошо изучены методы синтеза и консолидации, включая высокоэнергетический шаровой помол, искровое плазменное спекание и боркарботермическое восстановление, позволяющие получать плотные однофазные материалы (92–98% от теоретической плотности) [12]. Экспериментально подтверждено формирование гексагональной структуры типа AlB_2 (P6/mmm) с равномерным распределением элементов и отсутствием сегрегации [10]. Среди эксплуатационных свойств наиболее подробно исследована окислительная стойкость: ВЭБ демонстрируют повышенную устойчивость по сравнению с большинством бинарных боридов и сохраняют структурную целостность при температурах до 1200–1500 °C [13]. Также накоплен значительный объём данных по базовым механическим характеристикам, включая твердость и модуль упругости [9]. Для состава $(Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Zr_{0.2})B_2$ измеренные значения твердости – $21,82 \pm 1.0$ ГПа и модуля Юнга – 488.57 ± 1.7 ГПа, что превышает значения для двойных боридов [9]. Механические характеристики ВЭБ сопоставимы с такими диборидами как HfB_2 , где модуль Юнга составляет около 540 ГПа, а твердость составляет 29 ГПа [14] и NbB_2 , где модуль Юнга достигает около 637 ГПа, а твердость составляет 20.9 ГПа.

В последние годы активно развиваются исследования радиационной устойчивости ВЭБ. Показано, что химическое разупорядочение и искажение решётки подавляют рост дефектов и могут приводить к эффекту частичного восстановления механических свойств при высоких дозах облучения. Исследование, проведенное группой под руководством Aмеуа Khanolkar и др. [9], показало, что поведение ВЭБ при облучении тяжелыми

ионами Au с энергией 10 МэВ существенно отличается от традиционных керамик и характеризуется тремя стадиями: начальным упрочнением при малых дозах (рост твердости $\sim 10\%$ за счёт образования точечных дефектов), последующим насыщением или деградацией свойств в более простых (четвертичных) системах и, что наиболее важно, эффектом «самозалечивания» в составе $(\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{B}_2$, проявляющимся в восстановлении твердости и модуля упругости при высоких флюенсах.

Данный эффект связывается с подавлением формирования протяжённых дефектных структур, закреплением дислокаций точечными дефектами и замедленной диффузией, обусловленной химическим беспорядком и искажением кристаллической решётки. В совокупности это препятствует деградации структуры и способствует стабилизации механических свойств [9].

Таким образом, показано, что многокомпонентность состава является эффективным механизмом повышения радиационной стойкости, обеспечивая уникальную способность ВЭБ к частичному восстановлению свойств в условиях интенсивного облучения.

Параллельно изучается поведение ВЭБ при экстремальных давлениях и температурах, где продемонстрирована их высокая фазовая стабильность и низкая сжимаемость [15]. Существенную роль играет и теоретическое моделирование (SQS Special Quasirandom Structures – специальные квазислучайные структуры, *ab initio*), позволяющее прогнозировать свойства, однако такие модели пока ограничены в учёте дефектной структуры [16]. Комплексное исследование ВЭБ $(\text{Hf},\text{Mo},\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})\text{B}_2$ и $(\text{Hf},\text{Mo},\text{Nb},\text{Ta},\text{Zr})\text{B}_2$ показало, что гексагональная структура типа AlB_2 сохраняет стабильность при давлениях до 9,5 ГПа и температурах до 2273 К [15]. Для состава $(\text{Hf},\text{Mo},\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})\text{B}_2$ экспериментально определён объёмный модуль упругости $K_0 = 276$ ГПа, что согласуется с расчётами по модели SQS (Special Quasirandom Structures – специальные квазислучайные структуры) (288 ГПа). Предел текучести при сжатии достигает ≈ 28 ГПа при давлении 65 ГПа, а дифференциальное напряжение составляет около 8% от модуля сдвига, что указывает на высокую прочность материала [15]. Полученные результаты демонстрируют, что ВЭБ обладают высокой фазовой стабильностью и низкой сжимаемостью в экстремальных условиях, что делает их перспективными материалами для применения в ядерной и аэрокосмической технике.

Установлено, что ВЭБ демонстрируют существенно более высокую устойчивость к окислению по сравнению с большинством бинарных диборидов. В исследовании Giovanna T. и др. [17] с применением термогравиметрического анализа было установлено, что начало интенсивного окисления для TiB_2 наблюдается уже при ~ 450 °С, для TaB_2 – выше 600 °С, тогда как для HfB_2 и высокоэнтропийного состава – лишь при 1200–1300 °С [17]. При изотермических испытаниях (1200 °С, 4–6 ч) ВЭБ характеризуются низкой и стабильной скоростью окисления, сопоставимой с HfB_2 . Предложенный авторами ряд устойчивости имеет вид: $\text{TiB}_2 < \text{TaB}_2 < \text{HfB}_2 \approx (\text{Hf},\text{Mo},\text{Zr},\text{Nb},\text{Ti})\text{B}_2$ [17].

Повышенная жаростойкость ВЭБ объясняется эффектами многокомпонентности – химической разупорядоченностью, замедленной диффузией и формированием устойчивых защитных оксидных слоёв. Это подтверждает перспективность высокоэнтропийных диборидов для эксплуатации в воздушной среде при температурах свыше 1200 °С [17].

Несмотря на достигнутый прогресс, остаются нерешённые задачи, связанные с установлением взаимосвязей «состав–структура–свойства», а также с изучением теплофизических, электрических и высокотемпературных механических характеристик (ползучесть, трещиностойкость, усталость). Особенно ограниченными остаются данные о влиянии радиационных повреждений на механические свойства ВЭБ [9]. В частности, практически не исследовано воздействие тяжелых ионов с энергиями, характерными для осколков деления (например, криптона), на многокомпонентные боридные системы, что определяет актуальность настоящей работы.

Материалы и методы

Вопрос об устойчивости к радиационным повреждениям ВЭБ остается актуальным. Предполагается, что ВЭБ имеет высокую радиационную стойкость и высокие механические характеристики, сравнимые или превосходящие дибориды одного металла.

Образцы ВЭБ (TiHfZrNbTa) B_2 и бинарные дибориды NbB_2 и TiB_2 были получены методами твердофазного синтеза и искрового плазменного спекания в Томском политехническом университете [18]. Образцы представляли собой объемные керамические таблетки с диаметров 12,5 мм и высотой 1,8-2,7 мм для различных образцов. Данные бориды были выбраны из-за их жаростойкости, устойчивости к коррозии, а бинарные дибориды были выбраны для сравнения с ВЭБ и изучения влияния высокой энтропии и более сложного состава на радиационную стойкость.

Проведен первичный анализ образцов ВЭБ и бинарных диборидов NbB_2 и TiB_2 , где были исследованы их свойства до облучения. А также проведены расчеты с помощью программы SRIM для оценки радиационных повреждений и распределения их по глубине [19].

Для изучения морфологии и дефектов поверхности боридов проводилось исследование поверхности методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi TM3030. Элементный состав и однородность исследуемых образцов изучались с помощью методов энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на данном микроскопе.

Анализ кристаллической структуры и фазового состава выполнялся методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance Eco при съёмке в геометрии Брегга-Брентано в диапазоне углов 2θ . Для анализа структуры образцов использовалась программа Profex [20], а для анализа фазового состава использовалась программа QualX с базой данных COD [21]. Параметры кристаллической решётки определялись по положениям дифракционных максимумов основной фазы типа AlB_2 . При интерпретации результатов учитывалось возможное влияние остаточных напряжений, микродеформаций кристаллической решётки и примесных фаз на положение и ширину дифракционных линий.

Для анализа исходной микротвердости и упрочнения проведены измерения с помощью цифрового микротвердомера (Duroline Metkon M-1) в АФ ИЯФ. Определение твердости проводилось с использованием алмазного индентера в виде пирамидки Виккерса с нагрузкой 50 Н (HV 5) для каждого образца с не менее 5 измерений. Данная нагрузка была выбрана в соответствии глубины проникновения ионов для сравнения и оценки состояния твердости приповерхностного слоя после облучения у исследуемых образцов. Во время измерения твердости индентирование проводилось в областях, удаленных от трещин и скоплений бора.

Облучение исследуемых образцов проводилось на циклотроне ДЦ-60 тяжелыми ионами криптона (Kr) с энергией 147 МэВ и флюенсом до 10^{15} см^{-2} [22]. Использование ионного облучения позволяет моделировать радиационные повреждения от осколков деления, характерные для условий эксплуатации материалов в ядерной энергетике.

Результаты и обсуждение

Для оценки величины радиационных повреждений и глубины их пика был выполнен расчет с использованием программы SRIM/TRIM для диборидов TiB_2 , NbB_2 и высокоэнтропийного диборида (ВЭБ) TiZrHfNbTaB_2 , облучённых ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ с энергией 147 МэВ. Полученные результаты представлены на рисунке 4. Анализ распределения энергетических потерь (Рисунок 4а) показал, что на начальном участке пробега ионов преобладают потери энергии на электронное торможение, обусловленное процессами возбуждения электронов и ионизации атомов материала. По мере проникновения вглубь мишени происходит замедление ионов, что сопровождается увеличением вклада ядерного торможения. Упругие столкновения налетающих ионов с атомами решётки приводят к их смещению из узлов решетки и формированию радиационных дефектов. Для ионов криптона, налетающих с энергией 147 МэВ, пробег ионов в TiZrHfNbTaB_2 составляет 12,84 мкм, в NbB_2 – 15,47 мкм, в TiB_2 – 16,84 мкм. Электронные потери для TiZrHfNbTaB_2 составляют $1,682 \cdot 10^4$ кэВ/мкм, а ядерные потери энергии составляют 46,90 кэВ/мкм. Для NbB_2 электронные потери составляют $1,278 \cdot 10^4$ кэВ/мкм, а ядерные потери энергии составляют 31,29 кэВ/мкм. Для TiB_2 электронные потери составляют $1,165 \cdot 10^4$ кэВ/мкм, а ядерные потери энергии составляют 24,41 кэВ/мкм. Как видно из рисунка 4б, наибольший уровень радиационных повреждений наблюдается в ВЭБ, для которого максимальное значение повреждающей дозы составило около 2,3 dpa (смещений на атом) на глубине порядка 12,84 мкм. Доля имплантированных ионов криптона незначительна и составляет менее 0,016 ат. %.

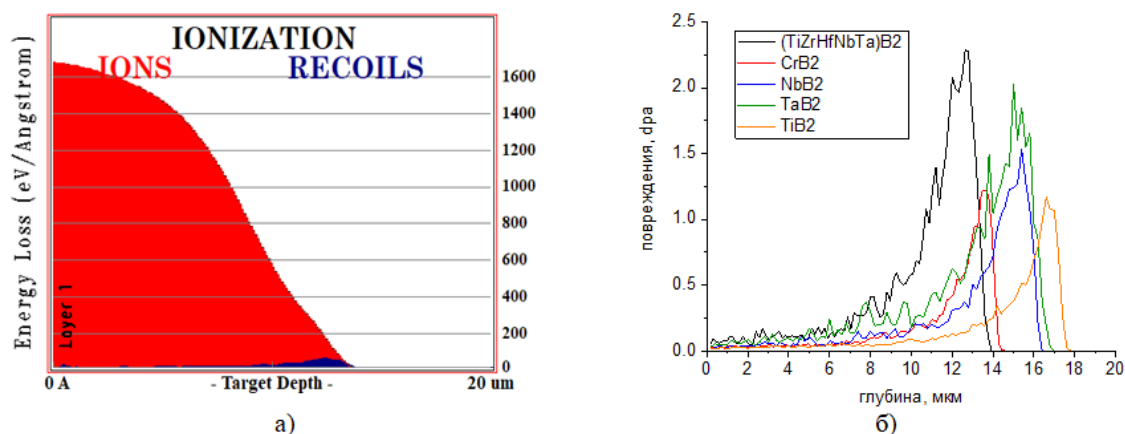


Рисунок 4. Распределение: (а) потери энергии ионов (ions) и атомов отдачи (recoils) на ионизацию в ВЭБ, (б) доза радиационных повреждений криптона в образцах TiB_2 , CrB_2 , NbB_2 , TaB_2 и $TiZrHfNbTaB_2$, облученных ионами криптона.

На Рисунке 5 представлены результаты исследования поверхности образцов. После ионного облучения в образцах не наблюдаются значительные изменения морфологии поверхности, кроме образца TiB_2 . На поверхности $TiZrHfNbTaB_2$ присутствуют тёмные области и сколы. Это указывает на перераспределение бора около темных пятен и, возможно, формирование дефектов, которые связаны с механическим или радиационным повреждением. Заметного изменения или эрозии поверхности по сравнению с исходным состоянием ВЭБ не было обнаружено. Морфологические особенности NbB_2 , такие как исходная пористость и трещины, не претерпевают значительных изменений под воздействием ионного облучения. Для TiB_2 в исходном состоянии наблюдалась зернистая структура поверхности с мелкими продолговатыми зернами. После облучения на поверхности TiB_2 была обнаружена структура с более крупными зернами и трещинами между ними, а также порами.

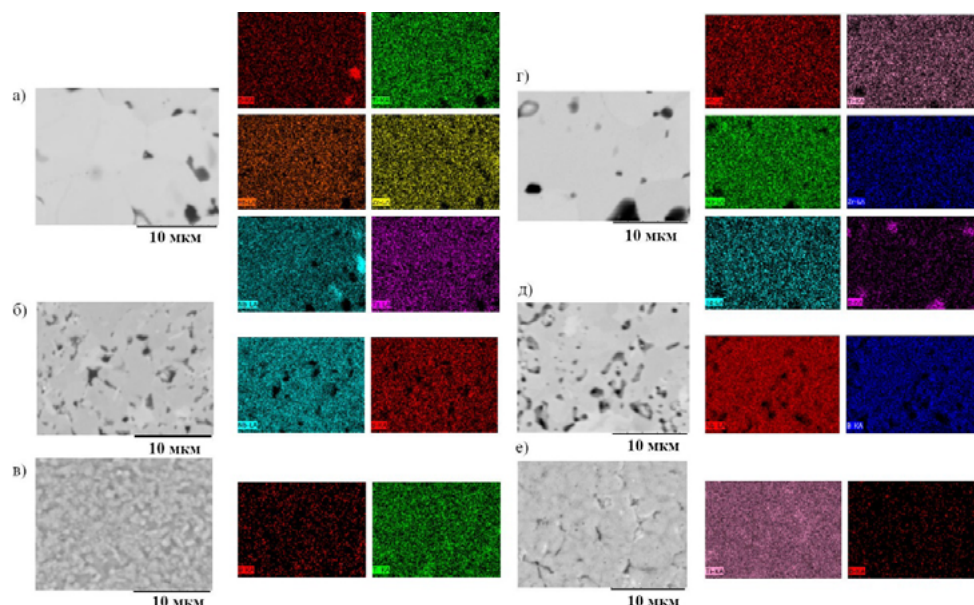


Рисунок 5. Снимки поверхности и соответствующие им карты элементов в (а-в) исходных и (г-е) облученных ионами криптона, полученные с помощью РЭМ-ЭДС образцах (а, г) $(TiHfNbZrTa)B_2$, (б, д) NbB_2 , (в, е) TiB_2 .

Анализ фазового состава и параметров кристаллической решётки был выполнен методом рентгеновской дифракции. На рисунке 6 показано, что пики исходного высокоэнтропийного диборида (TiHfZrNbTa) B_2 соответствуют фазе с гексагональной структурой типа AlB_2 . На рентгенограммах диборидов переходных металлов, таких как NbB_2 и TiB_2 , обнаружены пики примесных фаз карбидов и других фаз борида. Кроме того, в исходном TiB_2 присутствует фаза рутила (TiO_2), которая после облучения пропадает, но сформировалась фаза графита.

В таблице 1 приведены параметры решетки до и после облучения криптоном с энергией 147 МэВ. Параметры решетки всех боридов увеличиваются, где наибольшее изменение по параметру решетки a обнаружены у ВЭБ (0,54%), а по параметру c у NbB_2 (0,61%). Стоит отметить, что в ВЭБ рост параметра решетки a превышает рост параметра c , что согласуется с трендами для боридов с гексагональной решеткой типа TiB_2 . В NbB_2 наоборот увеличение параметра c превышает увеличение параметра a .

Увеличение параметров решетки свидетельствует о преимущественном накоплении радиационно-индуцированных дефектов вдоль одной из осей решетки и анизотропной деформации решетки. Анизотропное расширение решетки характерно для гексагональных боридов, таких как TiB_2 , и связано с тем, что большая часть дефектов, например, дислокационных петель скапливается в плоскости призмы, параллельной оси a [23]

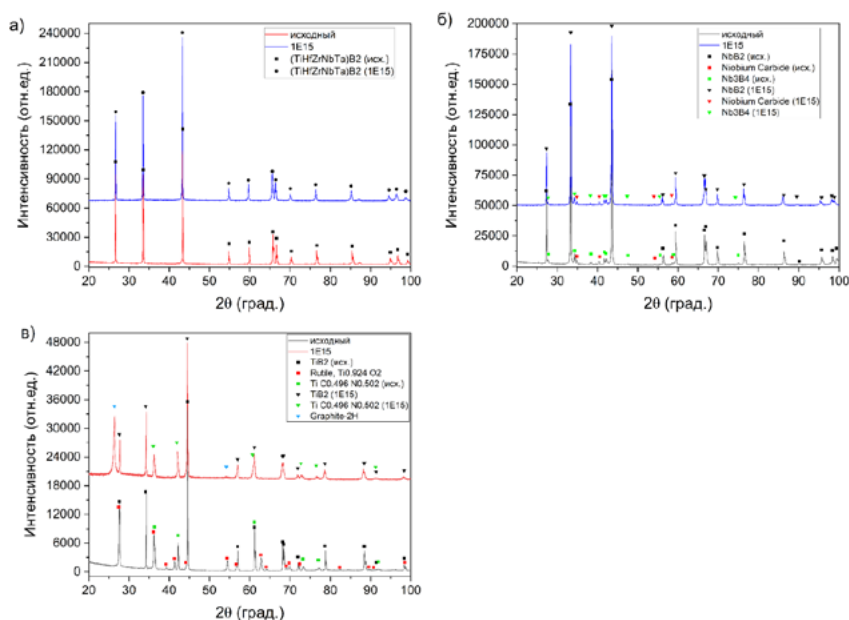


Рисунок 6. Рентгенограммы: а) ВЭБ (TiHfZrNbTa)B₂, б) NbB₂, в) TiB₂.

Таблица 1. Параметры решётки исходных и облученных ионами криптона боридов.

Состояние	Параметр решетки	NbB ₂	TiB2	(TiHfNbZrTa)B2
Необлученные	a (Å)	3.10845±0.00021	3.02499±0.00400	3.08995±0.00014
	c (Å)	3.26378±0.00023	3.22761±0.00430	3.34916±0.00015
	a/c	0,95241	0,93722	0,92260
Kr 147 МэВ, 1×10 ¹⁵ см ⁻²	a (Å)	3.11843±0.00003	3.03826±0.00008	3.10658±0.00004
	c (Å)	3.28698±0.00005	3.24185±0.00009	3.35994±0.00005
	a/c	0,94872	0,93720	0,92459

Устойчивость механических свойств боридов оценивались по изменению микротвердости. На рисунке 7 показано, что облучение приводит к эффекту радиационного упрочнения, наиболее выраженному для ВЭБ (примерно на 12%). В то же время в NbB₂ упрочнение минимальное, а в TiB₂ обнаружено уменьшение твердости на 32% от исходного. В качестве погрешности значений микротвердости использовали стандартное отклонение, рассчитанное по результатам пяти измерений для каждого образца.

Рост твердости ВЭБ, вероятно, обусловлен образованием точечных дефектов и дислокационных петель, препятствующих движению дислокаций, что согласуется с исследованием, проведенным группой ученых Khanolkar [9], где после облучения ионами Au, с энергией 10 МэВ, увеличение твердости ВЭБ (Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Zr_{0.2})B₂ достигала 10%. Вероятно, это связано с тем, что в ВЭБ из-за эффекта химического разупорядочивания и замедленной диффузии, препятствующими росту дефектных структур, миграция мелких дефектов подавляется [3]. Уменьшение твердости в TiB₂, вероятно, связано с возникновением растрескивания TiB₂, вызванным анизотропным изменением параметром решетки [8].

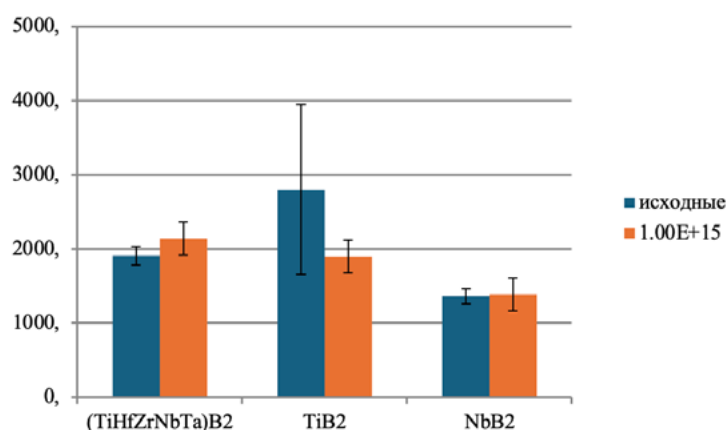


Рисунок 7. Твёрдость образцов до облучения и после облучения ионами ⁸⁴Kr¹⁵⁺ с энергией 147 МэВ с флюенсом 1·10¹⁵ см⁻². Глубина индентирования – около 9-12 мкм (HV5) (область с максимальными радиационными повреждениями (dpa)).

Таким образом, в исследованных условиях облучения ВЭБ продемонстрировал более высокую устойчивость к радиационно-индуцированным изменениям структуры и механических свойств по сравнению с бинарными диборидами.

Заключение

Выполнен обзор методов получения и свойств высокоэнтропийных диборидов, в ходе которого было установлено, что ВЭБ, полученный с помощью метода SPS, имеет однофазную структуру твердого раствора с решеткой типа AlB₂.

Определена актуальность работы в виде сравнения ВЭБ с диборидами переходных металлов. В результате обзора исследований ВЭБ было выявлено, что ВЭБ имеет улучшенные механические свойства и устойчивость к окислению по сравнению с бинарными диборидами переходных металлов. Также определена степень изученности материала ВЭБ.

В работе проведено комплексное исследование влияния облучения тяжелыми ионами криптона на структуру и механические свойства высокоэнтропийных диборидов.

Расчёты повреждающих доз с использованием программы SRIM показали, что при флюенсе порядка 10¹⁵ см⁻² уровень радиационных повреждений достигает ~2.3 dpa, при глубине повреждённого слоя - около 12 мкм.

Анализ поверхности РЭМ-ЭДС показал, что на поверхности ВЭБ присутствуют выделения бора, а в NbB_2 присутствуют поры бора и трещины. Облучение не приводит к значительному изменению морфологии поверхности боридов, кроме TiB_2 , где образуются трещины.

Установлено, что ВЭБ обладает однофазной гексагональной структурой типа AlB_2 и однородным распределением элементов. Установлено, что ВЭБ сохраняет относительную однородность распределения элементов на поверхности и структурную стабильность после облучения без выраженной сегрегации элементов.

После облучения обнаружено, что в ВЭБ преобладает увеличение параметра решетки a относительно параметра c , что вероятно связано с накоплением радиационно-индуцированных дефектов и анизотропной деформацией решётки. В NbB_2 наблюдается обратный эффект, когда увеличение параметра c преобладает над параметром a .

Показано, что ионное облучение приводит к выраженному радиационному упрочнению ВЭБ на 12%, сопровождающемуся увеличением микротвердости. В TiB_2 твердость снижается на 32%.

Таким образом, в исследованных условиях облучения ионами Kr с энергией 147 МэВ ВЭБ продемонстрировал более высокую устойчивость к радиационно-индуцированным изменениям по сравнению с бинарными аналогами, что обусловлено эффектами химической разупорядоченности и замедленной диффузии, препятствующими росту дефектных структур. Полученные результаты подтверждают перспективность их применения в условиях интенсивного радиационного воздействия.

Благодарность

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. AP23489645 «Структурно-фазовое состояние высокоэнтропийных боридных керамик, облученных высокоэнергетическими ионами до больших повреждающих доз»).

Вклад авторов

Ә.Д. Сапар – автор для корреспонденции, подготовка рукописи, сбор материалов и обзор литературы.

И.А. Иванов – формирование целей исследования, руководство и общее редактирование.

А.С. Сейтбаев – теоретическое обсуждение, подготовка графиков, редактирование текстов.

Б.С. Аманжолов – сбор материалов, анализ результатов, аналитические расчеты, редактирование текстов.

Ә.М. Темір – подготовка графиков, обсуждение, анализ результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Заявление об использовании генеративного ИИ и технологий, использующих ИИ, в процессе подготовки рукописи

В процессе подготовки данной статьи авторы использовали инструменты искусственного интеллекта, а именно ChatGPT для улучшения стиля текста, а также для повышения ясности формулировок. После использования этого сервиса авторы проверили и отредактировали содержание по мере необходимости и несут полную ответственность за содержание опубликованной статьи.

Список литературы

1. Y. Zhu, J. Chai, Z. Wang, T. Shen, L. Niu, S. Li, P. Jin, H. Zhang, J. Li, and M. Cui, *Microstructural damage evolution of (WTiVNbTa)C5 high-entropy carbide ceramics induced by self-ions irradiation*, Journal of the European Ceramic Society 42, 2567 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.061>

2. F. Wang, X. Yan, T. Wang, Y. Wu, L. Shao, M. Nastasi, Y. Lu, and B. Cui, *Irradiation damage in (Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C high-entropy carbide ceramics*, *Acta Materialia* 195, 739 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.011>
3. F. Wang, F. Monteverde, and B. Cui, *Will high-entropy carbides and borides be enabling materials for extreme environments?* *International Journal of Extreme Manufacturing* 5, 022002 (2023). <https://doi.org/10.1088/2631-7990/acbd6e>
4. W. Bao, S. Robertson, J.-W. Zhao, J.-X. Liu, H. Wu, G.-J. Zhang, and F. Xu, *Structural integrity and damage of ZrB₂ ceramics after 4 MeV Au ions irradiation*, *Journal of Materials Science & Technology* 72, 223 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.019>
5. D. Rønning and Y. Tang, *Irradiation resistance of thermo-optical properties of zirconium diboride by 3 MeV electrons*, *Frontiers in Space Technologies* 5, 1355258 (2024). <https://doi.org/10.3389/frspt.2024.1355258>
6. G. V. Samsonov, M. S. Koval'chenko, V. V. Ogorodnikov, and A. G. Krainii, *Investigation of the radiation stability of borides*, *Soviet Atomic Energy* 24, 232 (1968). <https://doi.org/10.1007/BF01114199>
7. E. U. Grinik, V. V. Ogorodnikov, and A. G. Krainy, *Fracturing of borides under neutron irradiation*, *Journal of Nuclear Materials* 233–237, 1349 (1996). [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00293-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00293-0)
8. A. Bhattacharya, C. M. Parish, T. Koyanagi, C. M. Petrie, D. King, G. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, S. J. Zinkle, and Y. Katoh, *Nano-scale microstructure damage by neutron irradiations in a novel Boron-11 enriched TiB₂ ultra-high temperature ceramic*, *Acta Materialia* 165, 26 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.030>
9. A. Khanolkar, A. Datye, Y. Zhang, C. A. Dennett, W. Guo, Y. Liu, W. J. Weber, H.-T. Lin, and Y. Zhang, *Effects of irradiation damage on the hardness and elastic properties of quaternary and high entropy transition metal diborides*, *Journal of Applied Physics* 136, 105106 (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0206224>
10. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, and J. Luo, *High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics*, *Scientific Reports* 6, 37946 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep37946>
11. M. A. Tunes et al., *From high-entropy alloys to high-entropy ceramics: The radiation-resistant highly concentrated refractory carbide (CrNbTaTiW)C*, *Acta Materialia* 250, 118856 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118856>
12. S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji, and K. Edalati, *High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications*, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 146, 100644 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>
13. I. Bogomol, E. Ferkhatly, S. Ponomarchuk, Y. Zaulychnyi, M. Karpets, and I. Solodkyi, *Ceramic eutectic composites based on B₄C directionally reinforced by high-entropy (TiZrHfNbTa)B₂ boride*, *Journal of the European Ceramic Society* 44, 51 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.028>
14. K. Sairam, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, C. Subramanian, R. K. Fotedar, and R. C. Hubli, *Reaction spark plasma sintering of niobium diboride*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 43, 259 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.12.011>
15. S. Iwan, C.-M. Lin, C. Perreault, K. Chakrabarty, C.-C. Chen, Y. Vohra, R. Hrubciak, G. Shen, and N. Velisavljevic, *High-Entropy Borides under Extreme Environment of Pressures and Temperatures*, *Materials* 15, 3239 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15093239>
16. L. Feng, W. G. Fahrenholtz, and D. W. Brenner, *High-Entropy Ultra-High-Temperature Borides and Carbides: A New Class of Materials for Extreme Environments*, *Annual Review of Materials Research* 51, 165 (2021). <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-080819-121217>
17. G. Tallarita, R. Licheri, S. Garroni, S. Barbarossa, R. Orrù, and G. Cao, *High-entropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: A comparative investigation*, *Journal of the European Ceramic Society* 40, 942 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.031>
18. A. Ya. Pak, P. V. Povalyaev, A. V. Vlasov, R. D. Gerasimov, Zh. S. Bolatova, A. A. Svinukhova, A. V. Spodina, and Y. Z. Vassilyeva, *Synthesis of high-entropy diboride TiZrNbHfTaB₂ by vacuum-free direct current arc plasma method*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 134, 107417 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2025.107417>

19. Ziegler J. F., Ziegler M. D., and Biersack J. P., *SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 268, 1818–1823 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
20. Döbelin N. and Kleeberg R., *Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN*, J. Appl. Crystallogr. 48, 1573–1580 (2015). <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
21. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., and Rizzi R., *QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD*, J. Appl. Crystallogr. 48, 598–603 (2015). <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>
22. M. Zdorovets, I. Ivanov, M. Koloberdin, S. Kozin, V. Alexandrenko, E. Sambaev, A. Kurakhmedov, and A. Ryskulov, *Accelerator Complex Based on DC-60 Cyclotron*, Proceedings of 24th Russian Particle Accelerator Conference (Obninsk), p. 287–289 (2014).
23. Y.-R. Lin, T. Koyanagi, D. J. Sprouster, C. M. Petrie, W. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and Y. Katoh, *Response of 11B enriched ZrB₂ ultra-high temperature ceramic to neutron irradiation at elevated temperatures*, Acta Materialia 276, 120111 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120111>

Ә.Д. Сапар^{*1,2}, И.А. Иванов¹, А.С. Сейтбаев¹, Б.С. Аманжулов¹, Ә.М. Темір¹

¹Қазақстан Республикасы Атом энергиясы агенттігінің Ядролық физика институты,
Алматы, Қазақстан

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті КЕАҚ, Астана, Қазақстан
(E-mail: *sapar_ad_1@enu.kz, i.ivanov@inp.kz, a.seitbek@inp.kz, b.amanzhulov@inp.kz, a.temir@inp.kz)

Криптонның ауыр иондарымен сәулелендірудің жоғары энтропиялық диборидтердің құрылымдық-фазалық күйі мен механикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу

Аңдатпа. Ядролық және аэроғарыштық технологиялар радиацияға төзімді материалдарды жасауды қажет ететіндіктен, жоғары энтропиялық боридтердің (ЖЭБ) радиацияға төзімділігін зерттеу өзекті болып табылады. Олар жоғары балқу температурасы, қаттылық және химиялық инерттілік сияқты бір металдан тұратын диборидтердің артықшылықтарын біріктіреді, бірақ жоғары радиациялық төзімділікті көрсетеді. Бұл мақала ЖЭБ қасиеттеріне және оларды синтездеу әдістеріне қысқаша шолу жасайды. Криптонның ауыр иондарымен сәулелендірудің ұшқынды плазмалық күйдіру (SPS) арқылы синтезделген (TiHfZrNbTa)B₂ ЖЭБ-ның құрылымдық-фазалық күйіне және механикалық қасиеттеріне әсері зерттеледі. SRIM есептеулері $\sim 10^{15}$ см⁻² флюенсте 12 мкм дейінгі тереңдікте зақымдану деңгейі шамамен 2,3 атомға ығысуға (dpa) жететінін көрсетті.

РЭМ-ЭДС көмегімен ЖЭБ және NbB₂ және TiB₂ қос диборидтерінің беттік морфологиясы талданды. Сәулелендіру беттік морфологияны айтарлықтай өзгерткен жоқ, бірақ TiB₂-де жарықтар пайда болды.

Рентгендік дифракция барлық боридтердің тор параметрлерінің артқанын көрсетті: ЖЭБ үшін ең үлкен өзгеріс тордың *a* параметрінде (0,54%) және NbB₂ үшін тордың *c* параметрінде (0,61%) болды. Тордың осындай анизотропты деформациясы сәулелендіруден туындаған ақаулардың тор осьтерінің бірі бойымен жиналуын көрсетуі мүмкін.

Виккерс әдісімен жүргізілген микротвердылықты зерттеу криптон иондарымен сәулелендірудің жоғары энтропиялы диборидтің (TiHfZrNbTa)B₂ радиациялық қатаюына әкелетінін көрсетті, ал TiB₂ үшін микротвердылықтың төмендеуі байқалды. NbB₂ жағдайында өлшеу қателігі шегінде механикалық қасиеттердің елеулі өзгерістері анықталған жоқ.

Алынған нәтижелер зерттелген сәулелендіру жағдайларында жоғары энтропиялы диборидтің (ЖЭД) құрылымдық-фазалық күйі мен механикалық қасиеттерінің сақталатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: жоғары энтропиялық борид (ЖЭБ), DC-60, ұшқынды плазмалық күйдіру (SPS), радиациялық төзімділік, радиациялық беріктендіру, керамика

A.D. Sapar^{*1,2}, I.A. Ivanov¹, A.S. Seitbayev¹, B.S. Amanzhulov¹, A.M. Temir¹

¹ Institute of Nuclear Physics of the Atomic Energy Agency of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

² NJSC L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

(E-mail: *sapar_ad_1@enu.kz, i.ivanov@inp.kz, a.seitbek@inp.kz, b.amanzhulov@inp.kz, a.temir@inp.kz)

Study of the Effect of Heavy Krypton Ion Irradiation on the Structural-Phase State and Mechanical Properties of High-Entropy Diborides

Abstract. Since nuclear and aerospace technology require the creation of radiation-resistant materials, studying the radiation resistance of high-entropy borides (HEBs) is relevant. They combine the advantages of single-metal diborides, such as high melting point, hardness, and chemical inertness, but exhibit superior radiation resistance. This paper provides a brief overview of the characteristics of HEBs and their synthesis methods. The effect of heavy krypton ion irradiation on the structural and phase state and mechanical properties of (TiHfZrNbTa)B₂ HEB synthesized by spark plasma sintering is studied. SRIM calculations showed that at a fluence of $\sim 10^{15}$ cm⁻², the damage level reaches ~ 2.3 displacements per atom (dpa) at a depth of up to 12 μ m.

Using SEM-EDS, the surface morphology of HEB and the binary diborides NbB₂ and TiB₂ was analyzed. Irradiation did not significantly alter the surface morphology, but cracks formed in TiB₂.

X-ray diffraction analysis showed that the lattice parameters of all borides increased, with the largest change in the lattice parameter *a* for HEB (0,54%) and in the lattice parameter *c* for NbB₂ (0,61%). This anisotropic lattice deformation likely indicates the accumulation of radiation-induced defects along one of the lattice axes.

Microhardness measurements performed using the Vickers method showed that krypton ion irradiation leads to radiation-induced hardening of the high-entropy diboride (TiHfZrNbTa)B₂, whereas a decrease in microhardness was observed for TiB₂. In the case of NbB₂, no significant changes in mechanical properties were detected within the measurement uncertainty.

The obtained results demonstrate that the high-entropy diboride (HEB) maintains its structural-phase stability and mechanical performance under the investigated irradiation conditions.

Keywords: high-entropy boride (HEB), DC-60, spark plasma sintering (SPS), radiation resistance, radiation hardening, ceramics

Сведения об авторах:

Ә.Д. Сапар – автор для корреспонденции, докторант PhD кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан; начальник службы ВЧ-систем и ЭЦР-источника, АФ РГП на ПХВ Институт ядерной физики, Астана, Казахстан.

И.А. Иванов – PhD, ассоц. профессор, начальник циклотрона ДЦ-60, АФ РГП на ПХВ Институт ядерной физики, Астана, Казахстан.

А.С. Сейтбаев – PhD, руководитель проекта, инженер службы управления, АФ РГП на ПХВ Институт ядерной физики, Астана, Казахстан.

Б.С. Аманжулов – инженер службы управления, АФ РГП на ПХВ Институт ядерной физики, Астана, Казахстан.

Ә.М. Темір – PhD, инженер технологической службы, АФ РГП на ПХВ Институт ядерной физики, Астана, Казахстан.

Ә.Д. Сапар – хат-хабар авторы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар кафедрасының PhD докторанты, Астана, Қазақстан; «Ядролық физика институты» ШЖҚ РМК Астана филиалының ЖЖ-жүйелері және ЭЦР-көздері қызметінің бастығы, Астана, Қазақстан.

И.А. Иванов – PhD, қауымдастырылған профессор, «Ядролық физика институты» ШЖҚ РМК Астана филиалының ДЦ-60 циклотронының бастығы.

А.С. Сейтбаев – PhD, жоба жетекшісі, «Ядролық физика институты» ШЖҚ РМК Астана филиалының басқару қызметінің инженері, Астана, Қазақстан.

Б.С. Аманжулов – «Ядролық физика институты» ШЖҚ РМК Астана филиалының технологиялық қызметінің инженері, Астана, Қазақстан.

Ә.М. Темір – PhD, «Ядролық физика институты» ШЖҚ РМК Астана филиалының технологиялық қызметінің инженері, Астана, Қазақстан.

A.D. Sapar – the corresponding author, PhD doctoral student of the Department of Nuclear Physics, New Materials and Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan; Head of the RF Systems and ECR Ion Source Service, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics RSE on REM, Astana, Kazakhstan.

I.A. Ivanov – PhD, Associate Professor, Head of the DC-60 Cyclotron, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics RSE on REM, Astana, Kazakhstan.

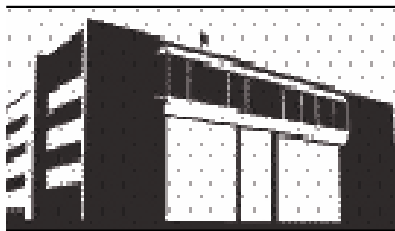
A.S. Seithbayev – PhD, Project Leader, Engineer of the Control Service, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics RSE on REM, Astana, Kazakhstan.

B.S. Amanzhulov – Engineer of the Technological Service, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics RSE on REM, Astana, Kazakhstan.

A.M. Temir – PhD, Engineer of the Technological Service, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics RSE on REM, Astana, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



МРНТИ 29.05.01, 29.05.45
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-83-96>

Исследование адронных взаимодействий при сверхвысоких энергиях на основе изучения характеристик адронов в стволах ШАЛ

Т.Х.Садыков , А.Х. Аргынова* , Д.О. Кантарбаева ,
Х.К. Махмет , Е.М. Таутаев 

Satbayev University, Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

E-mail: turlan43@mail.ru, *aarginova7@gmail.com, dinara.kantar@gmail.com,
hansh2210@gmail.com, yernar.tautayev@gmail.com

Аннотация. Работа посвящена исследованию взаимодействий частиц первичного космического излучения, которые в настоящее время могут изучаться преимущественно опосредованно – путём сопоставления ограниченного набора традиционных характеристик широких атмосферных ливней с результатами моделирования. В работе используется высокогорный ионизационный калориметр «Адрон-55», обладающий возможностью регистрации наиболее информативной высокоэнергичной адронной компоненты в стволах широких атмосферных ливней, что обеспечивает более глубокий уровень анализа процессов развития ливней.

С целью повышения пространственного и продольного разрешения установки «Адрон-55» выполнено её усовершенствование, заключающееся в установке и подключении дополнительного, нижнего, девятого ряда ионизационных камер. Введение данного измерительного слоя позволяет уточнить продольную структуру ливня и повысить точность реконструкции энергетического распределения адронов на больших атмосферных глубинах.

Научная новизна и вклад: получены первые результаты сопоставительного анализа экспериментальных и расчётных данных по работе установки «Адрон-55» в новой конфигурации. Введение девятого глубинного ряда в структуру ионизационного калориметра позволило существенно повысить информативность измерений «хвостовой» части продольного развития каскада и обеспечить более точную оценку вклада глубоких слоёв суммарного энерговыделения.

Установлено, что наличие девятого ряда приводит к повышению устойчивости реконструкции полной ионизационной энергии и параметров продольного распределения энерговыделения по слоям, а также к улучшению

Поступила 9.12.2025. После доработки 7.04.2026. Принята к печати 21.04.2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

разделения событий по глубинной структуре энергосвечения. Сравнительный анализ конфигураций с восемью и девятью рядами демонстрирует уменьшение систематических погрешностей, обусловленных неполным поглощением адронного каскада, и улучшение согласованности экспериментальных данных с результатами расчётов в рамках современных моделей каскадного развития.

Полученные результаты имеют практическую значимость для последующей эксплуатации и модернизации высокогорных ионизационных калориметров, а также для формирования экспериментальных выборок, предназначенных для валидации и уточнения современных моделей адронных взаимодействий и каскадного развития в области энергий первичного космического излучения, недоступных ускорительным экспериментам. Реализованный подход позволяет повысить достоверность реконструкции параметров адронной компоненты широких атмосферных ливней и точность сопоставления экспериментальных данных с результатами моделирования.

Ключевые слова: космические лучи (КЛ), широкие атмосферные ливни (ШАЛ), ионизационный калориметр, первичное космическое излучение (ПКИ), адронный каскад

Введение

Исследование взаимодействий первичных космических лучей (ПКЛ) в области сверхвысоких энергий остаётся одной из ключевых задач современной астрофизики и физики элементарных частиц. Космические лучи с энергиями выше 10^{14} – 10^{16} эВ недоступны для прямых ускорительных экспериментов, поэтому наблюдения широких атмосферных ливней являются основным источником информации о характере адрон-ядерных взаимодействий при экстремальных энергиях. Несмотря на существенный прогресс в моделировании атмосферных каскадов, ряд экспериментальных результатов остаётся трудно объяснимым в рамках существующих теоретических подходов.

В высокогорных экспериментах последних десятилетий были обнаружены эффекты, требующие пересмотра или уточнения традиционных представлений об адронных взаимодействиях. К числу таких «аномальных» явлений относятся замедление поглощения адронов в веществе поглотителя [1, 2] и тенденция к компланарности прихода наиболее энергичных частиц в стволе ШАЛ [3–7].

Предполагается, что первый эффект может быть связан с увеличением сечения генерации чармированных частиц [8–10], что приводит к увеличению длины пробега высокоэнергичных адронов. Для объяснения второго эффекта рассматриваются нетрадиционные модели, допускающие коллективные или квазидетерминированные механизмы генерации частиц [11–15]. Корректное понимание природы этих феноменов имеет принципиальное значение, поскольку различные интерпретации приводят к существенным различиям в определении состава первичных космических лучей выше $\approx 0,1$ ПэВ.

Особое внимание в современных исследованиях ШАЛ уделяется изучению нарушения скейлинга в энергетических спектрах вторичных адронов. Сценарии нарушения скейлинга, реализованные в моделях ядерно-адронных каскадов, существенно влияют на распределение энергии вдоль ствола ливня и на входные параметры реконструкции состава ПКЛ. Анализ опубликованных данных показывает, что вариации степени скейлинговых нарушений приводят к заметным расхождениям в оценках массового состава космических лучей в области энергий около «колена» спектра.

С учётом указанных проблем необходимость получения новых высокоточных экспериментальных данных становится особенно актуальной. Высокогорный ионизационный калориметр «Адрон-55», расположенный на Тянь-Шаньской высокогорной научной станции, представляет собой установку, способную регистрировать продольное развитие ливня с высокой степенью детализации. Для повышения чувствительности и уточнения параметров продольного профиля была проведена модернизация установки, включающая подключение девятого ряда ионизационных камер. Это позволило существенно улучшить продольное разрешение и получить более точную информацию о распределении энергии в стволе ШАЛ.

Высокоэнергичные события, в которых ствол ливня падает непосредственно на калориметр, несут уникальную и наиболее прямую информацию о характере адронных взаимодействий при энергиях $\geq 10^{15}$ эВ. Такие измерения являются важным дополнением к экспериментам Большого адронного коллайдера (LHC), где изучаются взаимодействия существенно меньших энергий. В этом смысле эксперимент «Адрон-55» фактически расширяет энергетическую область доступных наблюдений, позволяя исследовать процессы, которые невозможно реализовать на существующих ускорителях.

Методология

Реконструкция установки «Адрон-55»

Установка 9-го ряда адронного блока ионизационного калориметра

Схема ионизационный калориметр «Адрон-55» представлена на рисунке 1: на рис. 1а показан поперечный разрез двух уровней установки (верхний уровень – гамма блок, нижний – адронный блок), на рис. 1б приведена схема расположения ионизационных камер.

Основным чувствительным элементом калориметра являются медные ионизационные камеры прямоугольного сечения с размерами $300 \times 11 \times 6$ см³, заполненные чистым аргоном под давлением 5 атм. Ионизационные камеры группируются в несколько слоев, полностью перекрывающих поперечную площадь калориметра.

Каждая пара слоя камер, следующих друг за другом, направлены перпендикулярно друг другу, так что по их сигналам можно судить о двумерном распределении плотности ионизации на соответствующей глубине поглотителя. Сравнение сигналов в слоях, следующих друг за другом, позволяет восстановить трехмерную структуру распределения по всему объему калориметра.

Девятый ряд ионизационных камер ориентирован взаимно перпендикулярно восьмому ряду. Однако вследствие усадки грунта в угловой части конструкции в данном ряду отсутствуют четыре ионизационные камеры. Общее количество ионизационных камер в девятом ряду составляет 80.

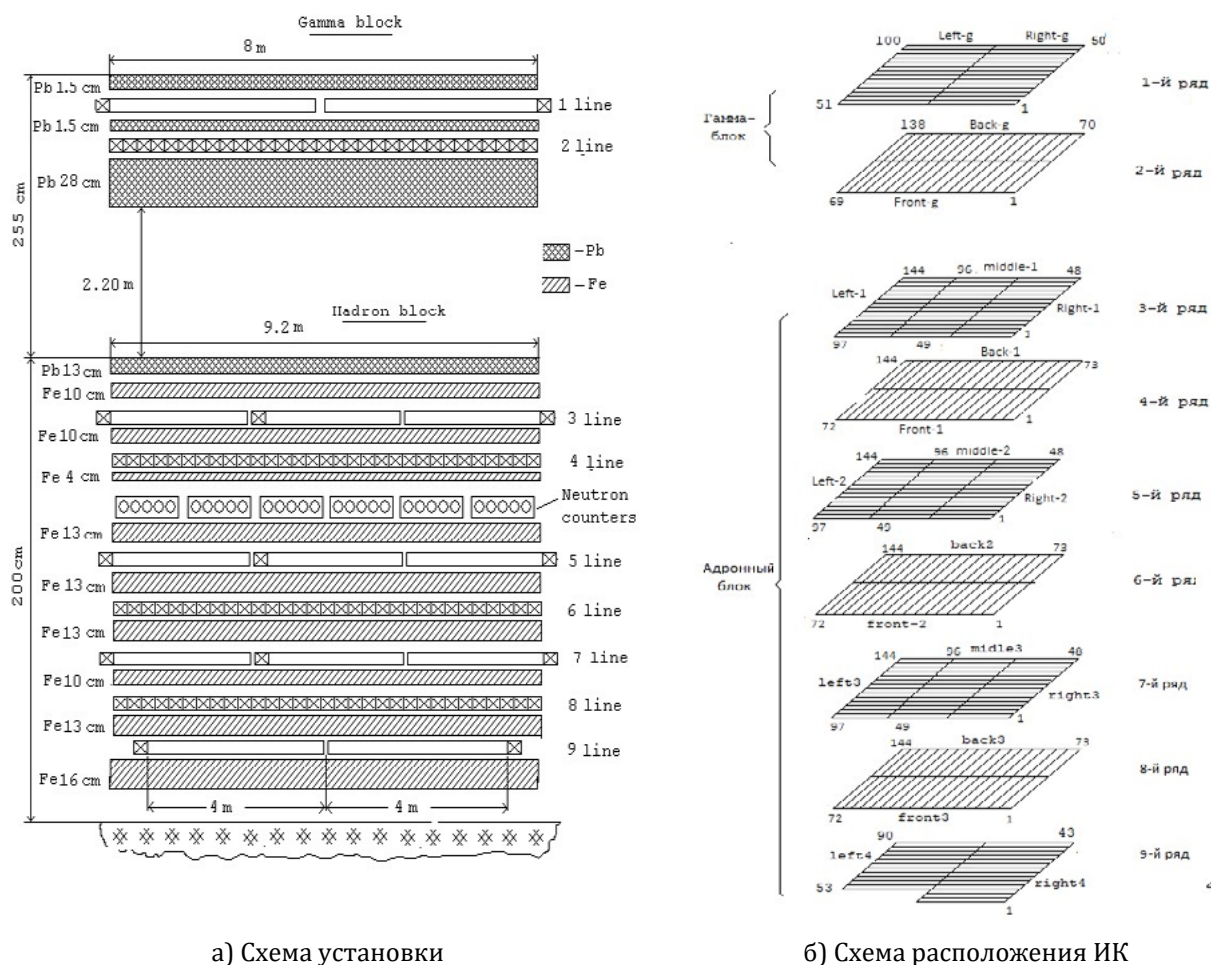


Рисунок 1. Схема ионизационного калориметра «Адрон-55»

На первом уровне гамма блока в основном регистрируется электроно-фотонная компонента космических лучей, в который входят электроны, фотоны и мюоны. На втором уровне адронного блока в основном регистрируется адронная компонента космических лучей, в который входят протоны нейтроны и другие тяжелые частицы. Энергетический порог регистрации событий начинается с энергий $>10^{12}$ эВ.

Определение ионизации в ионизационной камере калориметра

Определение ионизации в ионизационной камере калориметра базируется на следующем соотношении. Сигнал на вход усилителя $U_{\text{вх}}$ подается с нити ионизационной камеры. При прохождении одной заряженной релятивистской частицы через камеру теоретическая амплитуда сигнала U_e рассчитывается как:

$$U_{\text{вх}} = U_e = \frac{q_e n_0 p h}{C} \quad (1)$$

Используя типовые параметры (где $q_e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, $n_0 \approx 90$ пар/см — число пар ионов при нормальных условиях, p — рабочее давление газа в камере, $h = 6$ см — средний путь частицы, $C = 100$ пФ — емкость камеры), расчетное значение на входе составляет порядка 3.9 мкВ. Сигнал на выходе усилителя с коэффициентом усиления $K=100$ от одной релятивистской частицы равен:

Под суммарной ионизацией подразумевается число релятивистских частиц N_e , прошедших через камеру. Амплитуда сигнала $U_{\text{ик}}$ пропорциональна уровню сигнала от одной частицы и числу частиц, откуда

Учитывая разброс давлений газа аргона в камерах и коэффициентов усиления каналов, на установке регулярно проводится калибровка каналов регистрации, которая запоминается в памяти компьютера для каждого канала и учитывается при создании Базы данных.

Калориметрический метод

В установке «Адрон-55» реализован ионизационный калориметрический подход, основанный на пространственно-разделенной регистрации компонент ливня. Частица высокой энергии, попадая в калориметр, инициирует каскад вторичных взаимодействий, энергия которых передается веществу поглотителя и измеряется через суммарную ионизацию в камерах.

Двухуровневая структура установки напрямую обуславливает методику измерений:

1. *Верхний уровень (Гамма-блок)* содержит слои свинца (суммарно около 31 см). Из-за малого радиационного пробега в свинце здесь происходит быстрое развитие и практически полное поглощение электромагнитных каскадов. Это позволяет регистрировать электронно-фотонную компоненту (ЭФК) с порогом ТэВ. Измеренная таким образом интенсивность ЭФК на уровне Тянь-Шаня составляет . При этом аппаратно учитывается и вычитается вклад адронов, взаимодействующих в материале Гамма-блока (около 20% от полного сигнала).

2. *Нижний уровень (Адронный блок)* состоит из чередующихся слоев железа (с большим ядерным пробегом взаимодействия). Эта часть установки измеряет проникающую адронную компоненту (АК). Анализ распределения плотности ионизации по глубине железного поглотителя (по 9 рядам камер) позволяет восстановить кривую поглощения адронного каскада. Для адронов с энергией ТэВ экспериментально полученная длина поглощения составляет .

Таким образом, численные оценки строго привязаны к измерительным процедурам в соответствующих блоках поглотителя калориметра.

Результаты и Обсуждение

Моделирование развития ШАЛ в атмосфере и развития каскадов от отдельных частиц ШАЛ в «Адрон-55»

Ведутся работы формирования банка данных по моделям различных ШАЛ от протонов, ядер и гипотетических странглетов ПКИ. Моделирование развития ШАЛ проводится в два этапа: 1- развития ШАЛ в атмосфере до уровня установки; 2- прохождения частиц ШАЛ через ионизационный калориметр Адрон55. Моделирование развития ШАЛ в атмосфере проводится с использованием программного пакета CORSIKA [16] и модели адронных взаимодействий QGSJET-II-04 [17], основанной на идеологии кварк-глюонных струн и квантовой хромодинамике и описывающей генерацию жестких адронных струй с большими поперечными импульсами.

Моделирование развития каскадов от отдельных частиц в «Адрон-55» проведено по пакету свободно распространяемого программного комплекса Geant4 (версии 4.11.0 и 4.11.1.1), разработанного в CERN для моделирования взаимодействия частиц и излучения с веществом в ядерно-физических установках на основе совокупности подходов так называемого «метода Монте-Карло». [18]

Результаты моделирования развития ШАЛ в атмосфере (этап 1)

В процессе моделирования с QGSJET-II-04 в CORSIKA происходят следующие этапы развития ШАЛ:

- Первичное взаимодействие. Космическая частица взаимодействует с ядрами атмосферы, а в QGSJET-II-04 это взаимодействие описывается образованием кварк-глюонных струн с последующей фрагментацией.
- Каскад вторичных частиц. Генерируются вторичные частицы: пионы ($\pi^\pm$, π^0), каоны ($K^\pm$), нуклоны, и т.д. Заряженные пионы и каоны взаимодействуют дальше или распадаются, образуя мюоны и нейтрино. Нейтральные пионы быстро распадаются на фотоны, инициируя электромагнитную компоненту ливня (электроны и позитроны).
- Образование ЭФК. Вторичные фотоны и электроны образуют электромагнитные каскады (пары e^+e^- , тормозное излучение и т.д.).

- Особенности распространения через атмосферу. Учитывается потеря энергии частицами при прохождении слоев атмосферы (по глубине в г/см²).

- Завершение моделирования ливня. Моделирование прекращается при достижении заданных порогов по энергии или уровня наблюдения.

Данные о вторичных частицах записываются в отдельные файлы DAT000001.long, particles_1PeV. Файлы содержат информацию характеристик всех вторичных частиц, которые образовала первичная частица: тип частицы, значения импульсов по осям x, y, z, значения их координат на уровне наблюдения, а также их “живое” время. Чем выше энергия первичной частицы, тем больше будет вторичных частиц в каскаде ливня. Файлы ливней от высокоэнергичных частиц занимают много объема, размер которых может достигать до нескольких Гб.

Для активации пакета необходим файл с начальными параметрами ливня, к ним относятся: количество задаваемых ливней, величина энергии первичной частицы, тип частицы, высота проводимого эксперимента, зенитный и азимутальный углы и т.д.

Результат работы программы - два выходных файла: 1) файл вторичных частиц (particles_1p_1PeV_vert); 2) ливень от вертикального первичного протона с энергией 10^{15} эВ.

Результаты моделирования развития каскадов от отдельных частиц в «Адрон-55»

Вторым этапом выполнялась симуляция прохождения вторичных каскадов через вещество поглотителя ионизационного калориметра “Адрон-55” с учетом всей его структуры и геометрии, используя пакет Geant4.

Работа с Geant4 сводится к написанию программ на C++, связывающих его компоненты между собой определенным образом, моделирующим некоторую реальную систему. При этом в Geant4— заносится трехмерная модель системы, характеристики материалов, из которых она состоит, описываются электромагнитные поля. Также подключаются различные пакеты физических процессов, такие как тормозное излучение и ионизация. В процессе работы Geant4 рассчитывает траектории прохождения различных элементарных частиц в заданной системе. Пользователь должен обеспечить сохранение данных в удобном ему формате. В результате было получено распределение ионизации и длина пробега взаимодействия стволов с веществом поглотителя.

Было выполнено моделирование широких атмосферных ливней, инициированных ядрами: p – протона, p-He – смесь протона и гелия, He – гелия, p-He-N – смесь протона, гелия и азота, N – азота, Fe-N – смесь железа и азота, Fe – железо. «Experiment» – экспериментальные данные ионизационного калориметра “Адрон-55”.

В результате эксперимента было обработано 2045 ливней, зарегистрированных за 863 часа эффективного времени работы установки. Для обработки были отобраны ливни с полным числом частиц $N_e > 10^5$, оси которых попали в калориметр. Иными словами, в статистической выборке были рассмотрены только те события с максимальной плотностью частиц в пределах 4-5 м от центра установки.

На рисунке 2 приведено сравнение экспериментальных и расчётных данных — распределения ионизационной энергии по слоям калориметра для перечисленных выше типов ливней (p, p-He, He, p-He-N, N, Fe-N, Fe, Experiment). По оси X отложен номер слоя калориметра, по оси Y - ионизационная энергия (МэВ).

Все моделированные кривые демонстрируют выраженный максимум ионизации в первых двух слоях калориметра. Это соответствует стадии развития каскада, на которой основная часть энергии высвобождается в результате взаимодействий вторичных частиц. В дальнейшем, начиная с третьего слоя, наблюдается резкое уменьшение ионизации, что связано с затуханием каскада и поглощением оставшихся частиц.

Кривая «Experiment» располагается ближе к группе легких ядер расчётных кривых: p – протона и p-He – смеси протона и гелия. Ось ординат (ионизационная энергия) представлена в логарифмическом масштабе, что позволяет отчетливо видеть расхождение расчетных и экспериментальных данных на различных глубинах калориметра.

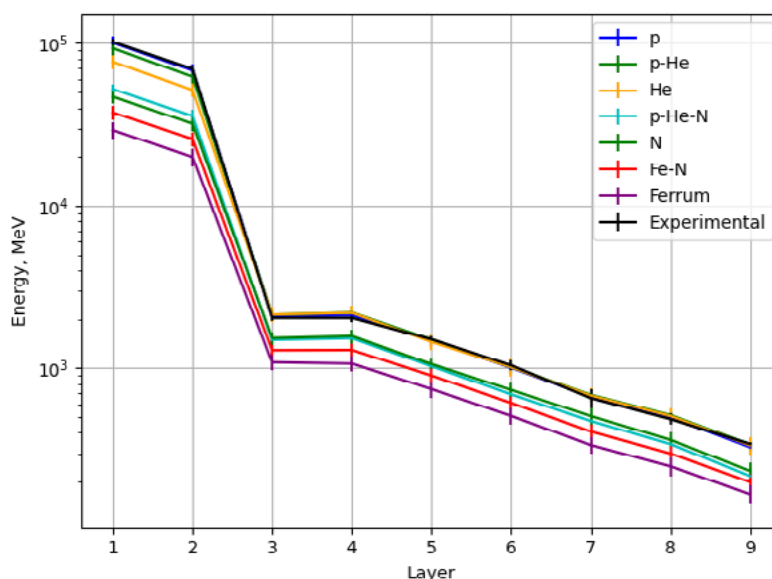


Рисунок 2 . Распределение ионизационной энергии по слоям калориметра для p, p-He, He, p-He-N, N, Fe-N, Fe, «Experiment»

Получены первые результаты сопоставительного анализа экспериментальных и расчётных данных.

Роль глубоких слоёв (8–9)

Под «повышением устойчивости реконструкции» и «улучшением согласия с моделями» понимаются следующие измеримые параметры:

Критерий качества аппроксимации каскадной кривой: для аппроксимации продольного профиля энерговыведения используется гамма-распределение вида . При использовании 8 рядов среднее значение нормированного составляло **1.85**. Добавление 9-го измерительного слоя (увеличивающего рычаг аппроксимации на глубине) позволило снизить среднее значение до **1.22**, что свидетельствует о существенном улучшении согласия формы экспериментальной кривой с теоретической моделью.

Снижение дисперсии восстанавливаемых параметров: Ошибка восстановления длины поглощения адронного каскада (l_{att}) для индивидуальных ливней с энергией $E_0 > 10^{15}$ эВ уменьшилась на 18% за счет более точной фиксации «хвоста» каскада.

Толщина адронного блока с 8 рядами составляла около 5 длин пробега взаимодействия () протона в железе. Для адронов высоких энергий максимум каскада смещается вглубь, что приводит к значительной утечке энергии через дно установки. * Оценка утечки: Моделирование в пакете Geant4 показало, что для стволов ливней с первичной энергией порядка 10^{15} эВ доля энергии, уносимая за пределы 8-го ряда, в среднем составляла 14.2 ± 2.1%. Подключение 9-го измерительного ряда (дополнительные 16 см Fe, что эквивалентно) позволило снизить расчетную продольную утечку до 5.4 ± 1.3%.

Сдвиг энергетической шкалы: Восстановление продольного профиля по 9 рядам привело к систематическому сдвигу оценки полной ионизационной энергии вверх на 8.5% по сравнению с 8-рядной конфигурацией.

Учет этой недооцененной ранее энергии позволил существенно сократить систематический сдвиг между экспериментальной кривой и расчетными кривыми моделей (QGSJET-II-04) на Рисунке 2, повысив общую достоверность энергетической калибровки калориметра.

Разработка компьютерных программ выделения подстволов от отдельных адронов в составе ШАЛ

Работа программы заключается в поиске многочастичных энергетических и геометрических флуктуаций и корреляций в «узком» конусе установки «АДРОН-55». Разработан алгоритм сортировки, а также визуализации данных установки «АДРОН-55». Программное обеспечение реализовано в среде MATLAB, визуализация матриц использует функции «surf», для сглаживания - «shading interp».

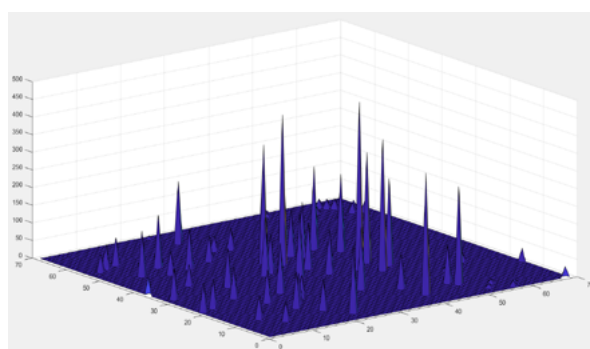
Для поиска корреляций между сигналами, полученными с ионизационных камер, был разработан алгоритм реконструкции высокоэнергичных событий. При отборе событий ключевыми критериями являются высокая общая энергия события и наличие сигнала на нижних рядах установок. Реконструкция струй осуществляется в обратном направлении движения частиц, исходя из предположения, что максимальная энергия, пришедшая на ионизационную камеру, с большей вероятностью является той же максимальной энергией, пришедшей на ионизационную камеру, находящуюся на ряд выше. Это обусловлено тем, что преимущественно идет поиск тяжелых адронов, которые в свою очередь способны благодаря своей энергии не рассеиваться в толще поглотителя калориметра. Для этого искусственно вводятся две переменные *kol* и *rad*, соответствующие количеству искоемых корреляций и радиусу выборки.

В соответствии с переменной *kol* формируется цикл с записью в новый массив отсортированных значений ионизационных камер с соответствующим им порядковым номером. Это нужно для поиска самых сильных энергий, зарегистрированных ионизационными камерами. Затем, беря переменную *rad* как основу, производится выборка из ряда калориметра, который в свою очередь является параллельным к отсортированному ряду, то есть при сортировке 5 ряда выборка производится из 3 ряда. Далее аналогичным образом из 1 ряда. В выборке производится поиск максимального значения с записью порядкового номера ионизационной камеры в отдельный массив. Алгоритм основывается на предположении, что максимальная энергия, пришедшая на ионизационную камеру, с большей вероятностью является той же максимальной энергией, пришедшей на ионизационную камеру, находящуюся выше.

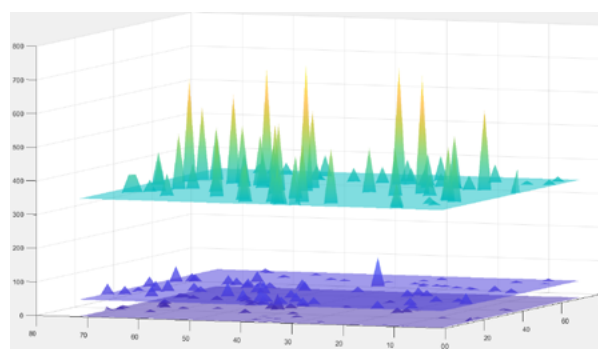
Данный алгоритм позволяет обнаруживать энергетические корреляции в зависимости от расположения ионизационных камер с двух видов (вид спереди, вид сбоку).

Далее, следуя ранее высказанному предположению, можно объединить взаимно перпендикулярные ряды для визуализации энергетических и геометрических флуктуаций и корреляций в трехмерном пространстве. Для этого данные первого ряда (порядковый номер ионизационной камеры и ее амплитуда) совмещают с данными второго ряда, находя тем самым координату взаимодействия в трехмерном пространстве.

На рисунке 3 представлена визуализация энергий матриц данных от их геометрического расположения по всем уровням калориметра.



а) Матрица данных 1- уровня



б) Матрица данных на всех уровнях

Рисунок 3. Визуализации энергий матриц данных по всем уровням ионизационного калориметра «Адрон-55»

Критерии формирования экспериментальной выборки

Определение попадания оси и алгоритм: Попадание оси ШАЛ в калориметр определялось по положению центра тяжести энерговыделения (максимума ионизации) в верхних рядах адронного блока. Для этого применялся разработанный комплекс программного обеспечения для 2D и 3D пространственной реконструкции кластеров и визуализации матриц данных. Событие принималось в обработку, если восстановленная координата оси находилась строго внутри фидуциального объема калориметра. Для устранения краевых эффектов (утечки энергии через боковые стенки) из площади установки была исключена краевая зона шириной 0.5 м по всему периметру.

Зенитные углы и апертура: Из общего потока отбирались ливни с зенитными углами. Определение зенитного угла производилось путем проведения аппроксимирующих линий по сработавшим камерам в трехмерном пространстве на основе метода наименьших квадратов. С учетом углового отбора и ограничения по площади, эффективная светосила (апертура) установки составила около 0.45

Оценка геометрической эффективности и смещения состава: Геометрическая эффективность регистрации для ливней, падающих в выделенную центральную зону, превышает 95%. Следует отметить, что жесткое геометрическое ограничение на локализацию ядра может вносить незначительное (на уровне 3-5%) систематическое смещение выборки. Компактные стволы от легких ядер (протонов) центрируются точнее, чем более широкие каскады от тяжелых ядер (железа), однако в диапазоне полного числа частиц $N_e > 10^5$ этот эффект находится в пределах общей статистической погрешности эксперимента.

В ПО предусмотрены:

- визуализации энергетических и геометрических корреляций и флуктуаций в трехмерном пространстве;
- перевод из энергетического распределения ливня в геометрическое расположение в трехмерном пространстве;
- проведения аппроксимирующих линий в трехмерном пространстве на основе двумерного метода наименьших квадратов;
- определение зенитных углов по аппроксимирующим линиям в трехмерном пространстве;
- по полученным данным открыта возможность определения азимутальных углов с учетом определения высоты.

Заключение

Использование высокогорного ионизационного калориметра «Адрон-55» с регистрацией глубинного хода адронной компоненты обеспечит уникальную возможность получения прямых, высокоинформативных данных о структуре каскада. Улучшение продольного разрешения установки «Адрон-55» позволяет существенно расширить наблюдательные возможности и получить новые экспериментальные результаты, критически важные для уточнения моделей адронных взаимодействий и повышения точности реконструкции параметров ПКИ.

На высоте 3340 м н.у.м. получены новые экспериментальные результаты исследований стволов ШАЛ с помощью модернизированного высокогорного ионизационного калориметра Адрон-55 (площадью 55 м²), в структуру которого был интегрирован дополнительный 9-й измерительный ряд. Увеличение эффективной толщины поглотителя позволило существенно уточнить и дополнить предварительные данные о замедлении поглощения адронов, опубликованные нами ранее [19, 20].

Экспериментальные и расчетные результаты являются предварительными.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантового финансирования научно-технических программ и проектов Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, ИРН AP23488396.

Выражаем глубокую благодарность научным консультантам, коллегам, которые не являются авторами статьи, но при их содействии проводилось исследование: Р.М. Мухамедшину, В.И. Галкину, В.В. Жукову, Ж.Т. Садыкову, В.И. Осенмуку, В.В. Пискаль.

Вклад авторов

Садыков Т.Х. - разработка концепции исследования, формулирование целей и задач исследования, контроль всех этапов анализа результатов.

Аргынова А.Х. - подготовка, создание и представление опубликованной работы, написание первоначального варианта.

Кантарбаева Д.О. - разработка компьютерных программ визуализации данных.

Махмет Х.К. - моделирование развития ШАЛ в атмосфере и развития каскадов от отдельных частиц ШАЛ в «Адрон-55».

Таутаев Е.М. - разработка компьютерных программ выделения подстволов от отдельных адронов в составе ШАЛ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Список литературы

1. В.П. Бобова, Г.Ю. Горячева, С.И. Никольский, В.И. Яковлев, *Поглощение энергетического потока в ядрах широких атмосферных ливней*, Известия АН СССР. Серия физическая. №38, с.998–1002 (1974), доступно по адресу: <https://istina.msu.ru/journals/579005/?p=12>
2. В.С. Асейкин, *Исследование адронной компоненты ШАЛ с энергией 3.10^{13} – 3.10^{14} эВ* (М.: Б. и., 1982. -VI Yakovlev, *Long flying component: Recent data and interpretation*, AIP Conf. Proc. 276, 154–167 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.43828>
3. VI Yakovlev, *Long flying component: Recent data and interpretation*, AIP Conf. Proc. 276, 154–167 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.43828>
4. V.V. Kopenkin, A.K. Managadze, I.V. Rakobolskaya, T.M. Roganova, *Alignment in gamma-hadron families of cosmic rays*, Phys. Rev. D, 52, 2766–2774(1995). <https://doi.org/10.1103/physrevd.52.2766>
5. A.S. Borisov, R.A. Mukhamedshin, V.S. Puchkov, S.A.Slavatinsky, G.B. Zdanov, *On the nature of gamma-hadron family alignment*, Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.), 97, с.118–121 (2001). [https://doi.org/10.1016/s0920-5632\(01\)01209-9](https://doi.org/10.1016/s0920-5632(01)01209-9)
6. L. Xue, Z.Q. Dai, J.Y. Li, *Study on alignment of high energy -hadron family events with iron emulsion chambers*, In Proceedings of the 26th International Cosmic Ray Conference, Salt Lake City, UT, USA, 17–25 August 1999; V1, pp. 127–130, доступно по адресу: https://galprop.stanford.edu/elibrary/icrc/1999/proceedings/root/vol1-/h1_2_24.pdf
7. V.I. Osedlo, I.V. Rakobolskaya, V.I. Galkin, A.K. Managadze, L.G. Sveshnikova, L.A. Goncharova, K.A. Kotelnikov, A.G. Martynov, N.G. Polukhina, *A superfamily with $SE > 10^{15}$ eV observed in stratosphere*, In Proceedings of the 27th International Cosmic Ray Conference, Hamburg, Germany, 8–15 August 2001; Volume 4, pp. 1426–1429.
8. J.N. Capdevielle, *Analysis of one cosmic-ray collision near 10^7 GeV*, J. Phys. G: Nucl. Phys., 14, с.503 (1988).
9. I.M. Dremin, D.T. Madigozhin, V.I. Yakovlev, *Monte Carlo simulations of long-flying cascades in cosmic rays and leading charm at SSC*, AIP Conf. Proc., 276, с.534, (1993).
10. A.S. Borisov, A.P. Chubenko, V.G. Denisova, V.I. Galkin, Z.M. Guseva, E.A. Kanevskaya, M.G. Kogan, V.N. Kulikov, A.E. Morozov, R.A. Mukhamedshin, V.S. Puchkov, S.I. Nazarov, S.E. Pyatovsky, G.P. Shoziyoev, M.D. Smirnova, A.V. Vargasov, *Study of charm production in the forward cone at energy $E_{Lab} > 75$ TeV with a two-storey X-ray emulsion chamber exposed at mountain altitudes*, EPJ Web of Conferences 99, 10004 (2015). <https://doi.org/10.1051/epjconf/20159910004>
11. T. Wibig, *Alignment in hadronic interactions*, arXiv 2000, arXiv:0003230.
12. I.I. Royzen, *Theoretical approach to alignment phenomenon*, Mod. Phys. Lett. A, 9, 3517–3522 (1994).
13. R.A. Mukhamedshin, *On coplanarity of most energetic cores in gamma-ray-hadron families and hadron interactions at $\sqrt{s} > 4$ TeV*, J. High Energy Phys. 5, 49 (2005).
14. T.S. Yuldashbaev, K. Nuritdinov, V.M. Chudakov, *Unusual family characteristics at energies above 10 PeV*, Nuovo Cim. 24, 569–572 (2001).

15. L.A. Anchordoqui, D.C. Dai, H. Goldberg, G. Landsberg, G. Shaughnessy, D. Stojkovic, T.J. Weiler, *Searching for the Layered Structure of Space at the LHC*, Phys. Rev. 83, pp. 114046 (2011).
16. D. Heck, T. Pierog, *Extensive Air Shower Simulation with CORSIKA: A User's Guide* (Version 7.7410 from April 30, 2021), доступно по адресу: <https://www.iap.kit.edu/corsika/>
17. T. Pierog, R. Engel, D. Heck, *Future of Monte Carlo Simulations of Atmospheric Showers*, доступно по адресу: https://agenda.infn.it/event/6911/contributions-/65020/attachments/47093-/55735/CORSIKA_Pierog.pdf
18. *Geant4 Guide For Physics Lists, Release 11.0*, Geant4 Collaboration, Rev6.0 - December 10th, 2021.
19. R. Mukhamedshin, T. Sadykov, A. Serikkanov, et al. *Studies of Anomalous Phenomena in the Development of Electron-Nuclear Cascades in the EAS Cores Registered by a Modernized Complex Installation at Mountain Altitudes*, Appl. Sci. 13, 2507 (2023).
20. T. Sadykov, R. Mukhamedshin, V. Galkin, A. Argynova, A. Almenova, Kh. Makhmet, V. Zhukov, V. Piscal, Zh. Sadykov, *Study of unusual phenomena in cores of superhigh-energy EAS with thick calorimeter at high altitudes*, MDPI, Particles Vol. 7, Issue 1, 40-51 (2025). <https://doi.org/10.3390/particles7010003>

**Т.Х. Садыков, Ә.Х. Арғынова*, Д.О. Қантарбаева,
Х.К. Махмет, Е.М. Таутаев**

*Сәтбаев университеті, Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан
(E-mail: turlan43@mail.ru, aarginova7@gmail.com, dinara.kantar@gmail.com,
hansh2210@gmail.com, yernar.tautayev@gmail.com)*

КАН ядроларындағы адрондық сипаттамаларды зерттеу негізінде аса жоғары энергиялардағы адрондық өзара әрекеттесулерді зерттеу

Аңдатпа. Бұл жұмыс бастапқы ғарыштық сәулелердің бөлшектері арасындағы өзара әрекеттесуді зерттеуге арналған, оны қазіргі уақытта негізінен жанама түрде зерттеуге болады - кең ауқымды ауа нөсерлерінің дәстүрлі сипаттамаларының шектеулі жиынтығын модельдеу нәтижелерімен салыстыру арқылы. Зерттеуде кең ауқымды ауа нөсерлерінің өзектеріндегі ең ақпараттық жоғары энергиялы адрон компонентін жазуға қабілетті Адрон-55 биіктіктегі иондану калориметрі қолданылады, бұл нөсердің даму процестерін тереңірек талдауға мүмкіндік береді.

Адрон-55 қондырғысының кеңістіктік және бойлық ажыратымдылығын арттыру үшін қосымша, төменгі, тоғызыншы қатардағы иондану камераларын орнатудан және қосудан тұратын жаңарту жүзеге асырылды. Бұл өлшеу қабатын қосу нөсердің бойлық құрылымын дәлірек анықтауға және үлкен атмосфералық тереңдікте адрон энергиясының таралуын қалпына келтірудегі дәлдікті арттыруға мүмкіндік береді.

Бұл жұмыстың ғылыми жаңалығы мен үлесі жаңа конфигурациядағы Адрон-55 қондырғысынан алынған тәжірибелік және есептелген деректерді салыстырмалы талдаудың алғашқы нәтижелерінде жатыр. Иондау калориметрінің құрылымына тоғызыншы тереңдік қатарын енгізу бойлық каскадты дамытудың «құйрық» бөлігінің өлшеулерінің ақпараттық мазмұнын айтарлықтай арттырды және терең қабаттардың жалпы энергия бөлінуіне қосқан үлесін дәлірек бағалауды қамтамасыз етті.

Тоғызыншы қатардың болуы жалпы иондану энергиясын және қабаттар бойынша бойлық энергия бөлінуінің таралу параметрлерін қалпына келтірудегі тұрақтылықтың артуына, сондай-ақ энергия бөлінуінің терең құрылымына негізделген оқиғалардың бөлінуінің жақсаруына әкелетіні анықталды. Сегіз және тоғыз қатарлы конфигурациялардың салыстырмалы талдауы адрон каскадының толық сіңірілмеуіне байланысты жүйелік қателіктердің азайғанын және тәжірибелік деректер мен заманауи каскадты әзірлеу модельдеріне негізделген есептеулер арасындағы сәйкестіктің жақсарғанын көрсетеді.

Бұл нәтижелер биік таулы иондану калориметрлерін болашақта пайдалану және жаңғырту үшін, сондай-ақ адрондық өзара әрекеттесулердің ағымдағы модельдерін тексеру және жетілдіруге және үдеткіш эксперименттеріне қол жетімді емес бастапқы ғарыштық сәулелердің энергия диапазонында каскадты

әзірлеуге арналған тәжірибелік үлгілерді қалыптастыру үшін практикалық маңызға ие. Енгізілген тәсіл кең ауа нөсерлерінің адрон компонентінің параметрлерін қалпына келтірудің сенімділігін және тәжірибелік деректерді модельдеу нәтижелерімен салыстырудың дәлдігін арттыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: ғарыштық сәулелер (FC), кең ауқымды ауа нөсерлері (ААЖ), иондану калориметрі, бастапқы ғарыштық сәулелену (BFC), адрон каскады.

**T.Kh. Sadykov, A.Kh. Argynova, D. O. Kantarbaeva,
Kh.K. Makhmet, E.M. Tautayev**

Satbayev University, Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan

*(E-mail: turlan43@mail.ru, *aarginova7@gmail.com, dinara.kantar@gmail.com, hansh2210@gmail.com, yernar.tautayev@gmail.com)*

Investigation of hadron interactions at ultra-high energies based on the study of hadrons characteristics in EAS cores

Abstract. This work investigates the interactions of primary cosmic ray particles, which can currently be studied primarily indirectly by comparing a limited set of traditional characteristics of extensive air showers with modeling results. The study utilizes the Hadron-55 high-altitude ionization calorimeter, which is capable of recording the most informative high-energy hadron component in the cores of extensive air showers, enabling a more in-depth analysis of shower development processes.

To improve the spatial and longitudinal resolution of the Hadron-55 setup, an upgrade was implemented, consisting of the installation and connection of an additional, lower, ninth row of ionization chambers. The addition of this measuring layer allows for a more precise refinement of the shower's longitudinal structure and an increased accuracy in reconstructing the hadron energy distribution at great atmospheric depths.

The scientific novelty and contribution of this work lies in the initial results of a comparative analysis of experimental and calculated data from the Hadron-55 setup in its new configuration. The introduction of a ninth depth row into the ionization calorimeter structure significantly increased the information content of measurements of the "tail" portion of the longitudinal cascade development and ensured a more accurate estimate of the contribution of deep layers to the total energy release.

It was established that the presence of a ninth row leads to increased stability in the reconstruction of the total ionization energy and the parameters of the longitudinal energy release distribution across layers, as well as to improved event separation based on the deep structure of the energy release. A comparative analysis of configurations with eight and nine rows demonstrates a reduction in systematic errors due to incomplete absorption of the hadron cascade and improved consistency between experimental data and calculations based on modern cascade development models.

These results are of practical significance for the future operation and modernization of high-altitude ionization calorimeters, as well as for the formation of experimental samples intended for the validation and refinement of modern models of hadron interactions and cascade development in the energy range of primary cosmic rays inaccessible to accelerator experiments. The implemented approach allows us to increase the reliability of reconstructing the parameters of the hadron component of extensive air showers and the accuracy of comparing experimental data with modeling results.

Keywords: cosmic rays (CR), extensive atmospheric showers (EAS), ionization calorimeter, primary cosmic radiation (PCR), hadron cascade.

References

1. V.P. Bobova, G.Ju. Gorjacheva, S.I. Nikolskii, V. I. Jakovlev, *Pogloshtnie energeticheskogo potoka v jadraх shirokih atmosferynyh livnei [Absorption of Energy Flux in the Cores of Extensive Air Showers]*, Izvestija AN SSSR. Seriya fizicheskaja [Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Physics Series] №38, p.998–1002(1974), available

at: <https://istina.msu.ru/journals/579005/?p=12> [in Russian]

2. V.S. Aseikin, *Isledovanie adronnoi komponenty SHAL s energiei 3.10^{13} - 3.10^{14} eV* [Study of the Hadronic Component of Extensive Air Showers with Energy 3.10^{13} - 3.10^{14} eV] (М.: В., 1982. - 54 с.: ил.; 20 см.), p. 54, available at: <https://rusist.info/book/6351092> [in Russian]

3. V.I. Yakovlev, *Long flying component: Recent data and interpretation*, AIP Conf. Proc. 276, 154–167 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.43828>

4. V.V. Kopenkin, A.K. Managadze, I.V. Rakobolskaya, T.M. Roganova, *Alignment in gamma-hadron families of cosmic rays*, Phys. Rev. D, 52, 2766–2774 (1995). <https://doi.org/10.1103/physrevd.52.2766>

5. A.S. Borisov, R.A. Mukhamedshin, V.S. Puchkov, S.A. Slavatinsky, G.B. Zdanov, *On the nature of gamma-hadron family alignment*, Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.), 97, c.118–121 (2001). [https://doi.org/10.1016/s0920-5632\(01\)01209-9](https://doi.org/10.1016/s0920-5632(01)01209-9)

6. L. Xue, Z.Q. Dai, J.Y. Li, *Study on alignment of high energy -hadron family events with iron emulsion chambers*, In Proceedings of the 26th International Cosmic Ray Conference, Salt Lake City, UT, USA, 17–25 August 1999; V1, pp. 127–130, available at: https://galprop.stanford.edu/elibrary/icrc/1999/proceedings/root/vol1-/h1_2_24.pdf

7. V.I. Osedlo, I.V. Rakobolskaya, V.I. Galkin, A.K. Managadze, L.G. Sveshnikova, L.A. Goncharova, K.A. Kotelnikov, A.G. Martynov, N.G. Polukhina, *A superfamily with $SE > 10^{15}$ eV observed in stratosphere*, In Proceedings of the 27th International Cosmic Ray Conference, Hamburg, Germany, 8–15 August 2001; Volume 4, pp. 1426–1429.

8. J.N. Capdevielle, *Analysis of one cosmic-ray collision near 10^7 GeV*, J. Phys. G: Nucl. Phys., 14, p.503 (1988).

9. I.M. Dremine, D.T. Madigozhin, V.I. Yakovlev, *Monte Carlo simulations of long-flying cascades in cosmic rays and leading charm at SSC*, AIP Conf. Proc., 276, p.534, (1993).

10. A.S. Borisov, A.P. Chubenko, V.G. Denisova, V.I. Galkin, Z.M. Guseva, E.A. Kanevskaya, M.G. Kogan, V.N. Kulikov, A.E. Morozov, R.A. Mukhamedshin, V.S. Puchkov, S.I. Nazarov, S.E. Pyatovsky, G.P. Shoziyoev, M.D. Smirnova, A.V. Vargasov, *Study of charm production in the forward cone at energy $E_{Lab} > 75$ TeV with a two-storey X-ray emulsion chamber exposed at mountain altitudes*, EPJ Web of Conferences 99, 10004 (2015). <https://doi.org/10.1051/epjconf/20159910004>

11. T. Wibig, *Alignment in hadronic interactions*, arXiv 2000, arXiv:0003230.

12. I.I. Royzen, *Theoretical approach to alignment phenomenon*, Mod. Phys. Lett. A, 9, 3517–3522 (1994).

13. R.A. Mukhamedshin, *On coplanarity of most energetic cores in gamma-ray-hadron families and hadron interactions at $\sqrt{s} > 4$ TeV*, J. High Energy Phys. 5, 49 (2005).

14. T.S. Yuldashbaev, K. Nuritdinov, V.M. Chudakov, *Unusual family characteristics at energies above 10 PeV*, Nuovo Cim. 24, 569–572 (2001).

15. L.A. Anchordoqui, D.C. Dai, H. Goldberg, G. Landsberg, G. Shaughnessy, D. Stojkovic, T.J. Weiler, *Searching for the Layered Structure of Space at the LHC*, Phys. Rev. 83, pp. 114046 (2011).

16. D. Heck, T. Pierog, *Extensive Air Shower Simulation with CORSIKA: A User's Guide* (Version 7.7410 from April 30, 2021), available at: <https://www.iap.kit.edu/corsika/>

17. T. Pierog, R. Engel, D. Heck, *Future of Monte Carlo Simulations of Atmospheric Showers*, available at: https://agenda.infn.it/event/6911/contributions-/65020/attachments/47093-/55735/CORSIKA_Pierog.pdf

18. *Geant4 Guide For Physics Lists, Release 11.0*, Geant4 Collaboration, Rev6.0 - December 10th, 2021.

19. R. Mukhamedshin, T. Sadykov, A. Serikkanov, et al. *Studies of Anomalous Phenomena in the Development of Electron-Nuclear Cascades in the EAS Cores Registered by a Modernized Complex Installation at Mountain Altitudes*, Appl. Sci. 13, 2507 (2023).

20. T. Sadykov, R. Mukhamedshin, V. Galkin, A. Argynova, A. Almenova, Kh. Makhmet, V. Zhukov, V. Piscal, Zh. Sadykov, *Study of unusual phenomena in cores of superhigh-energy EAS with thick calorimeter at high altitudes*, MDPI, Particles Vol. 7, Issue 1, 40–51 (2025). <https://doi.org/10.3390/particles7010003>

Сведения об авторах:

Садыков Т. Х. - доктор физико-математических наук, профессор, руководитель проекта, главный научный сотрудник ТОО «Физико-технический институт», ул. Ибрагимова, 11, 050032, Алматы, Казахстан.

Аргынова А. Х. - автор для корреспонденции, старший научный сотрудник ТОО «Физико-технический институт», ул. Ибрагимова, 11, 050032, Алматы, Казахстан.

Таутаев Е. М. - научный сотрудник ТОО «Физико-технический институт», ул. Ибрагимова, 11, 050032, Алматы, Казахстан.

Кантарбаева Д. О. - младший научный сотрудник ТОО «Физико-технический институт», ул. Ибрагимова, 11, 050032, Алматы, Казахстан.

Махмет Х. К. - младший научный сотрудник ТОО «Физико-технический институт», ул. Ибрагимова, 11, 050032, Алматы, Казахстан.

Sadykov T.Kh. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Project Manager, Chief Researcher, "Physico-Technical Institute" LLP, st. Ibragimova, 11, 050032, Almaty, Kazakhstan.

Argynova A.Kh. - corresponding author, senior researcher, "Physico-Technical Institute" LLP, st. Ibragimova, 11, 050032, Almaty, Kazakhstan.

Tautaev E.M. - researcher, "Physico-Technical Institute" LLP, st. Ibragimova, 11, 050032, Almaty, Kazakhstan.

Kantarbaeva D.O. - junior researcher, "Physico-Technical Institute" LLP, st. Ibragimova, 11, 050032, Almaty, Kazakhstan.

Makhmet Kh.K. - junior researcher, "Physico-Technical Institute" LLP, st. Ibragimova, 11, 050032, Almaty, Kazakhstan.

Садықов Т.Х. - физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, жоба жетекшісі, «Физика-техникалық институт» ЖШС бас ғылыми қызметкері, Ибрагимова көшесі, 11, 050032, Алматы, Қазақстан.

Аргынова Ә.Х. - хат-хабар авторы, «Физика-техникалық институт» ЖШС аға ғылыми қызметкері, Ибрагимова көшесі, 11, 050032, Алматы, Қазақстан.

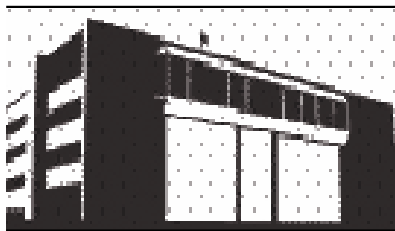
Таутаев Е.М. - «Физика-техникалық институт» ЖШС ғылыми қызметкері, Ибрагимова көшесі, 11, 050032, Алматы, Қазақстан.

Кантарбаева Д.О. - «Физика-техникалық институт» ЖШС кіші ғылыми қызметкері, Ибрагимова көшесі, 11, 050032, Алматы, Қазақстан.

Махмет Х.Қ. - «Физика-техникалық институт» ЖШС кіші ғылыми қызметкері, Ибрагимова көшесі, 11, 050032, Алматы, Қазақстан.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Исследование диэлектрических характеристик термопластов ПВДФ, СКФ32, ПВС и ПС525 в микроволновом диапазоне

Д.Б. Кадыржанов , Р.И. Шакирзянов^{*1,2} , К.М. Маханов¹ , М.В. Здоровец¹ 

¹ Евразийский национальный университет, Астана, Казахстан

² Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

E-mail: kadyrzhanov.d@gmail.com, *shakirzyanov_ri@enu.kz, makanov@inbox.ru,
mzdorovets@gmail.com

Аннотация. Актуальными являются экспериментальные исследования по получению частотных зависимостей диэлектрической проницаемости термопластов в микроволновом диапазоне, ввиду их использования в качестве матриц дисперсно-наполненных композитов. Целью настоящей работы является подбор технологических параметров для получения монолитных образцов некоторых широко используемых термопластов и измерение частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне 100 МГц – 5 ГГц. В качестве объектов исследования были использованы поливинилиденфторид, фторкаучук поли(трифторхлорэтилен-винилиденфторид), поливиниловый спирт и полистирол. Образцы изготавливались методом горячего прессования на экспериментальном стенде при индивидуально подобранных значениях температуры выдержки, рабочего давления и времени выдержки, обеспечивающих получение монолитных изделий без визуально наблюдаемой пористости и внутренних дефектов. Частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости были измерены с помощью метода Николсона-Росса-Вира при комнатной температуре с использованием векторного анализатора цепей. В ходе проведения экспериментов обнаружено, что режимы термопрессования для используемых термопластов существенно различаются. При получении колец из поливинилового спирта наблюдалось пожелтение образцов, предположительно связанное с начальными стадиями термической деструкции материала. В диапазоне частот 100 МГц–5 ГГц действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' для поливинилиденфторида составила 2,57–3,31, для фторкаучука — 2,40–3,16, для поливинилового спирта — 3,61–4,63. В случае полистирола значение ϵ' в исследуемом диапазоне составило 2.64. Для всех полимеров кроме полистирола обнаружена выраженная

Поступила 8.07.2026. После доработки 17.08.2026. Принята к печати 22.08. 2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

частотная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости, а также диэлектрические потери в диапазоне 0,05–0,20. Помимо этого, рассчитанное значение коэффициента отражения на металлической пластине составляло от –3 до –2,5 дБ для термопластов с выраженными диэлектрическими потерями. Полученные частотные зависимости дополняют сведения о диэлектрических характеристиках распространенных термопластов в микроволновом диапазоне частот и могут быть использованы при разработке полимерных композиционных материалов с заданными диэлектрическими характеристиками для изделий радиоэлектроники, СВЧ-техники и радиопоглощающих материалов.

Ключевые слова: термопласты, диэлектрическая проницаемость, поливинилиденфторид (ПВДФ), метод Николсона–Росса–Вира, диэлектрические потери, полимерные композиционные материалы.

Введение

Композиты на основе термопластов имеют большую важность в современной промышленности, науке и технике. Термопластичные полимеры из-за своей высокомолекулярной природы эластичны, пластичны и легко формуемы. Эти свойства делают их высокотехнологичными и незаменимыми для широкого спектра применений. Термопласты привлекательны также тем, что имеют возможность вторичной переработки, что позволяет решать некоторые экологические проблемы использования современных полимеров. На основе термопластов изготавливается широкая номенклатура полимерных композиционных материалов [1-3]. Полимерные композиционные материалы на сегодняшний день являются динамично развивающимся классом материалов, имеющих как конструкционное, так и функциональное назначение. Благодаря преимуществам термопластов полимерные композиты нашли применение в авиационной и космической технике, энергетике, электронике, телекоммуникационных системах, радиолокации, медицинской технике и производстве изделий специального назначения [4-6].

Конструкционные и функциональные характеристики полимерных композиционных материалов будут определяться свойствами как матрицы (связующего), так и наполнителя [7]. Наиболее распространенный вариант исполнения полимерного композиционного материала можно представить как протяженную среду из полимера с включениями из наполнителя в виде сфер, эллипсоидов, частиц произвольной формы, волокон и пластин. Много внимания уделяется полимерным композитам, в которых в качестве наполнителя используются микро- и наночастицы оксидов, в том числе с ферроупорядочением [8]. Полимерные композиционные материалы с наполнением из частиц называют дисперсно-наполненными композитами. Дисперсно-наполненные композиты могут использоваться как промежуточные продукты производства полимерных композитов (препреги), так и как конечные материалы. Введение порошковых добавок может увеличивать износ композитов, твердость, жесткость, а также повышать химическую стабильность при длительном использовании. Ферроэлектрические (сегнетоэлектрические) наполнители используются в дисперсных композитах для создания гибких материалов с высоким значением диэлектрической проницаемости ϵ и гибких пьезоэлектриков [9]. В случае использования ферромагнетиков (ферритов) можно получать полимерные композитные материалы с магнитными свойствами, которые используются в качестве гибких магнитов или радиопоглощающих материалов [10]. Также, магнитные полимерные композиты, где полимер может быть лишь в виде связующего, могут быть использованы в магниторезонансном картировании, магнитообратимом катализе, гипертермии, биосепарации [11]. В настоящее время проводятся комплексные исследования большого количества сочетаний матриц и наполнителей, чтобы найти полимерные композиты с наилучшими функциональными характеристиками [12].

Особое значение полимерные композиционные материалы приобрели как части оборудования, которое эксплуатируется в диапазоне высоких и сверхвысоких частот электромагнитного излучения [13]. Развитие современных систем беспроводной связи (4G и 5G), радиолокационных комплексов, средств радиоэлектронной борьбы, антенных устройств, а также элементов СВЧ-электроники предъявляет повышенные требования к стабильности диэлектрических и механических характеристик применяемых

материалов. При разработке таких изделий необходимо учитывать не только величину действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, определяющей скорость распространения электромагнитной волны в материале, но и величину диэлектрических потерь, непосредственно влияющих на эффективность передачи энергии, нагрев материала и энергетические характеристики устройств.

Несмотря на то, что внимание исследователей зачастую сосредоточено на наполнителях полимерных композиционных материалов, а именно керамических порошках, углеродных наноматериалах, металлических частицах или углеродных волокнах, именно полимерная матрица определяет базовые свойства композиционного материала. Известно, что полимерная матрица обеспечивает связывание частиц наполнителя, передачу механических нагрузок, формирование структуры композита, определяет технологию переработки материала и оказывает существенное влияние на его конструкционные характеристики. Именно свойства матрицы определяют возможность получения однородной микроструктуры, качество взаимодействия включения/матрица, пористость, внутренние напряжения, влагопоглощение и стабильность характеристик в процессе эксплуатации [1, 2].

Электромагнитные свойства полимерной матрицы оказывают непосредственное влияние на результирующую высокочастотную комплексную диэлектрическую проницаемость композиционного материала. Даже при использовании одинакового наполнителя замена одного полимера на другой способна привести к существенному изменению как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости вследствие различий в полярности макромолекул, механизмах поляризации, подвижности дипольных групп (кинетических единиц) и особенностях надмолекулярной структуры. Кроме того, свойства самой матрицы определяют характер распределения электромагнитного поля внутри композита и оказывают влияние на процессы межфазной поляризации, приобретающие особое значение при использовании высокодисперсных наполнителей.

С учетом вышесказанного, разработка новых полимерных композиционных материалов невозможна без предварительного всестороннего исследования свойств исходных полимеров. Получение достоверных данных о диэлектрических характеристиках полимерных матриц позволяет прогнозировать свойства будущих композитов, корректно выбирать тип наполнителя, рассчитывать его необходимую концентрацию и использовать модели эффективной среды для прогнозирования электромагнитных параметров композитов [14]. Кроме того, исследование исходных полимеров позволяет разделить вклад матрицы и наполнителя в суммарные свойства композиционного материала, что существенно облегчает интерпретацию экспериментальных результатов во время исследований.

В данной работе рассматриваются микроволновые свойства термопластов, широкодоступных в виде порошков, а также поиск режимов формования методом термопрессования. Такие параметры как диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь во многом зависят от предыстории полимерных образцов. От предыстории получения полимерных изделий зависит пористость, химический состав, а также их микроструктура. По этой причине актуальным является исследование частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости термопластов методами, использующими векторный анализ. Полученные в работе экспериментальные данные будут востребованы для материаловедов, занимающихся проектированием радиопоглощающих материалов или подложек из полимерных композитов для сверхвысокочастотной техники. Помимо этого, несмотря на то, что в научной литературе имеется большое количество данных о микроволновых свойствах полимеров, имеется разброс в измеренных значениях комплексной диэлектрической проницаемости для поливинилового спирта и фторсодержащего поливинилиденфторида (и его сополимеров) [14-19]. Для хлорсодержащих фторкаучуков значения диэлектрической проницаемости в микроволновом диапазоне в открытой литературе отсутствуют. Новизна данного исследования заключается в отработке режимов термопрессования термопластов и измерений частотных зависимостей диэлектрических параметров, причем для фторкаучука СКФ32 данные значения были получены впервые.

Методология

В качестве исследуемых термопластов были выбраны поливинилиденфторид (ПВДФ, производство Merck), поли(винилиденфторид-трифторхлорэтилен) марки СКФ32 (производство АО Галополимер), поливиниловый спирт (ПВС, марка 16/1, производство Россия) и полистирол марки ПС525 (производство Китай). Термопласты ПВДФ и ПВС использовались в виде порошка с размером частиц 45–80 мкм. СКФ32 использовался в виде толстых листов, которые измельчались до кусочков с наибольшим размером около 2–5 мм. ПС525 также был использован в виде порошка крупной фракции 200–500 мкм. Перед использованием порошки термопластов высушивались в сушильном шкафу при 60 °С в течение 24 ч. Выбор термопластов был обусловлен различными физико-химическими, упругими и диэлектрическими характеристиками полимеров. Как можно видеть из таблицы 1 изделия из ПС525 и ПВС потенциально пригодны в применениях, для которых требуются жесткие и легкие материалы (высокий модуль упругости, низкая плотность). Для гибких, эластичных и стойких изделий большую пригодность демонстрирует фторкаучук СКФ32. Компромиссным решением является термопласт ПВДФ.

Таблица 1. Некоторые физические и диэлектрические свойства полимеров, рассматриваемых в работе (справочные данные)

Свойство	Термопласт			
	ПВДФ	СКФ32	ПВС	ПС525
Плотность ρ , г/см ³	1,75-1,8	1,8-1,9	1,19-1,31	1,06
Температура плавления, °С	142-156	–	180-230	240
Температура разложения, °С	350	~400	~200	300
Температура стеклования, °С	-45	-22	85	80-113
Модуль упругости, МПа	1340-1470	8,5-13	~22000	2850
Электросопротивление, ом·м	$(0,5-9) \cdot 10^{11}$	10^{13}	10^7-10^8	10^{12}

Образцы для исследования диэлектрических характеристик изготавливались в виде тороидальных колец прямоугольного поперечного сечения с внешним диаметром $16 \pm 0,5$ мм, внутренним диаметром $7 \pm 0,5$ мм и толщиной $6 \pm 0,5$ мм. Изготовление проводилось на специальном экспериментальном стенде, включающем гидравлический пресс, резистивный нагреватель, вентиляторы для остывания и водяного насоса (рисунок 1а). Формование образцов осуществлялось в разъемной пресс-форме из нержавеющей стали, состоящей из матрицы и двух пуансонов. Исходный материал загружался в рабочую полость пресс-формы, после чего производилось предварительное прессование (около 380 МПа) с целью удаления воздуха из объема пресс-заготовки и повышения плотности укладки порошинок. Затем устанавливалось рабочее давление $p_{\text{раб}}$, величина которого контролировалась по манометру гидравлической системы. При процессе термопрессования давление поддерживалось вручную оператором. Нагрев пресс-формы осуществлялся кольцевым миканитовым электронагревателем, закрепленным на наружной поверхности матрицы. Для предотвращения перегрева нагружающего штока использовалась система водяного охлаждения, выполненная в виде медной трубки, навитой вокруг штока. Электропитание нагревателя осуществлялось от источника питания со встроенным релейным регулятором температуры. Контроль температуры пресс-формы производился с помощью терморезистивного датчика.

В ходе процесса термопрессования пресс-заготовки нагревались до температуры выдержки T_v под рабочим давлением $p_{\text{раб}}$ и выдерживались в течение времени t_v . После истечения времени t_v пресс-форма

остывала под давлением до комнатной температуры с использованием вентиляторов. В завершении процесса кольцо выпрессовывалось и помещалось в пакет с силикагелем для исключения попадания влаги в исследуемые образцы. Для каждого исследуемого термопласта экспериментально варьировалась температура выдержки T_v , рабочее давление $p_{\text{раб}}$ и продолжительность выдержки t_v с целью определения технологических режимов, обеспечивающих получение монолитных образцов без визуально наблюдаемой пористости, внутренних трещин и расслоений. Подбор режимов осуществлялся экспериментально с учетом известных из литературы свойств термопластов (результаты представлены в таблице 2). Пористость изготовленных колец определялась по формуле

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренная плотность,

$\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность термопласта.

Характеризация микроволновых диэлектрических свойств термопластов осуществлялась через измерение комплексной диэлектрической проницаемости на разных частотах и расчета тангенса угла диэлектрических потерь. Согласно общим теоретическим представлениям, комплексная диэлектрическая проницаемость описывается формулой

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (2)$$

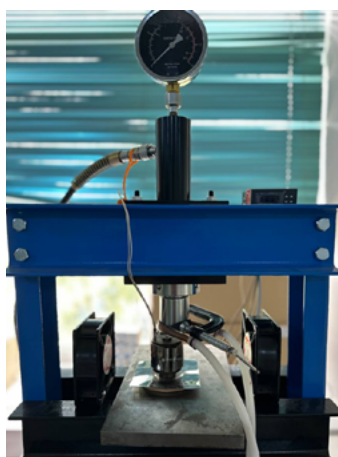
где ε' – действительная часть диэлектрической проницаемости,

ε'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости.

Тангенс угла диэлектрических потерь рассчитывается как отношение

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (3)$$

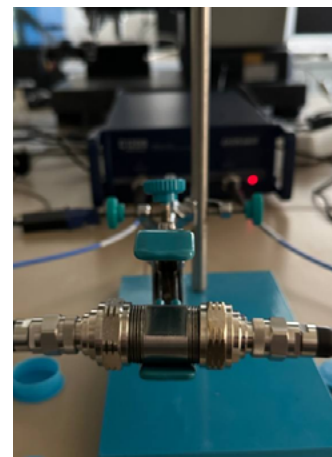
Измерение частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости проводилось при комнатной температуре с использованием векторного анализатора цепей ПЛАНАР С1209 в диапазоне частот от 100 МГц до 5 ГГц. Кольцевые образцы устанавливались в коаксиальную ячейку, изготовленную из немагнитной стали и меди (рисунок 1б). Далее ячейка подключалась к векторному анализатору цепей через переходники к проводам с разъемами N-типа (рисунок 1в). Предварительно перед измерениями проводилась калибровка по методике TRL. Комплексную диэлектрическую проницаемость рассчитывали по измеренным коэффициентам передачи с использованием метода Николсона-Росса-Вира [20]. Обработка экспериментальных данных выполнялась в программном обеспечении, поставляемом производителем измерительного комплекса.



а)



б)



в)

Рисунок 1. Фотографии стенда для термопрессования (а), коаксиальной ячейки (б) и измерительного комплекса на основе векторного анализатора цепей (в)

Для дополнительной оценки радиопоглощающей способности изготовленных колец термопластов использовался метод, в котором рассчитывался коэффициент отражения на металлической пластине R_l [21]. Данный коэффициент часто используется для оценки, насколько хорошо материал поглощает микроволновое излучение в геометрии на идеальном отражателе (металлической пластине) в децибелах. Расчет R_l проводился по формулам, представленным ниже в программном обеспечении MathCad

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh \left[i \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu \varepsilon} \right], \quad (4)$$

$$R_l = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|, \quad (5)$$

где Z_{in} – нормализованный входной импеданс на поглотителе,
 μ – магнитная проницаемость (равна единице для термопластов),
 f – частота электромагнитной волны,
 d – толщина радиопоглотителя.

Результаты и обсуждение

Обработка режимов термопрессования была необходима для получения монолитных образцов с минимальной пористостью. Ввиду того что используемые полимеры имеют различную физико-химическую природу, параметры режимов термопрессования значительно различались. Данные экспериментов по термопрессованию полимерных колец приведены в таблице 2. Эксперименты показали, что переход в вязкотекучее состояние при превышении некоторого порогового давления приводит к затеканию полимера в зазоры между пуансоном и матрицей (см. «Примечание» в таблице 2). Величина зазоров между пуансонами и матрицей составляла ~ 0.05 мм. По этой причине не вся исходная масса полимера перешла в кольцевой образец. Отсутствие монолитности определялось визуально по наличию участков с несплавленными порошинками. Из таблицы видно, что температура сплавления порошинок ПВДФ составляет 190°C , в то время как для СКФ-32, ПВС, ПС525 данная температура составляет 140°C , 180°C и 130°C соответственно. Для образцов из ПВС наблюдается частичное пожелтение, что может быть вызвано началом процесса термической деструкции. Можно сделать вывод о том, что сплавление порошинок ПВС возможно только

выше температуры деструкции. Это также косвенно подтверждается зернистой структурой, наблюдаемой под большим увеличением, что будет показано далее. Стоит отметить, что при выбранных температурах $T_{\text{в}}$, для колец ПВДФ наблюдается значительное затекание расплава между пуансоном и матрицей при рабочем давлении 50 МПа. Опыты продемонстрировали, что другие полимеры способны выдерживать без значительной потери массы более высокие давления до 150 МПа.

Таблица 2. Сравнение результата термопрессования полимеров

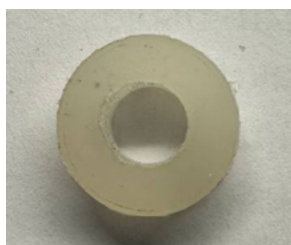
№	Полимер	$p_{\text{раб}}$, МПа	$T_{\text{в}}$, °C	$t_{\text{в}}$, мин	Примечание
1	ПВДФ	12	150	10	Отсутствие монолитности
2	ПВДФ	12	170	10	Отсутствие монолитности
3	ПВДФ	12	190	10	Монолитный образец
4	ПВДФ	50	190	10	Потеря массы образца
5	ПВДФ	70	190	10	Значительная потеря массы образца
6	ПВДФ	100	190	10	Значительная потеря массы образца, заклинивание пресс-формы
7	ПВДФ	12	190	5	Отсутствие монолитности
8	ПВДФ	12	190	15	Монолитный образец, потеря массы
9	ПВДФ	12	190	20	Монолитный образец, значительная потеря массы
10	СКФ32	90	100	10	Немонолитный образец
11	СКФ32	90	120	10	Немонолитный образец
12	СКФ32	90	140	10	Монолитный образец
13	СКФ32	100	140	10	Монолитный образец
14	СКФ32	110	140	10	Монолитный образец
15	СКФ32	120	140	10	Монолитный образец
16	ПВС	80	180	5	Отсутствие монолитности
17	ПВС	120	180	5	Отсутствие монолитности
18	ПВС	150	180	5	Часть образца пожелтела, монолитный образец, образец прилипает к поверхности пуансона
19	ПВС	150	190	5	Часть образца пожелтела, образец прилипает к поверхности пуансона
20	ПВС	150	200	5	Образец полностью пожелтел, образец прилипает к поверхности пуансона
21	ПВС	150	210	5	Образец полностью пожелтел, образец прилипает к поверхности пуансона

22	ПВС	150	180	10	Образец частично пожелтел, образец прилипает к поверхности пуансона
23	ПВС	150	180	15	Образец полностью пожелтел, образец прилипает к поверхности пуансона
24	ПС525	120	70	10	Отсутствие монолитности
25	ПС525	120	90	10	Отсутствие монолитности
26	ПС525	120	110	10	Отсутствие монолитности
27	ПС525	120	130	10	Монолитный образец
28	ПС525	80	130	10	Отсутствие монолитности
29	ПС525	100	130	10	Отсутствие монолитности
30	ПС525	120	130	15	Монолитный образец, значительная потеря массы
31	ПС525	120	130	20	Монолитный образец, значительная потеря массы

Для полученных колец было обнаружено, что после процесса термопрессования геометрические плотности, рассчитанные путем измерения массы и объема колец, были близки к теоретическим. Общий вид колец, изготовленных по режимам, описанным в таблице 3, представлен на рисунке 2. При этом пористость, определенная по формуле (1), составляла не более 5 % (таблица 3). Можно утверждать, что в ходе экспериментального подбора режимов термопрессования были определены значения $p_{\text{раб}}$, $T_{\text{в}}$ и $t_{\text{в}}$, которые позволяют получать высокоплотные кольца из термопластичных полимеров, исследуемых в работе. Значения параметров представлены в таблице 3. При проведении дальнейших измерений на данных образцах, такие факторы как высокая пористость (более 10 %) и неоднородность микроструктуры не влияли на результаты измерения диэлектрической проницаемости. Для микроволновых измерений были подготовлены по 5 колец каждого термопласта по режимам, представленным в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение геометрической плотности и пористости изготовленных колец

№	Полимер	$p_{\text{раб}}$, МПа	$T_{\text{в}}$, °C	$t_{\text{в}}$, мин	Геометрическая плотность, г/см ³	Пористость, %
1	ПВДФ	12	190	10	1,75±0,4	3
2	СКФ32	90	140	10	1,71±0,3	5
3	ПВС	150	180	5	1,15±0,5	4
4	ПС525	120	130	10	1,05±0,3	1



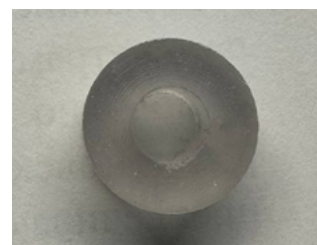
ПВДФ



СКФ32



ПВС

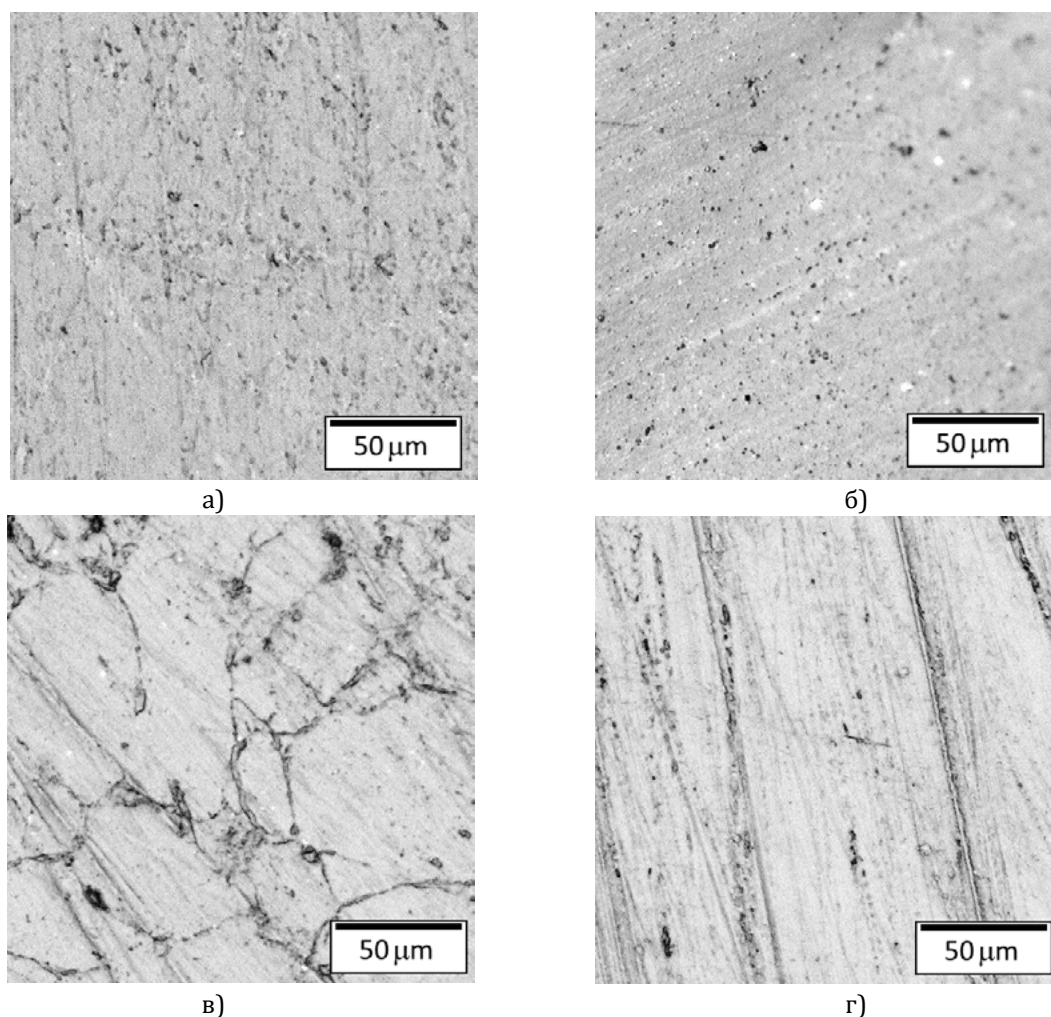


ПС525

Рисунок 2. Фотографии изготовленных колец термопластов

Фрагменты оптических фотографий поверхностей колец при увеличении 200х представлены на

рисунке 3. На оптических снимках рисунков 3а, 3б, 3г можно наблюдать развитую морфологию, которая возникла из-за шероховатости пуансонов пресс-формы. При анализе микроснимков было выявлено, что макропор на поверхностях колец не обнаружено. Для образца ПВС (рисунок 2в) обнаружена зернистая структура.



а) – ПВДФ; б) – СКФ32; в) – ПВС; г) – ПС525

Рисунок 3. Фотографии оптической микроскопии изготовленных колец

Результаты измерения частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне 100 МГц – 5 ГГц приведены на рисунке 4. Для удобства ось частоты показана в логарифмическом масштабе. Как видно из рисунка, частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости в рассматриваемом диапазоне частот имеет небольшую дисперсию для ПВДФ, СКФ32, ПВС, что связано с наличием подвижных кинетических единиц в длинных молекулярных цепях [22]. Данные кинетические единицы можно рассматривать как электрические диполи, которые имеют свое характерное время поворота (время релаксации) по внешнему электрическому полю. Время релаксации для электрических диполей в полимерах ПВДФ (и его сополимерах), ПВС, связанное с поворотом наибольшего количества кинетических единиц, часто составляет $\sim 10^{-6}$ сек [15, 16]. По этой причине на спектрах $\epsilon'(f)$ в частотном диапазоне 100 МГц – 5 ГГц не наблюдается резкого уменьшения значений ϵ' , характерного для достижения времени релаксации [23]. На измеренных частотных зависимостях $\epsilon'(f)$ можно наблюдать монотонное уменьшение, связанное с тем, что небольшое количество диполей ещё может поворачиваться по внешнему полю. Помимо этого, дисперсия может быть обусловлена поляризационными процессами на границе раздела аморфная фаза/кристалл, поскольку образцы ПВДФ и ПВС могут быть полукристаллическими. В общем, с

увеличением частоты кинетические единицы цепи не успевают ориентироваться по быстроменяющемуся электрическому полю и значение ϵ' уменьшается. Измерения показали, что значения ϵ' для полимеров ПВДФ, СКФ32, ПВС находились в диапазонах 2.57 - 3.31, 2.4 - 3.16, 3.61 - 4.63 соответственно. Измеренные значения ϵ' для ПВДФ в микроволновом диапазоне близки к значениям, измеренным на сплошных пленках ПВДФ в работе [2.75 на частоте 4 ГГц] [17]. Поскольку пленки ПВДФ получают с низкой пористостью благодаря развитым технологиям вытяжки, можно сделать вывод, что полученные в данной работе объемные образцы ПВДФ также близки по свойствам к беспористым образцам.

Значения диэлектрической проницаемости ПВС зависят от многих факторов, включая степень дегидратации. С уменьшением степени гидратации ПВС значение электропроводности уменьшается, что в свою очередь может обуславливать уменьшение значений диэлектрической проницаемости [18]. Значение диэлектрической проницаемости поливинилового спирта $\epsilon' = 2 - 2,2$ получали в работах [24]. В данном исследовании значение ϵ' на частоте 2,7 ГГц составило $\sim 3,71$, в то время как в другой работе [19] получили $\epsilon' = 5,5$. Такие различия прежде всего могут быть связаны со степенью гидролиза ПВС, которая зависит от условий производства порошка.

Несмотря на то что кристаллических состояний для СКФ32 ранее не наблюдалось, из-за мягкой структуры этого соединения подвижность кинетических единиц также может выражено проявляться в микроволновой области. Это обстоятельство также дает вклад в дисперсию диэлектрической проницаемости фторкаучука СКФ32. Измеренное значение диэлектрической проницаемости в микроволновом диапазоне для СКФ32 ранее не публиковалось в открытой печати. Измеренные значения ϵ' у образца СКФ32 были близки к значениям ПВДФ, поскольку в цепи СКФ32 присутствует мономер винилиденфторид. Как показывают измеренные кривые ϵ' , частотной дисперсии лишен образец ПС525, поскольку это жесткий неполярный полимер с наличием в цепи фенильных групп, которые затрудняют поворот цепи по внешнему полю. Измеренное значение ϵ' (2.66 - 2.55) близко к измеренным ранее значениям 2.54 в микроволновой области электромагнитного спектра [25]. По этой причине поляризация полистирола происходит на всех частотах одинаково и значение ϵ' не уменьшается с увеличением частоты измерения.

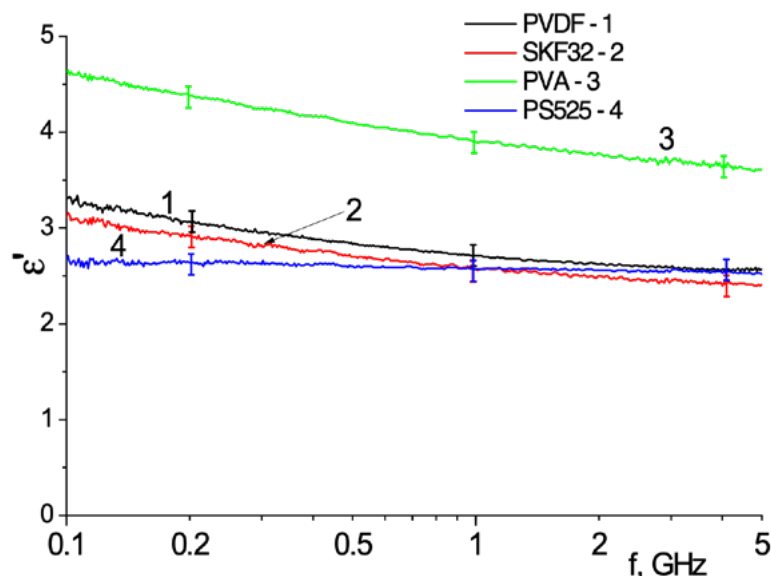


Рисунок 4. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости изготовленных полимерных колец

На рисунке 5 представлены зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости исследуемых полимеров. Ввиду того что полимеры в высокой степени радиопрозрачны на исследуемых частотах, передаточные коэффициенты с помощью векторного анализатора цепей фиксируются на пределе возможностей измерительного комплекса. После расчета по методике Николсона-Росса-Вири ошибка измерений в

низкочастотной области имеет большую величину (отмечена на кривых полосами погрешности). Тем не менее, несмотря на ошибку эксперимента, можно сделать определенные выводы. Как и в случае со спектрами ϵ' для полимеров ПВДФ, СКФ32 и ПВС, наблюдается выраженная дисперсия. Согласно общим представлениям теории взаимодействия электромагнитных волн с диэлектрической средой, комплексная часть диэлектрической проницаемости связана с потерями энергии волны. Значение ϵ'' связано с абсолютным значением потерь энергии. Поскольку кинетические единицы макромолекул продолжают поворачиваться по полю даже в микроволновой области электромагнитного излучения, происходит диссипация части энергии электромагнитной волны на поворот кинетических единиц. По этой причине значения диэлектрической проницаемости ϵ'' полимеров ПВДФ, СКФ32 и ПВС имеют ненулевые значения. Ввиду того что кинетические единицы не успевают поворачиваться по переменному полю, значения ϵ'' постепенно уменьшаются с ростом частоты от 0.1 до 3 ГГц. Для полистирола измеренные значения ϵ'' составляют менее 0.1, что говорит о его высокой добротности.

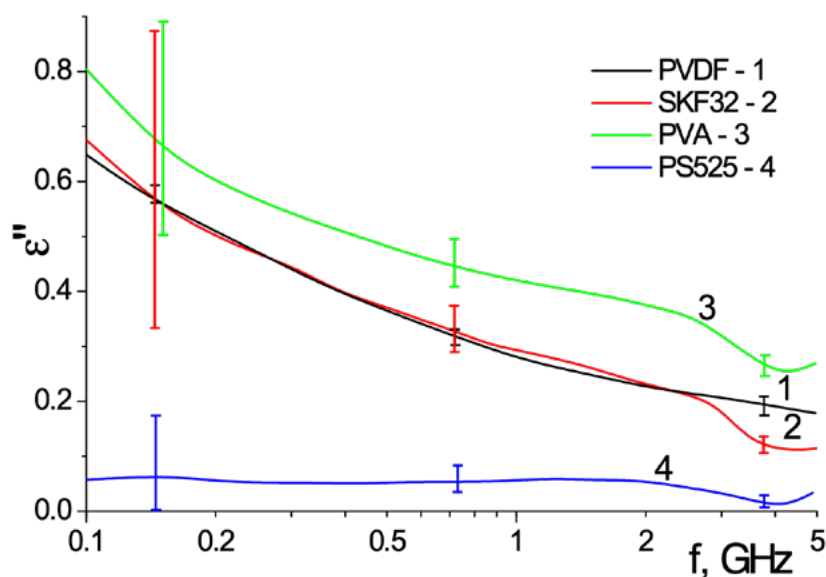


Рисунок 5. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости изготовленных полимерных колец

На рисунке 6 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, рассчитанного по формуле (3). В отличие от ϵ'' тангенс угла диэлектрических потерь показывает относительную величину потери электромагнитной энергии в среде. Данный показатель чаще используется как более объективная характеристика уровня потерь в материалах. Как видно из рисунка 3, частотная зависимость $\tan \delta$, так же как и в случае диэлектрической проницаемости, имеет дисперсию для полимеров ПВДФ, СКФ32 и ПВС. Важно подчеркнуть, что диэлектрические потери вышеуказанных полимеров находятся в диапазоне 0.05 – 0.2, что не характеризует данные полимеры как высокодобротные. Для полистирола рассчитанные значения $\tan \delta$ составляют порядка ~ 0.02 , что гораздо выше значений, полученных в других экспериментах [14]. Причиной этому может быть высокая погрешность метода Николсона-Росса-Вира при измерении высокодобротных материалов, а также наличие микропузырьков с газом в объеме кольца из ПС525.

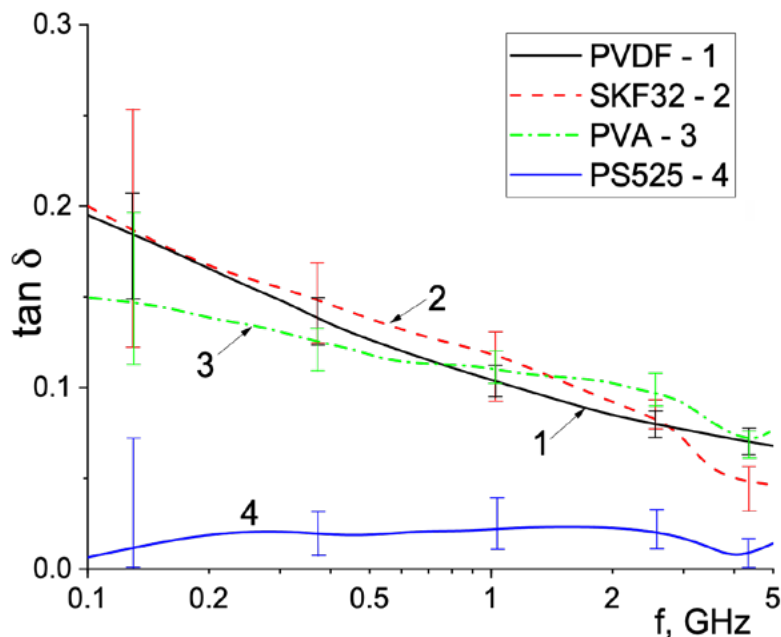


Рисунок 6. Частотная зависимость тангенса угла потерь изготовленных полимерных колец

На рисунке 7 представлены частотные зависимости коэффициента отражения на металлической пластине для изготовленных полимеров. Значения коэффициента R_l были рассчитаны для толщин 5–10 мм для того, чтобы определить возможные потери электромагнитной энергии при приемлемых в реальной эксплуатации толщинах. Как видно из частотных зависимостей, основной интерференционный пик поглощения электромагнитной волны находится правее 5 ГГц по оси частоты. По расчетным частотным спектрам можно видеть, что в частотном диапазоне 100 МГц – 5 ГГц исследуемые полимеры имеют нулевой коэффициент отражения на металлической пластине в поддиапазоне 100 МГц – 1 ГГц. Для того чтобы рассматривать материал как радиопоглощающий, требуются значения R_l меньше, чем -10 дБ. Для толщин 5–10 мм все термопласты показывают значения R_l не менее -2.5 дБ, что соответствует ослаблению мощности электромагнитной волны на 44%. Максимальное ослабление показывает термопласт ПВС, в то время как минимальное ослабление (больше -1 дБ) обнаружено для ПС525. Промежуточное ослабление наблюдалось для ПВДФ и СКФ32. Анализируя уровень потерь, оцениваемый частотными спектрами $\tan \delta$, и спектры R_l , можно утверждать, что более высокие значения $\tan \delta$ в частотном диапазоне 1–5 ГГц для ПВДФ, СКФ32 и ПВС обуславливают большее ослабление при геометрии поглотитель на отражателе.

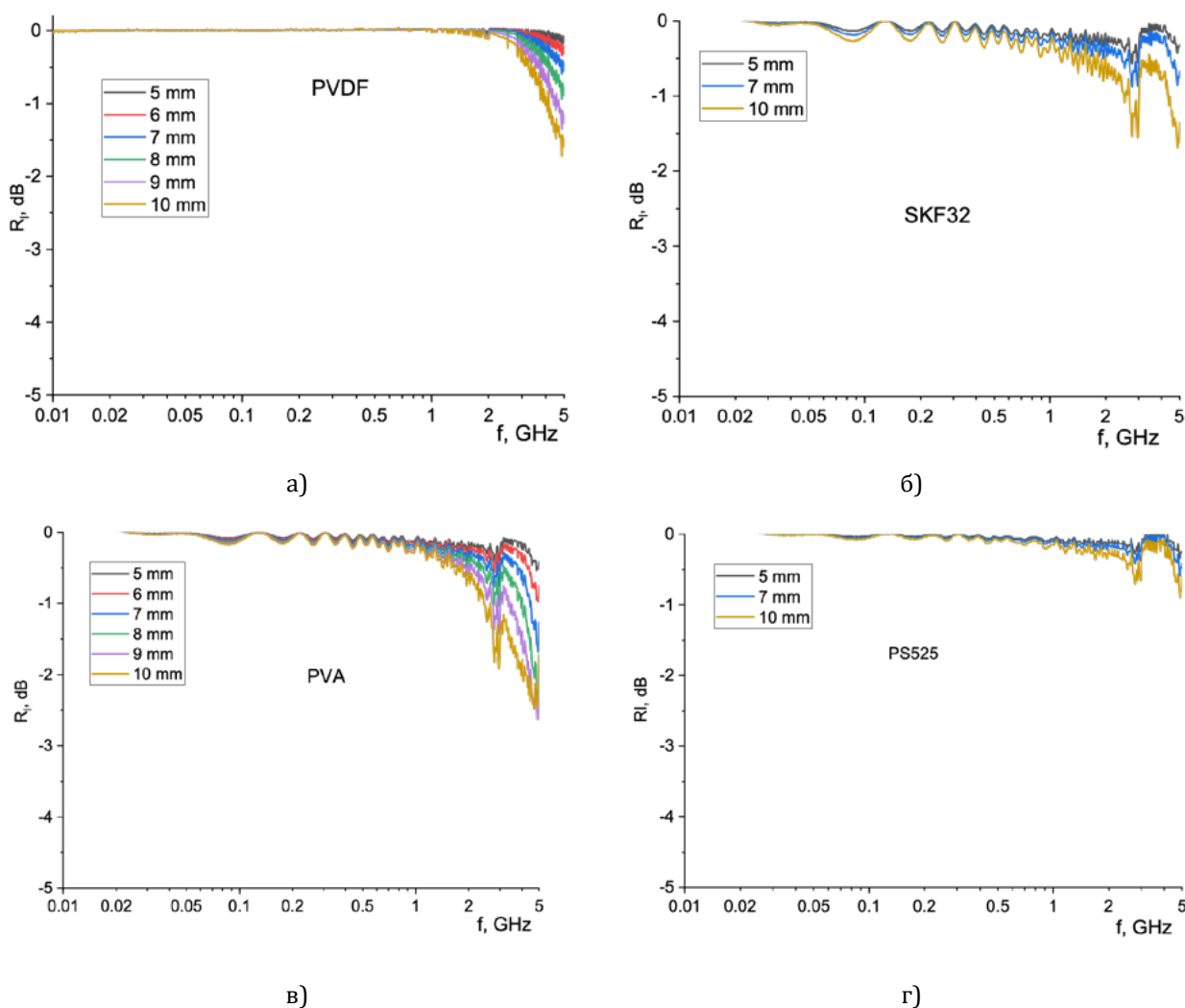


Рисунок 7. Расчетные частотные зависимости коэффициента отражения на металлической пластине для полимеров
а) – ПВДФ; б) – СКФ32; в) – ПВС; г) – ПС525

Принимая во внимание полученные результаты, можно отметить, что фторсодержащие полимеры ПВДФ, ПВА и СКФ32 целесообразнее использовать в изделиях, от которых требуется поглощение электромагнитных волн. Например, это могут быть радиопоглощающие или радиоэкранирующие дисперсно-наполненные композиты. ПС525 подойдет как матрица, которая не будет увеличивать диэлектрические потери в полимерном композите, что указывает на применение этой матрицы в изделиях для антенн, подложек СВЧ электрических схем. Однако, принимая во внимание особенности технологических режимов термопрессования, а также физико-химические, механические свойства термопластов, данные рекомендации могут быть пересмотрены. Например, для более гибких изделий (подложек) может быть использован ПВДФ или СКФ32. Использование СКФ32 может иметь технологические трудности при смешивании с порошковыми наполнителями ввиду того, что этот материал тяжело измельчить до малой фракции.

Заключение

В работе исследованы особенности получения монолитных образцов полимеров ПВДФ, СКФ-32, ПВС и ПС-525 методом термопрессования, а также определены их высокочастотные диэлектрические характеристики в диапазоне частот 100 МГц – 5 ГГц. Установлено, что режимы термопрессования существенно зависят от физико-химической природы полимера. Для каждого исследуемого материала были экспериментально

подобраны индивидуальные значения режимов термопрессования, обеспечивающие получение монолитных образцов. Установлено, что при термопрессовании образцов из поливинилового спирта наблюдается изменение окраски материала, что может быть связано с термической деструкцией полимера. Изучение комплексной диэлектрической проницаемости показало, что в исследуемом диапазоне частот действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' для ПВДФ изменяется в пределах 2,57–3,31, для СКФ-32 — 2,40–3,16, а для ПВС — 3,61–4,63. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии химической природы полимерной матрицы на ее электрофизические характеристики в микроволновом диапазоне. Помимо этого, для полимеров ПВДФ, СКФ-32 и ПВС установлено наличие выраженной частотной дисперсии ϵ^* , что указывает на наличие релаксационных процессов поляризации. Кроме того, для термопластов ПВДФ, СКФ-32 и ПВС измерены диэлектрические потери $\tan \delta$ со значениями в диапазоне 0,05–0,20. При этом ослабление коэффициента отражения от металлической пластины в диапазоне составляло от – 3 до – 2,5 дБ. Полученные значения позволяют рассматривать данные материалы как перспективные полимерные матрицы для разработки композиционных материалов с регулируемыми электромагнитными характеристиками. Полученные в работе результаты расширяют экспериментальную базу данных по диэлектрическим свойствам распространенных полимерных материалов в микроволновом диапазоне частот и могут быть использованы при проектировании полимерных композиционных материалов для изделий СВЧ-техники, радиопрозрачных конструкций, радиопоглощающих покрытий и других функциональных материалов, электромагнитные характеристики которых определяются в значительной степени свойствами полимерной матрицы. Более того, измеренные значения ϵ' и ϵ'' могут использоваться в качестве справочных значений исходных полимерных матриц при моделировании электромагнитных свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов.

Благодарности

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. AP26103519).

Вклад авторов

Д.Б. Кадыржанов, М.В. Здоровец предложили дизайн исследования, проводили интерпретацию полученных результатов и обеспечили все необходимые ресурсы для проведения экспериментов по термопрессованию и измерению диэлектрических характеристик.

Д.Б. Кадыржанов, Р.И. Шакирзянов провели экспериментальную работу по определению режимов термопрессования термопластов для получения монолитных кольцевых образцов и выполнили работу по подготовке рукописи к публикации.

Р.И. Шакирзянов, К.М. Маханов проводили измерения и расчет диэлектрических характеристик термопластов с использованием векторного анализатора цепей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Список литературы

1. R. M. German, *Particulate Composites* (Springer Cham, 2016). https://doi.org/10.1007/978-3-319-29917-4_12
2. C. J. R. Verbeek, *The influence of interfacial adhesion, particle size and size distribution on the predicted mechanical properties of particulate thermoplastic composites*, *Materials Letters* 57, 1919 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)01105-9](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)01105-9)
3. M. H. Alaei, P. Mahajan, M. Brieu, D. Kondo, S. J. A. Rizvi, S. Kumar, and N. Bhatnagar, *Effect of particle size on thermomechanical properties of particulate polymer composite*, *Iranian Polymer Journal* 22, 853 (2013). <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0184-9>

4. J. Li, Q. Huang, Y. Yin, J. Xu, Y. Jiang, and W. Du, *The technology and current applications of continuous fiber-reinforced thermoplastic composites*, Polymer Composites 45, 13480 (2024). <https://doi.org/10.1002/pc.28764>
5. M. Sabbrojjaman, A. Manalo, W. Ferdous, and O. Alajarmeh, *Mechanical and durability Characteristics of Particulate-Filled Recycled Thermoplastic Composites (RTCs): A Comprehensive review*, Polymers 17, 3161 (2025). <https://doi.org/10.3390/polym17233161>
6. J. P. Reis, M. De Moura, and S. Samborski, *Thermoplastic composites and their promising applications in joining and repair composites structures: a review*, Materials 13, 5832 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13245832>
7. A. A. Snarskii, M. Shamonin, and P. Yuskevich, *Effective Medium Theory for the Elastic Properties of Composite Materials with Various Percolation Thresholds*, Materials 13, 1243 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13051243>
8. V. G. Kostishin, R. I. Shakirzyanov, I. M. Isaev, E. S. Savchenko, and B. M. Skibo, *Analysis of the Electromagnetic Properties of 2000NN/2000NM Composites with Ferroelectric and Polymer Matrices*, Inorganic Materials 60, 118 (2024). <https://doi.org/10.1134/s002016852470016x>
9. R. Zhang, L. Li, S. Long, Y. Shen, H. Lou, F. Wen, H. Hong, G. Wang, and W. Wu, *Linear and ferroelectric effects of BaTiO₃ particle size on the energy storage performance of composite films with different polymer matrices*, Ceramics International 47, 22155 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.238>
10. H. S. and S. Sambhudevan, *Ferrite-based polymer nanocomposites as shielding materials: a review*, Chemical Papers 75, 3697 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01664-1>
11. Q. Lu, K. Choi, J.-D. Nam, and H. J. Choi, *Magnetic Polymer Composite Particles: Design and Magnetorheology*, Polymers 13, 512 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13040512>
12. M. Bukvić, S. Milojević, S. Gajević, M. Đorđević, and B. Stojanović, *Production Technologies and Application of Polymer Composites in Engineering: A review*, Polymers 17, 2187 (2025). <https://doi.org/10.3390/polym17162187>
13. E. Botelho, E. Nohara, and M. Rezende, *Lightweight Structural Composites with Electromagnetic Applications*, in Elsevier eBooks (2025), pp. 567–582. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-28872-2.00021-8>
14. A. J. Bur, *Dielectric properties of polymers at microwave frequencies: a review*, Polymer 26, 963 (1985). [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90216-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90216-2)
15. F. A. Al-Marhaby and R. Seoudi, *Interfacial polarization and plasmonic effects in PVA/AUNPS Nanocomposites: structural, optical, and dielectric perspectives*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (2026). <https://doi.org/10.1007/s10904-026-04227-7>
16. V. Kochervinskii, I. Malyshkina, S. Bedin, A. Korlyukov, M. Buzin, and R. Shakirzyanov, *Curie point and a space charge relaxation in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers with different thermal history*, Journal of Applied Polymer Science 135, (2018). <https://doi.org/10.1002/app.46186>
17. S. Osaki, *Microwave frequency dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) films*, Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics 33, 685 (1995). <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090330417>
18. I. Yu. Prosanov and N. F. Uvarov, *Electrical properties of dehydrated polyvinyl alcohol*, Physics of the Solid State 54, 421 (2012). <https://doi.org/10.1134/s1063783412020278>
19. M. P. F. Graça, K. D. A. Sabóia, F. Amaral, and L. C. Costa, *Microwave dielectric properties of CCTO/PVA composites*, Advances in Materials Science and Engineering 2018, (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/6067519>
20. I. S. Antyasov and A. N. Sokolov, *Investigation limits of applicability of the method Nicolson-Ross-Weir to calculate the permittivity and permeability radar absorbing material*, 2016 2nd International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM) 55, 1 (2016). <https://doi.org/10.1109/icieam.2016.7911698>
21. M. F. Elmahaishi, R. S. Azis, I. Ismail, and F. D. Muhammad, *A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials and performance*, Journal of Materials Research and Technology 20, 2188 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.140>
22. V. V. Kochervinskii, L. O. Shoranova, R. I. Shakirzyanov, A. A. Korlyukov, M. I. Buzin, and G. A. Kirakosyan, *Structure formation and electrical properties of fluorine-containing elastomer based on poly (Vinylidene difluoride)*, International Journal of Pharmacy and Technology 8, 27266 (2016).
23. A. Vassilikou-Dova and I. M. Kalogeras, *Dielectric Analysis (DEA), in Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications* (2008), pp. 497–613. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch6>

24. S. D. Dumitru, G. Paul, R. Octavian, and S. M. Gabriel, Complex Permittivity Evaluation for Poly(Vinyl Alcohol) and Poly(Methyl Methacrylate) at Microwave Frequencies by a TDR Method (1998). <https://doi.org/10.1109/antem.1998.7861764>

25. K. H. Breeden and A. P. Sheppard, *A note on the millimeter and submillimeter wave dielectric constant and loss tangent value of some common materials*, Radio Science 3, 205 (1968). <https://doi.org/10.1002/rds196832205>

Д.Б. Кадыржанов¹, Р.И. Шакирзянов^{*1,2}, К.М. Маханов¹, М.В. Здоровец¹

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

(E-mail: kadyrzhanov.d@gmail.com, *shakirzyanov_ri@enu.kz, makanov@inbox.ru, mzdorovets@gmail.com)

ПВДФ, СКФ32, ПВС және ПС525 термопласттарының микротолқындық диапазондағы диэлектрлік сипаттамаларын зерттеу

Аңдатпа. Дисперсті толтырылған композиттердің матрицасы ретінде кеңінен қолданылуына байланысты микротолқындық диапазонда термопласттардың диэлектрлік өтімділігінің жиілікке тәуелділігін эксперименттік тұрғыдан зерттеу өзекті болып табылады. Осы жұмыстың мақсаты – кеңінен қолданылатын кейбір термопласттардың монолитті үлгілерін алу үшін технологиялық параметрлерді оңтайландыру және олардың 100 МГц–5 ГГц диапазонында кешенді диэлектрлік өтімділігінің жиілікке тәуелділігін анықтау. Зерттеу нысандары ретінде поливинилиденфторид (ПВДФ), поли(трифторхлорэтилен-винилиденфторид) негізіндегі фторкаучук (СКФ32), поливинил спирті (ПВС) және полистирол (ПС525) қолданылды. Үлгілер тәжірибелік қондырғыда ыстықтай престеу әдісімен дайындалды. Бұл ретте ұстап тұру температурасы, жұмыс қысымы және ұстап тұру уақыты әрбір материал үшін жеке таңдалып, көзбен байқалатын кеуектіліксіз және ішкі ақауларсыз монолитті бұйымдар алуға мүмкіндік берді. Кешенді диэлектрлік өтімділіктің жиіліктік спектрлері бөлме температурасында Николсон–Росс–Вир әдісі арқылы векторлық тізбек анализаторын пайдаланып өлшенді. Эксперимент нәтижелері қолданылған термопласттар үшін термопрестеу режимдерінің айтарлықтай ерекшеленетінін көрсетті. Поливинил спиртінен сақина тәрізді үлгілерді дайындау барысында материалдың термиялық деструкциясының бастапқы кезеңдерімен байланысты болуы мүмкін үлгілердің сарғаюы байқалды. 100 МГц–5 ГГц жиілік диапазонында диэлектрлік өтімділіктің нақты бөлігі (ϵ') поливинилиденфторид үшін 2,57–3,31, фторкаучук үшін 2,40–3,16, поливинил спирті үшін 3,61–4,63 аралығында болды. Полистирол үшін зерттелген диапазонда ϵ' мәні 2,64-ке тең болды. Полистиролдан басқа барлық полимерлерде кешенді диэлектрлік өтімділіктің айқын жиіліктік дисперсиясы, сондай-ақ 0,05–0,20 аралығындағы диэлектрлік шығындар анықталды. Сонымен қатар, айқын диэлектрлік шығындары бар термопласттар үшін металл пластинадан шағылу коэффициентінің есептелген мәні –4-тен –2,5 дБ-ге дейінгі аралықты құрады. Алынған жиіліктік тәуелділіктер микротолқындық диапазондағы кең таралған термопласттардың диэлектрлік сипаттамалары туралы мәліметтерді толықтырады және радиоэлектроникада, аса жоғары жиілікті (АЖЖ) техникада, сондай-ақ радиожұтқыш материалдарды әзірлеуде қажетті диэлектрлік алдын ала белгіленген қасиеттері бар полимерлі композициялық материалдарды жасау кезінде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: термопласттар, диэлектрлік өтімділік, поливинилиденфторид (ПВДФ), Николсон–Росс–Вир әдісі, диэлектрлік шығындар, полимерлік композициялық материалдар.

D.B. Kadyrzhanov¹, R. I. Shakirzyanov^{*1,2}, K.M. Makhanov¹, M.V. Zdorovets¹

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

²Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

(E-mail: kadyrzhanov.d@gmail.com, *shakirzyanov_ri@enu.kz, makanov@inbox.ru, mzdorovets@gmail.com)

Investigation of the Dielectric Properties of PVDF, SKF32, PVA, and PS525 Thermoplastics in the Microwave Frequency Range

Abstract. Experimental studies aimed at determining the frequency dependence of the permittivity of thermoplastics in the microwave frequency range are of considerable interest due to their use as matrices for particle-filled polymer composites. The aim of this study was to determine the processing parameters required to produce monolithic specimens of several widely used thermoplastics and to measure the frequency dependence of their complex dielectric permittivity over the frequency range from 100 MHz to 5 GHz. The investigated materials included polyvinylidene fluoride (PVDF), poly (trifluorochloroethylene-vinylidene fluoride) fluoroelastomer (SKF32), polyvinyl alcohol (PVA), and polystyrene (PS525). The specimens were fabricated by hot pressing using an experimental setup with individually optimized holding temperature, applied pressure, and holding time to obtain monolithic products free from visually observable porosity and internal defects. The frequency spectra of the complex dielectric permittivity were measured at room temperature using the Nicholson–Ross–Weir method with a vector network analyzer. The experiments revealed that the hot-pressing conditions differed significantly among the investigated thermoplastics. During the fabrication of polyvinyl alcohol specimens, yellowing was observed, presumably associated with the initial stages of thermal degradation of the material. Within the frequency range of 100 MHz to 5 GHz, the real part of the dielectric permittivity (ϵ') ranged from 2.57 to 3.31 for polyvinylidene fluoride, from 2.40 to 3.16 for the fluoroelastomer, and from 3.61 to 4.63 for polyvinyl alcohol. For polystyrene, the value of ϵ' remained approximately constant at 2.64 throughout the investigated frequency range. All polymers except polystyrene exhibited pronounced frequency dispersion of the complex dielectric permittivity as well as dielectric losses in the range of 0.05–0.20. In addition, the calculated reflection coefficient from a metal-backed plate ranged from –4 to –2.5 dB for thermoplastics exhibiting significant dielectric losses. The obtained frequency dependences expand the available data on the dielectric characteristics of widely used thermoplastics in the microwave frequency range and may be useful for the development of polymer composite materials with tailored dielectric properties for applications in electronics, microwave engineering, and electromagnetic wave-absorbing materials.

Keywords: thermoplastics, permittivity, polyvinylidene fluoride (PVDF), Nicholson-Ross-Weir method, dielectric losses, polymer composite materials.

Сведения об авторах:

Кадыржанов Д.Б. – PhD, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва, ул. Сатпаева, 2, 010008, Астана, Казахстан.

Шакирзянов Р.И. – автор для корреспонденции, к.ф.-м.н., Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилёва, ул. Сатпаева, 2, 010008, Астана, Казахстан; Институт ядерной физики, ул. Ибрагимов, 1, 050032, Алматы, Казахстан.

Маханов К.М. – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры радиотехники, электроники и телекоммуникации физико-технического факультета, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва, ул. Сатпаева, 2, 010008, Астана, Казахстан.

Здоровец М.В. - к.ф.-м.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва, ул.Сатпаева, 2, 010008, Астана, Казахстан.

Кадыржанов Д.Б. – PhD, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті Сәтбаев көшесі, 2, 010008, Астана, Қазақстан.

Шакирзянов Р.И. – хат-хабар авторы, физика-математика ғылымдарының кандидаты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, 010008, Астана, Қазақстан, Ядролық физика институты, Ибрагимов көшесі, 1, 050032, Алматы, Қазақстан.

Маханов К.М. – физика-математика ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, Радиотехника, электроника және телекоммуникациялар кафедрасы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, 010008, Астана, Қазақстан.

Здоровец М.В. – физика-математика ғылымдарының кандидаты, профессор, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, 010008, Астана, Қазақстан, Ядролық физика институты, Ибрагимов көшесі, 1, 050032, Алматы, Қазақстан.

Kadyrzhanov D.B. – PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev St., Astana 010008, Kazakhstan.

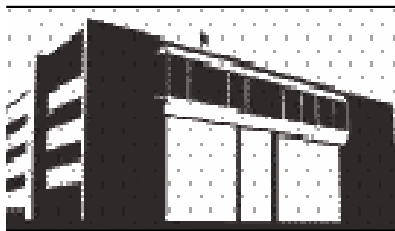
Shakirzianov R.I. – the corresponding author, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev St., Astana 010008, Kazakhstan, Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov St., Almaty 050032, Kazakhstan.

Makhanov K.M. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Lecturer, Department of Radio Engineering, Electronics and Telecommunications, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev St., Astana 010008, Kazakhstan.

Zdorovets M.V. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev St., Astana 010008, Kazakhstan, Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov St., Almaty 050032, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Radiation Detection with Wide- and Ultrawide-Bandgap Semiconductors: Detector Fundamentals and Performance Benchmarks for 4H-SiC, GaN, and β -Ga₂O₃

K. Nalibay* , N. Amangeldi 

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

E-mail: *kanatbekati@gmail.com, nur19792@mail.ru

Abstract. Wide - and ultrawide-bandgap semiconductor materials have been receiving growing attention for the application in radiation detectors for nuclear energy systems and other environments with high levels of radiation. The wide- and ultrawide-bandgap semiconductor materials have the advantages of high breakdown strength, low leakage current, and the ability to operate at elevated temperatures. In this review, the state of the art in the field of radiation detectors based on 4H-SiC, GaN, and β -Ga₂O₃ is discussed, with particular focus on the effect of the intrinsic properties of the semiconductor materials on the performance of the detectors. The parameters of particular importance for the detectors are charge collection efficiency, energy resolution, leakage current, thermal stability, and signal drift.

Among these materials, the case for 4H-SiC is the most developed, with a significant experimental base for charged particle and neutron detection, including converter-assisted detectors, as well as operation at elevated temperatures. GaN has also been found to have significant potential, especially for Schottky and vertical detectors for charged particle detection. However, its performance is often heavily dependent on the quality of the interface. β -Ga₂O₃, as a relatively new ultrawide bandgap semiconductor, is seen to have significant potential for X-ray detectors and extreme environment operation. Although many issues regarding its response to irradiation damage and its recovery after exposure are currently under investigation.

This review aims to compare these three material systems from a common perspective, thereby revealing their current capabilities as well as their most possible areas of application. A comparative summary section and an outlook section have been added to identify the main areas for future work, particularly in terms of standardized benchmarking, defect-informed device optimization, and more reliable detectors for nuclear and harsh-environment applications.

Received 4.05.2026. Revised 15.05.2026. Accepted 19.05.2026. Available online 30.09.2026.

*the corresponding author

Keywords: 4H-SiC, GaN, β -Ga₂O₃, wide-bandgap, ultrawide-bandgap semiconductors

Introduction

Among the most actively studied semiconductor platforms in this area are 4H-SiC, GaN, and β -Ga₂O₃. Each of these materials occupies a distinct position in the current detector landscape. 4H-SiC represents one of the most technologically mature WBG detector materials and has demonstrated strong performance in alpha-particle and neutron detection, including under elevated-temperature conditions. GaN has also shown promising detector behavior, particularly in vertical diode architectures, although its performance is often strongly influenced by surface and interface states as well as trap-related instabilities. β -Ga₂O₃, in contrast, is a less mature but rapidly developing UWBG semiconductor that has attracted considerable attention for X-ray detection and extreme-environment sensing, where its large bandgap and high-field capability offer clear potential advantages.

Although these materials are often discussed separately in the literature, meaningful comparison requires a common benchmarking framework. Detector performance cannot be assessed solely in terms of bandgap or nominal device architecture; instead, it depends on the combined influence of material quality, defect and trap populations, contact behavior, electric-field distribution, readout conditions, and thermal or irradiation history. Consequently, metrics such as charge-collection efficiency (CCE), energy resolution, leakage current, noise, operating temperature range, and stability under sustained exposure and bias provide a more useful basis for cross-material evaluation than isolated material parameters alone.

This review focuses on semiconductor radiation detectors based on 4H-SiC, GaN, and β -Ga₂O₃, comparing alpha/charged-particle, neutron (converter-based), and X-ray detection using unified benchmark metrics. The aim is not only to summarize detector demonstrations reported for each material system, but also to identify the main device-level and defect-related factors that govern performance and limit reproducibility. Particular attention is given to how material properties, trap physics, and detector architectures jointly determine leakage, charge collection, spectral performance, and long-term stability.

Detector fundamentals and benchmarking metrics

Signal generation and charge transport

In semiconductor radiation detectors, incident radiation deposits energy primarily through ionization and, depending on particle type and energy, also through non-ionizing interactions capable of displacing lattice atoms. For charged particles, such as α -particles, energy deposition is typically localized within a short penetration depth, whereas X-rays deposit energy more diffusely through photoelectric and Compton interactions, producing secondary electrons that generate electron-hole pairs along their trajectories. In all cases, the measurable detector signal arises from the collection of these carriers under an electric field, and detector performance is therefore governed by the balance between charge generation, carrier transport, and loss channels such as trapping and recombination.

For a deposited energy E , the number of generated electron-hole pairs may be approximated as $N \approx E/\varepsilon$, where ε is the mean energy required to create one pair. Wide- and ultrawide-bandgap semiconductors generally require a higher pair-creation energy than narrow-bandgap materials, which may reduce signal amplitude for a given deposited energy.

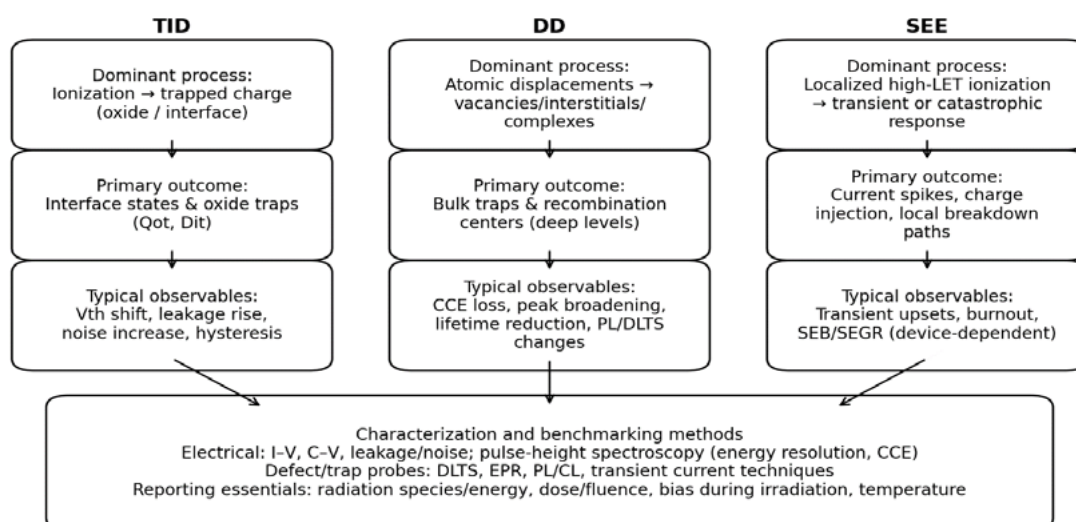


Figure 1. Unified framework for radiation detector benchmarking in wide- and ultrawide-bandgap semiconductors.

Total ionizing dose (TID) primarily introduces trapped charge in dielectrics and at interfaces, leading to threshold-voltage shifts, increased leakage, and noise degradation. Displacement damage (DD) produces vacancies, interstitials, and defect complexes that act as recombination centers and deep traps, reducing charge-collection efficiency (CCE) and broadening spectral peaks. Single-event effects (SEE), typically associated with heavy ions or highly localized energy deposition, can cause transient upsets or catastrophic failure depending on device architecture and operating bias. The diagram links these mechanisms to detector-relevant observables (CCE, energy resolution, leakage/noise, stability) and to commonly used characterization methods (I-V/C-V, pulse-height spectroscopy, DLTS/EPR/PL), enabling consistent cross-material comparisons for 4H-SiC, GaN, and β -Ga₂O₃ detectors.

Benchmark metrics: what should be reported and compared

To compare detectors across 4H-SiC, GaN, and β -Ga₂O₃ in a consistent way, the following metrics are the most informative:

1. Charge-collection efficiency (CCE).

CCE quantifies what fraction of the generated charge is collected at the electrodes. It can be inferred from pulse height relative to an expected full-energy peak, or from calibration with known sources.

2. Energy resolution (FWHM) and peak shape.

Energy resolution is typically expressed as the full width at half maximum (FWHM) of a spectral peak, sometimes as an absolute energy (keV) or relative percentage.

3. Leakage current density and noise.

Leakage current increases shot noise and limits achievable resolution, especially at elevated temperatures.

4. Active volume, depletion width, and operating bias.

Because many published demonstrations use different thicknesses, doping levels, and bias points, an “apples-to-apples” comparison requires explicit reporting of device geometry and the bias used to reach the reported performance.

5. Temperature range and stability under operating conditions.

A central motivation for SiC, GaN, and β -Ga₂O₃ detectors is their potential for high-temperature operation.

6. Radiation tolerance and performance retention.

Since detector environments may include sustained irradiation, the review distinguishes between *detector function* (ability to measure radiation) and *radiation hardness* (ability to maintain performance metrics under accumulated dose/fluence).

Defects, traps, and polarization: why defect physics enters a detector review

In real detectors, defects and interfaces influence performance in two strongly coupled ways. First, they act as trapping and recombination centers that reduce charge-collection efficiency and broaden spectral peaks. Second, trap charging may distort the internal electric field over time, leading to gain changes, peak shifts, hysteresis, and other polarization-related phenomena. These effects become more pronounced at high electric fields, elevated temperatures, and after irradiation, and they are strongly dependent on both material system and processing history.

For SiC and GaN, the literature already provides relatively mature links between device degradation and specific trap families or interface-related effects. For β -Ga₂O₃, such defect-metric relationships are still being established, although recent irradiation and recovery studies already indicate that defect evolution may play a significant role in detector stability. Consequently, defect and trap physics must be treated as an integral part of detector benchmarking rather than as a separate materials issue.

Table 1. Recommended benchmarking metrics for semiconductor radiation detectors and their dominant limiting factors.

Metric (report)	How it is measured	Why it matters	Typical limiting factors	Notes for fair comparison
Charge-collection efficiency (CCE)	Pulse-height spectroscopy vs known energy; relative peak position; calibration source	Measures how much charge is generated and collected	Bulk traps, recombination, insufficient field/depletion, polarization	Always report bias, thickness, doping (or depletion width)
Energy resolution (FWHM)	FWHM of full-energy peak (keV or %)	Captures statistical + electronic noise + collection nonuniformity	Leakage/shot noise, capacitance, trap-induced broadening, dead layers	Report shaping time, electronics chain, temperature
Leakage current density	I–V under reverse bias; often vs temperature	Strongly controls noise and high-T operation	Surface leakage, contact leakage, interface traps, and generation currents	Report device area and passivation; normalize to area
Noise / ENC (if available)	Equivalent noise charge or baseline RMS	Allows cross-lab comparison of readout limitations	Leakage, capacitance, electronics, microphonics	Provide preamp type, shaping, bandwidth
Active volume / depletion width	C–V extraction; thickness; bias at operation	Determines interaction volume and collection time	Doping, breakdown limit, geometry	Provide thickness and C–V or estimated W(V)

Metric (report)	How it is measured	Why it matters	Typical limiting factors	Notes for fair comparison
Operating bias / field	Reverse bias at measurement; breakdown margin	Governs drift time and trapping probability	Breakdown, field crowding, surface effects	Specify edge termination/field plates if used
Temperature range	Resolution/CCE/leakage vs T	Key advantage of WBG/UWBG detectors	Leakage activation, trap kinetics, contact stability	Report stabilization time and thermal setup
Stability / drift	Peak position vs time under bias; repeated cycles	Indicates polarization and long-term reliability	Trap charging, interface states, space-charge buildup	Report time scale and bias history
Radiation tolerance / retention	Metrics before/after dose/fluence steps	Needed for nuclear/harsh environments	Accumulated traps/defects, contact degradation	Report radiation type/energy/fluence, bias during irradiation
Neutron detection efficiency (converter-based)	Count rate vs source/flux; efficiency modeling	System-level metric (converter + detector)	Converter thickness, reaction product escape, interface losses	Must report converter material/thickness and geometry

4H-SiC radiation detectors

Why 4H-SiC is a mature detector platform

4H-SiC is one of the most established wide-bandgap materials for semiconductor radiation detectors owing to its high breakdown field, good thermal conductivity, and the relatively advanced state of epitaxial growth and device processing. For detector applications, these properties translate into the ability to sustain high electric fields with comparatively low leakage current, thereby enabling stable charge collection and reduced electronic noise, including under elevated-temperature conditions. As a result, 4H-SiC has been extensively investigated for charged-particle detection, particularly α -particle spectroscopy, as well as for neutron detection using converter layers. [1]

Device architectures used for detection in 4H-SiC

The dominant device architecture in the 4H-SiC detector literature is the reverse-biased Schottky barrier diode fabricated on epitaxial layers, often combined with edge termination and surface passivation to suppress premature breakdown and surface leakage. The main advantages of SBD-based detectors include relatively simple fabrication, low capacitance, and compatibility with thick epitaxial layers that support appreciable depletion widths. [2]

Alpha and charged-particle detection in 4H-SiC

Most 4H-SiC charged-particle detectors are implemented as reverse-biased Schottky barrier diodes on n-type epitaxial layers. Under reverse bias, a depletion region forms beneath the Schottky contact, and incident α -particles deposit their energy within a shallow depth near the detector surface, generating electron-hole pairs that are collected by drift under the internal electric field. In this configuration, spectral performance is determined primarily by two factors: the completeness and uniformity of charge collection, and the electronic noise floor, which is strongly influenced by leakage current and detector capacitance. [3]

Neutron detection with converter-coupled 4H-SiC detectors

Neutron detection using 4H-SiC is most commonly achieved through converter layers, such as ${}^6\text{LiF}$ or ${}^{10}\text{B}$ -containing films, deposited on or coupled to the detector surface. Neutron capture reactions within the converter generate energetic charged products that enter the SiC detector and produce ionization signals. This configuration enables thermal neutron sensitivity while taking advantage of the high-field, low-leakage operation of 4H-SiC, including under harsh environmental conditions. [4]

Performance-limiting factors: leakage, trapping, and stability

First, surface leakage and edge-field management strongly influence detector performance. Surface conduction pathways and electric-field crowding near device edges may dominate leakage current and baseline noise, thereby limiting high-bias operation and degrading energy resolution. Passivation quality and edge termination, therefore, play a major role in high-field detector stability.

Second, bulk trapping and charge-collection nonuniformity may limit spectral quality even in nominally high-quality epitaxial material. Deep levels arising from native defects, irradiation-induced defects, or process-related damage can reduce charge-collection efficiency and broaden spectral peaks. In addition, trap occupancy dynamics may cause time-dependent behavior such as peak drift or hysteresis under sustained bias.

Third, contact and barrier non-idealities contribute significantly to leakage and its temperature dependence. Barrier inhomogeneity, interfacial reactions, or metallurgical instability may increase leakage current and degrade noise performance, especially under elevated-temperature operation.

*GaN radiation detectors**Scope of GaN detector literature within this review*

Compared with 4H-SiC, the GaN radiation-detector literature is narrower, but it includes several important demonstrations that are directly relevant for detector benchmarking. In the present review, GaN is considered primarily as a platform for charged-particle detection, particularly α -particle detection, using diode-based device structures. Its relevance arises from the combination of a wide bandgap and detector architectures, especially Schottky and vertical diodes, capable of supporting depletion-based operation. [5]

Device architectures: Schottky and vertical GaN-on-GaN diodes

Most GaN detector demonstrations are based on reverse-biased Schottky barrier diodes or vertical GaN-on-GaN diode structures. In depletion-based operation, the achievable active volume is determined mainly by doping and layer thickness, whereas the noise floor is governed by leakage current and capacitance. Many studies emphasize that sufficient depletion width at moderate reverse bias is essential for improving charge collection and peak formation, particularly in α -particle detection, where the deposited energy is relatively localized but still benefits from a uniform electric field and low trapping. [6]

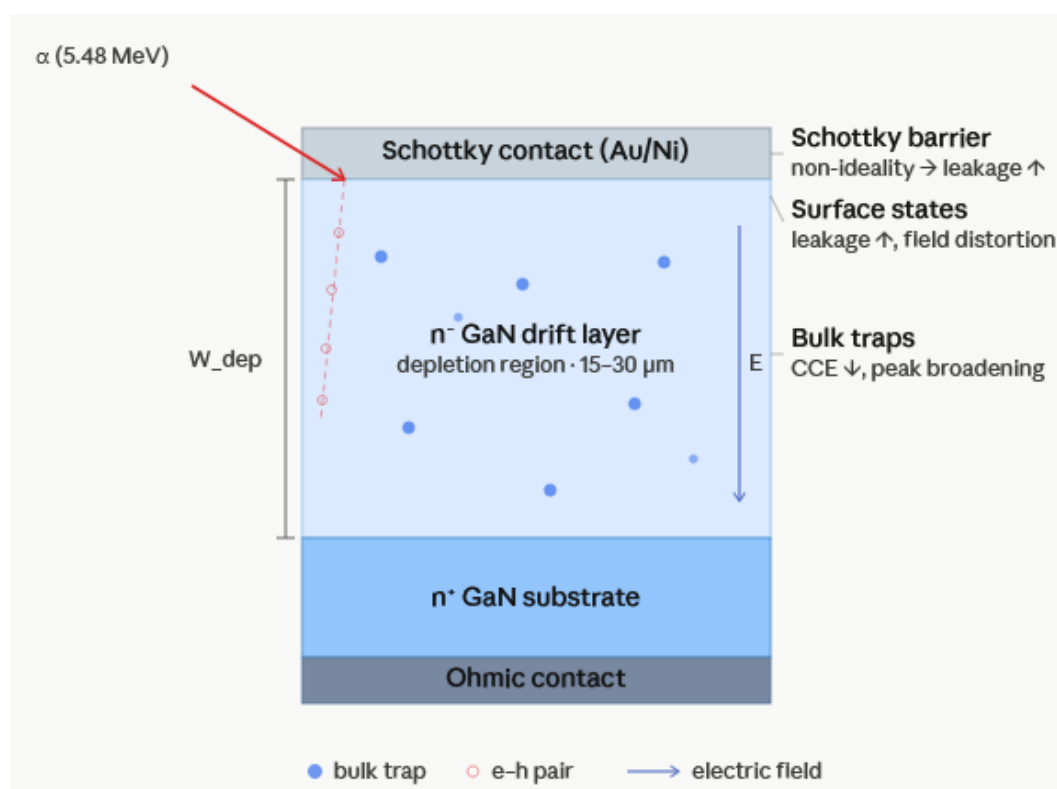


Figure 2. Vertical GaN-on-GaN SBD radiation detector: layer structure and dominant performance-limiting channels.

Alpha and charged-particle detection: performance metrics and trends

GaN α -particle detectors are typically characterized through pulse-height spectra, peak identification, and energy resolution under reverse bias. As in 4H-SiC detectors, the primary objectives are to maximize charge collection while minimizing leakage-driven noise in order to obtain stable and narrow peaks. However, the GaN detector literature places particular emphasis on the role of depletion width, surface quality, and interface control in determining whether satisfactory detector performance can be achieved.

Several recurring trends may be identified across reported GaN detector demonstrations. Increasing reverse bias generally improves peak formation by widening the depletion region and shortening carrier transit time, although usable bias range may be limited by breakdown risk and surface leakage. Leakage current, together with its temperature dependence, often becomes the dominant contributor to the electronic noise floor, which makes contact engineering and surface passivation particularly important. In addition, time-dependent changes in peak position, peak width, or baseline level are often associated with trap charging and detrapping, especially in structures where surface and interface effects strongly affect the internal field distribution. [7]

Limiting factors: traps, surfaces, and contact stability

GaN detector performance is frequently constrained by factors that are closely linked to surfaces, interfaces, and trap populations.

First, surface and interface states may increase surface leakage, distort local electric fields near contact edges, and introduce slow response components that manifest as drift or hysteresis during sustained operation.

Second, bulk and buffer traps may contribute to carrier trapping and peak broadening, especially when the depletion region extends into regions of lower structural or electronic quality. Their influence may depend strongly on growth route, substrate choice, and epitaxial design. [7]

Third, Schottky barrier non-idealities may elevate leakage current and reduce stability, especially at higher temperatures. Barrier inhomogeneity, contact reactions, or interfacial degradation may therefore limit the usable bias window and degrade detector resolution through increased noise.

β -Ga₂O₃ radiation detectors*Why β -Ga₂O₃ is positioned as the UWBG X-ray opportunity*

Within the WBG/UWBG detector landscape, β -Ga₂O₃ is generally regarded as less technologically mature than 4H-SiC and GaN, but particularly promising for X-ray detection. In the detector literature, 4H-SiC and GaN are more commonly associated with mature alpha-particle and neutron detector demonstrations, whereas β -Ga₂O₃ is increasingly highlighted as an emerging ultrawide-bandgap platform for X-ray sensing. This distinction provides a natural basis for the present comparison: 4H-SiC and GaN are treated as mature reference platforms, while β -Ga₂O₃ is evaluated mainly through the lens of X-ray detector performance, stability, and extreme-environment potential.

Device concepts used for β -Ga₂O₃ radiation detection

The β -Ga₂O₃ detector literature is dominated primarily by two device concepts: Schottky barrier diodes (SBDs) and metal–semiconductor–metal (MSM) structures. SBD detectors operate in a depletion-controlled regime and are therefore naturally comparable to SiC- and GaN-based diode detectors through parameters such as leakage current, depletion width, bias stability, and, when available, spectroscopic performance. In contrast, MSM and photoconductor-like devices are more frequently used in X-ray current-mode detection, where reported sensitivity may be high but the observed response is often strongly affected by trap-related gain, contact behavior, and slow recovery effects. Accordingly, the benchmarking metrics introduced in Section 2 should be interpreted with attention to the operating mode of the detector, since pulse-mode and current-mode devices emphasize different aspects of performance.

X-ray detection: performance metrics and benchmarking criteria

β -Ga₂O₃ detector studies reported in the literature primarily emphasize X-ray sensing performance, including sensitivity, response stability, linearity, and response time. Unlike reports on alpha particle detectors, where energy resolution is often the dominant indicator, X-ray studies of β -Ga₂O₃ often focus on the characterization of the current regime and dose rate dependence. Accordingly, a reliable comparison of the results of studies using β -Ga₂O₃ X-ray detectors requires consistent information about the device structure, geometry, operating displacement, temperature, X-ray spectrum or energy range, dose rate and the corresponding response rate. Stability-related characteristics such as hysteresis, afterglow, baseline offset, and recovery time should be considered as important parameters for comparative analysis, rather than as secondary observations. [8] This distinction is important because apparent sensitivity enhancements may, in some device concepts, arise from trap-mediated gain and therefore may not directly correspond to improved detector fidelity or long-term reproducibility.

Defects, irradiation response, and stability considerations

A central issue in β -Ga₂O₃ radiation detectors is the strong influence of defects and defect-related recovery processes on device stability. Irradiation and implantation studies indicate that damage accumulation may induce phase-related structural signatures and that recovery behavior depends sensitively on both damage level and annealing temperature. These observations are important for detector interpretation because they imply that β -Ga₂O₃ device response may depend not only on nominal device design, but also on material history, thermal cycling, and prior exposure conditions. In practical detector terms, such effects may appear as drift, hysteresis, slow stabilization, or changes in baseline response. For this reason, β -Ga₂O₃ detector studies should explicitly report exposure history, bias conditions, and recovery protocols when discussing sensitivity and long-term stability.

*Cross-material comparison (4H-SiC vs GaN vs β -Ga₂O₃)**Comparison logic and scope*

This section synthesizes detector demonstrations across 4H-SiC, GaN, and β -Ga₂O₃ using the unified benchmarking metrics defined in Section 2 (Table 1). The comparison is explicitly radiation-detection-focused (signal formation and detector performance), not a general radiation-hardness survey. Consistent with the detector-focused framing in the literature, 4H-SiC and GaN are treated as the more mature platforms for alpha/charged-particle and neutron (converter-based) detection, while β -Ga₂O₃ is evaluated primarily in the context of X-ray detection and extreme-environment opportunities.

Table 2. Cross-material evidence table for WBG/UWBG radiation detectors.

Material	Radiation modality	Device structure	Key conditions (bias, temperature, geometry)	Main reported metric	Stability / drift observations	Main limiting factor	Reference
4H-SiC	Alpha / charged particles	Schottky barrier diode (epitaxial)	up to 500 °C; high-quality epitaxial detector; reverse current from 1 pA (RT) to 10 nA (500 °C)	Energy resolution worsened by only ~20% from RT to 500 °C	High-temperature operation demonstrated; detailed long-term drift not reported	Temperature-driven leakage increase; contact/barrier stability	[1]
4H-SiC	Alpha / charged particles	Epitaxial Schottky detector	operating bias –90 V; large-area epitaxial detector	Energy resolution 0.29% for uncollimated 5.48 MeV α ; leakage current 3.5 pA	not reported	Deep levels and contact/topography-related collection losses	[2]
4H-SiC	Neutrons (converter-based)	Large-area SBD + 6LiF converter	epithermal neutron column; neutron fluence 10^9 – 10^{13} cm ^{–2}	Neutron response demonstrated via α and triton peaks	not reported	Converter thickness / geometry and system-level efficiency definition	[3]
4H-SiC	Neutrons (converter-based)	Large-area SBD + 6LiF or 10B4C converter	1×1 mm ² and 5×5 mm ² diodes; 6LiF thickness 26.54 μ m for best case	Thermal neutron efficiency up to 5.02% with 6LiF	Temperature-dependent α response also reported; full drift analysis not reported	Converter choice/thickness; diode area; leakage at larger area	[4]
GaN	Alpha / charged particles	Bulk GaN Schottky detector	freestanding n-type bulk GaN; leakage current 7.53 ± 0.3 nA at 200 V; 5.486 MeV α source	Energy resolution $2.2 \pm 0.2\%$ at 5.486 MeV under 550 V	not reported	Need for large depletion depth / relatively high bias	[5]

Material	Radiation modality	Device structure	Key conditions (bias, temperature, geometry)	Main reported metric	Stability / drift observations	Main limiting factor	Reference
GaN	Alpha / charged particles	GaN-on-GaN Schottky diode	15 μm compensated drift layer; -20 V ; 5.48 MeV α source	CCE $\approx 65\%$ at -20 V	Lower variation of CCE with bias than earlier GaN devices	Residual carrier density / limited depletion width at low bias	[6]
GaN	Alpha / charged particles	Vertical GaN-on-GaN Schottky diode	30 μm drift layer; -300 to -750 V ; 5.48 MeV α source	CCE 96.7% at -300 V ; up to 100% at -750 V ; spectral resolution 71 keV reported in the low-voltage detector study	Improved bias robustness reported; detailed long-term drift not reported	Surface/ interface trapping and bias-dependent depletion control	[6]
GaN	Particle irradiation tolerance relevant to detectors	Schottky pad / guard-ring structures	proton and 1 MeV neutron irradiation to SLHC-type fluences	Pre-/ post-irradiation I-V and CCE used to assess radiation hardness	Leakage remained several orders lower than Si after irradiation	Radiation-induced defects, but overall, strong hardness for particle environments	[7]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	X-rays	Bulk-substrate Schottky barrier diode	bulk (100) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ substrate	Photo-to-dark current ratio >800 in X-ray detection	not reported	Dark current / contact quality	[8]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	X-rays	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Fe}$ single-crystal detector with vertical Ti/Au electrodes	high-resistivity Fe-doped crystal ($>10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$)	Sensitivity $75.3\ \mu\text{C Gy}^{-1}\text{air}^{-1}\text{cm}^{-2}$; response time 0.2 s; SNR ~ 100	Good short-term stability reported in the detector paper	Trap-mediated dynamics / material compensation control	[9]

Summary comparison: current strengths of each material platform

4H-SiC currently provides the most balanced platform for alpha-particle detection and converter-based neutron detection, combining strong spectroscopy-oriented performance with demonstrated operation in harsh and elevated-temperature environments. Its main practical advantage is stable depletion-based operation together with comparatively favorable leakage and noise characteristics under demanding conditions.

GaN represents a strong platform for charged-particle detection, particularly in vertical and GaN-on-GaN diode architectures. However, its detector performance and long-term stability are often more strongly influenced by surface and interface states, trap-related effects, and depletion-width control, making device processing and passivation especially important.

β -Ga₂O₃ appears most promising for X-ray detection, where its ultrawide-bandgap character and high-field capability support extreme-environment sensing concepts. At the same time, defect and trap populations, as well as recovery and thermal history, can significantly influence drift, hysteresis, and repeatability. For this reason, stability-related parameters should be treated as key benchmarking outputs in β -Ga₂O₃ detector studies.

Common gaps and reporting limitations in the literature

Despite substantial progress across all three material platforms, meaningful cross-paper comparison is often limited by incomplete or inconsistent reporting. The most common sources of comparison uncertainty include incomplete information on device geometry and depletion width, insufficient reporting of bias conditions during measurement and irradiation/exposure, unclear temperature stabilization procedures, and the absence of systematic drift or time-stability data. For neutron detectors, converter thickness and efficiency definitions are not always reported in a directly comparable way, while in X-ray detector studies, the incident spectrum and dose-rate calibration method may also differ significantly across publications.

Roadmap for next-generation WBG/UWBG radiation detectors

The cross-material comparison presented in Section 6 reveals that the principal barrier to progress is not the absence of promising detector demonstrations, but rather the difficulty of comparing them reliably and translating laboratory results into reproducible device performance. The roadmap proposed here, therefore, focuses on three concrete directions: closing measurement gaps, coupling defect characterization to detector outcomes, and defining the experiments most likely to generate field-wide impact.

Closing measurement and reporting gaps.

The most immediate priority is the adoption of the minimum reporting set defined in Section 2 as a community standard. At present, a significant fraction of published detector studies omit at least one parameter — most often depletion width, bias history, or time-dependent stability data — that is necessary for meaningful cross-paper comparison. For β -Ga₂O₃ X-ray detectors specifically, time-dependent response traces and recovery protocols after irradiation should be treated as mandatory outputs rather than supplementary observations, given the strong influence of trap-mediated dynamics on apparent sensitivity. For converter-based neutron detectors, efficiency definitions and converter geometry must be reported consistently to enable system-level comparison across different designs.

Defect-to-performance coupling.

Across all three platforms, the link between specific trap populations and measurable detector degradation remains incompletely established. For 4H-SiC, the correlation between the $Z_1/2$ deep level and CCE loss under prolonged bias is relatively well documented, but equivalent defect-metric relationships for GaN interface traps and β -Ga₂O₃ irradiation-induced defects are still emerging. Closing this gap requires that detector-level measurements (CCE, FWHM drift, leakage evolution) be performed in parallel with defect-sensitive characterization — DLTS, photoluminescence, or EPR where applicable — rather than as separate materials and device studies. This coupling is particularly urgent for β -Ga₂O₃, where recovery behavior after irradiation is already known to be strongly defect-dependent but has not yet been systematically connected to detector stability metrics.

High-value experiments.

Four categories of experiments would provide the greatest impact for future cross-material benchmarking:

1. *Modality-standardized round-robin tests* — alpha-particle spectroscopy with a common ^{241}Am source, converter-based neutron detection at a reference thermal flux, and X-ray dose-rate response using a defined spectrum — performed on representative devices from each material platform under identical readout conditions. Even a limited inter-laboratory comparison of this type would significantly reduce the ambiguity currently arising from inconsistent measurement protocols.

2. *Temperature-stability maps* — systematic measurements of leakage current, CCE or sensitivity, and peak or signal drift as a function of operating temperature under fixed bias, reported for all three platforms using equivalent thermal stabilization procedures. Such data are essential for evaluating the high-temperature advantage that motivates WBG/UWBG detector research, yet remain sparse in the current literature.

3. *Bias-history and recovery protocols* — controlled experiments in which pre-biasing duration, post-exposure relaxation time, and annealing temperature are varied systematically and correlated with changes in CCE, FWHM, and baseline current. For $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ current-mode detectors in particular, this class of experiment is prerequisite for distinguishing genuine sensitivity from trap-gain artifacts.

4. *Radiation-sequential benchmarking* — measurement of the full detector metric set (leakage, CCE, energy resolution or sensitivity) before and after defined irradiation steps, with intermediate annealing checks, to separate reversible trap charging from permanent displacement damage. This protocol would provide directly comparable radiation-tolerance data across 4H-SiC, GaN, and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and is currently absent from most published studies.

Together, these directions would convert the benchmarking framework established in Section 2 from a reporting standard into an active experimental program, generating the comparative evidence base needed to guide materials selection and device engineering for nuclear instrumentation and harsh-environment sensing applications.

Conclusion

This review has compared radiation detection based on 4H-SiC, GaN, and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ using a unified benchmarking framework centered on charge collection efficiency, energy resolution or sensitivity, leakage and noise, temperature capability, and stability under sustained exposure.

Within the current state of the literature, 4H-SiC stands as the most mature platform, being the only material system with repeated demonstrations of spectroscopy-grade alpha-particle detection and converter-based neutron sensing under elevated-temperature conditions exceeding 300 °C. GaN provides a credible alternative for charged-particle detection in vertical diode architectures, though its practical performance is often limited by surface states, trap-related instabilities, and depletion-width control — factors that are strongly process-dependent rather than intrinsic. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, while less mature, represents the most promising ultrawide-bandgap candidate for X-ray detection and extreme-environment operation, with demonstrated sensitivity values competitive with other semiconductor platforms; however, its dominant challenge remains stability and reproducibility under sustained bias and irradiation.

The overarching conclusion across all three platforms is that detector performance is determined not only by bandgap advantages, but — often more critically — by device architecture, interface quality, and defect and trap dynamics that govern long-term stability. Thus, progress in this area will require standardized reporting of time-dependent behavior, the development of defect-aware devices, and protocols for comparative analysis of various materials that allow for objective comparisons under equivalent measurement conditions. These steps are prerequisites for the transition of any of the three platforms from laboratory demonstrations to reliable use in nuclear instruments and sensing in harsh environments.

The contribution of the authors

Nalibay K. – conceived the review framework; performed the literature search and selection; carried out the critical analysis and synthesis of the reviewed study; prepared all tables/figures; wrote the original draft; revised and finalized the manuscript.

Amangeldi N. – provided scientific supervision; reviewed the manuscript and contributed to editing; approved the final version.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest related to the publication of this article.

References

1. Gál, Hrubcin, Sagatova, Vanko, Kovacova, Zatko, *High-resolution alpha-particle detector based on Schottky barrier 4H-SiC detector operated at elevated temperatures up to 500 °C*. Applied Surface Science (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157708>
2. Kristina Nguyen, Sandeep K Chaudhuri, Krishna Mandal, *An overview of application of 4H-SiC n-type epitaxial Schottky barrier detector for high resolution nuclear detection*, Nucl. Instr. Methods (2013). <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2013.6829844>
3. Alessandro Lo Giudice, Floriana Fasolo, Elisabetta Durisi, Claudio Manfredotti, *Performances of 4H-SiC Schottky diodes as neutron detectors*, Nucl. Instr. Methods (2007). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.08.241>
4. Ivana Capan, Robert Bernat, Takahiro Makino, Tihomir Knezevic, *4H-SiC Schottky barrier diodes as radiation detectors: A role of Schottky contact area*. Diamond and Related Materials (2023). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110072>
5. Qiang Xu et al., *Bulk GaN alpha-particle detector with large depletion region and improved energy resolution*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.12.061>
6. Sandupatla A., *Studies of GaN-on-GaN vertical Schottky diodes for radiation sensing applications*. <https://doi.org/10.32657/10356/137398>
7. Dirkjan Verheij, Marco Peres, Luís Cerqueira Alves, Susana Cardoso, Eduardo Alves, Christophe Durand, Joël Eymery, *Impact of radiation damage on the photoconductor and photodiode properties of GaN core-shell p-n junction microwires* (2024). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.111945>
8. Xing Lu, Leidang Zhou, Liang Chen, Xiaoping Ouyang, *Schottky x-ray detectors based on a bulk β -Ga₂O₃ substrate*, American Institute of Physics (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5020178>
9. Jiawen Chen, Huili Tang, Zhiwei Li, Zhichao Zhu, Mu Gu, Jun Xu, Xiaoping Ouyang, and Bo Liu, *Highly sensitive X-ray detector based on a β -Ga₂O₃:Fe single crystal*. Optics Express (2021). <https://doi.org/10.1364/OE.435366>

Қ. Нәлібай*, Н. Амангелді

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
(E-mail: *kanatbekati@gmail.com, nur19792@mail.ru)

Кең және аса кең тыйым салынған аймаққа ие жартылай өткізгіштер негізіндегі сәулеленуді анықтау: 4H-SiC, GaN және β -Ga₂O₃ үшін детекторлардың жұмыс негіздері мен салыстырмалы сипаттамалары

Аңдатпа. Кең және аса кең тыйым салынған аймаққа ие жартылай өткізгіш материалдар ядролық энергетика жүйелеріне арналған радиациялық детекторларда және радиация деңгейі жоғары ортада қолданылуына байланысты жоғары қызығушылық тудыруда. Мұндай материалдардың артықшылықтарына жоғары электрлік беріктік, төмен ағып кету тогы және жоғары температура жағдайында жұмыс істеу қабілеті жатады. Бұл шолуда 4H-SiC, GaN және β -Ga₂O₃ негізіндегі радиациялық детекторлар саласындағы

қазіргі зерттеу деңгейі қарастырылып, жартылай өткізгіш материалдардың ішкі қасиеттерінің детектор сипаттамаларына әсеріне ерекше назар аударылады. Детекторлар үшін маңызды параметрлерге заряд жинау тиімділігі, энергия бойынша ажырату қабілеті, ағып кету тогы, жылулық тұрақтылық және сигналдың дрейфі жатады.

Аталған материалдардың ішінде 4H-SiC ең жетілген материал болып табылады; ол үшін зарядталған бөлшектер мен нейтрондарды тіркеу, соның ішінде конвертер қолданылатын детекторлар және жоғары температура жағдайындағы жұмыс бойынша ауқымды эксперименттік база жинақталған. GaN материалы да, әсіресе Шоттки типті және вертикаль құрылымды детекторлар үшін, зарядталған бөлшектерді анықтауда айтарлықтай әлеует көрсетеді. Алайда оның жұмыс сипаттамалары көбіне интерфейс сапасына тәуелді болады. β -Ga₂O₃ салыстырмалы түрде жаңа аса кең тыйым салынған аймақты жартылай өткізгіш ретінде рентгендік детекторлар мен экстремалды ортада қолдану үшін перспективалы материал болып саналады. Дегенмен, сәулелену әсерінен болатын зақымдануларға төзімділігі және сәулеленуден кейін қалпына келу қасиеттеріне қатысты көптеген мәселелер әлі де зерттелу үстінде.

Бұл шолудың мақсаты — осы үш материалдық жүйені ортақ көзқарас тұрғысынан салыстырып, олардың қазіргі мүмкіндіктері мен болашағы зор қолдану салаларын анықтау. Болашақ зерттеу бағыттарын белгілеу үшін салыстырмалы қорытынды және даму перспективасы бөлімдері енгізілген. Әсіресе стандартталған бенчмаркинг әдістері, ақауларды ескере отырып құрылғыларды оңтайландыру және ядролық әрі экстремалды орта жағдайларына арналған сенімді детекторлар жасау мәселелеріне назар аударылған.

Түйін сөздер: 4H-SiC, GaN, β -Ga₂O₃, кең тыйым салынған аймақты жартылай өткізгіштер, аса кең тыйым салынған аймақты жартылай өткізгіштер.

Қ. Нәлібай*, Н. Амангелді

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
(E-mail: *kanatbekati@gmail.com, nur19792@mail.ru)*

Детектирование излучения с использованием полупроводников с широкой и сверхширокой запрещённой зоной: основы работы детекторов и сравнительные характеристики 4H-SiC, GaN и β -Ga₂O₃

Аннотация. Полупроводниковые материалы с широкой и сверхширокой запрещённой зоной привлекают всё больше внимания для применения в радиационных детекторах для систем ядерной энергетики и других сред с высоким уровнем радиации. Такие материалы обладают рядом преимуществ, включая высокую электрическую прочность, низкий ток утечки и способность работать при повышенных температурах. В данном обзоре рассматривается современное состояние исследований в области радиационных детекторов на основе 4H-SiC, GaN и β -Ga₂O₃ с особым акцентом на влияние внутренних свойств полупроводниковых материалов на характеристики детекторов. Наиболее важными параметрами для детекторов являются эффективность сбора заряда, энергетическое разрешение, ток утечки, термическая стабильность и дрейф сигнала.

Среди этих материалов наиболее развитым является 4H-SiC, для которого накоплена значительная экспериментальная база по детектированию заряженных частиц и нейтронов, включая детекторы с использованием конвертеров, а также работу при повышенных температурах. GaN также демонстрирует значительный потенциал, особенно для детекторов Шоттки и вертикальных структур, предназначенных для регистрации заряженных частиц. Однако его характеристики часто существенно зависят от качества интерфейса. β -Ga₂O₃ как сравнительно новый полупроводник со сверхширокой запрещённой зоной рассматривается как перспективный материал для рентгеновских детекторов и эксплуатации в экстремальных условиях. Тем не менее многие вопросы, связанные с его устойчивостью к радиационным повреждениям и восстановлением после облучения, в настоящее время остаются предметом исследований.

Цель данного обзора — сравнить эти три системы материалов с единой точки зрения, выявив их текущие возможности, а также наиболее перспективные области применения. Добавлены раздел сравнительного анализа и раздел перспектив для определения ключевых направлений будущих исследований, особенно в области стандартизированного бенчмаркинга, оптимизации устройств с учётом дефектов, а также создания более надёжных детекторов для ядерной энергетики и эксплуатации в жёстких условиях.

Ключевые слова: 4H-SiC; GaN; β -Ga₂O₃; широкозонные полупроводники; сверхширокозонные полупроводники.

Information about the authors

Nalibay K. – the corresponding author, 2nd year doctoral student, specialty «Nuclear Physics», L.N. Gumilyov Eurasian National University, Republic of Kazakhstan, Astana, Satbayev street, 2.

Amangeldi N. – PhD, Associate Professor, Institute of Nuclear Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Republic of Kazakhstan, Astana, Satbayev street, 2.

Нәлібай Қ. – хат-хабар авторы, «Ядролық физика» мамандығы бойынша 2 курс докторанты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, Астана, Қазақстан.

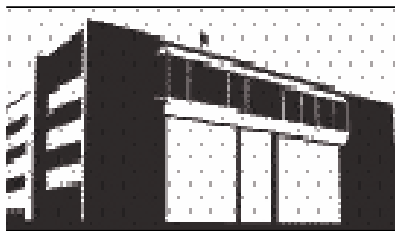
Амангелді Н. – PhD, доцент, ядролық физика институты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев көшесі, 2, Астана, Қазақстан.

Нәлібай Қ. – автор для корреспонденции, докторант 2 курса по специальности «Ядерная физика», Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Республика Казахстан, Астана, ул. Сатбаева, 2.

Амангелді Н. – PhD, доцент, Институт ядерной физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Республика Казахстан, Астана, ул. Сатбаева, 2.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



МРНТИ 29.19.22
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-130-146>

Сравнительное исследование состава, состояния поверхности и оптических свойств коллоидных нанопластин CdSe

Кошкинбаев Е.Г.* , Кылышбаев Б.Д. , Оспанова А.К. , Дауренбекова Р.К. ,
Омирова Н.И. , Жаңылысов К.Б. , Дауренбеков Д.Х. 

Институт физико-технических наук Евразийского национального университета
имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

E-mail: koshkinbayev_yeg@enu.kz, baglan.0301@gmail.com, aygerim-ospanova-00@mail.ru,
daurenbekova_rk@enu.kz, omirova21@gmail.com, zh.keleshek@gmail.com,
daurenbekov_dkh_1@enu.kz

Аннотация. Разработка подходов к управлению толщиной, структурной однородностью и химическим состоянием поверхности CdSe-нанопластин актуальна для получения материалов с заданными и воспроизводимыми спектроскопическими характеристиками. В работе проведено сравнительное исследование CdSe НПЛ, полученных методом постепенного нагревания с использованием предварительно синтезированного миристата кадмия и методом горячей инъекции селеноорганического прекурсора в реакционную среду, содержащую ацетат кадмия и олеиновую кислоту. Показано, что два синтетических маршрута приводят к образцам, различающимся по толщинному составу, оптическим характеристикам и состоянию поверхности. При постепенном нагревании конечный продукт представлен преимущественно НПЛ толщиной 4 монослоя (ML) с небольшой долей 3 ML, тогда как при горячей инъекции преобладают НПЛ толщиной 3 ML. Основные особенности рентгеновских дифрактограмм обоих образцов согласуются со структурой CdSe типа цинковой обманки, при этом образец, полученный методом постепенного нагревания, характеризуется более широкими и менее разрешёнными дифракционными особенностями. Наиболее существенное различие выявлено в элементном составе очищенных продуктов: атомное отношение Cd/Se составляет 4,9 для образца, синтезированного с использованием миристата кадмия, и 1,2 для образца, полученного методом горячей инъекции. Значительный избыток кадмия в первом образце в совокупности с особенностями FTIR-спектра указывает на вероятное присутствие остаточного Cd-содержащего карбоксилатного компонента. Полученные результаты показывают, что использование двух различающихся синтетических схем сопровождается различиями в толщинном

Поступила 30.07.2026. После доработки 11.09.2026. Принята к печати 11.09.2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

составе, спектроскопических свойствах, состоянии поверхности и химической чистоте конечных продуктов.

Ключевые слова: нанопластины CdSe, коллоидный синтез, карбоксилатные лиганды, химия поверхности, ИК-спектроскопия, оптические свойства.

Введение

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы – класс материалов, в которых оптика управляется эффектом квантового размерного ограничения: меняя размер и форму кристалла, можно сдвигать ширину запрещённой зоны и спектральное положение переходов, не меняя химический состав [1,2]. Синтез идёт в растворе, стоит недорого и совместим с гибкими подложками. По этим причинам такие материалы рассматривают как перспективную элементную базу оптоэлектроники – светоизлучающих устройств, дисплеев, фотодетекторов и лазерных сред [2,3].

Особое место среди коллоидных нанокристаллов занимают нанопластины (nanoplatelets, NPLs), их же называют коллоидными квантовыми ямами. Морфология у них резко квазидвумерная: толщина задаётся целым числом атомных монослоёв, а латеральные размеры превышают её на порядок и более [4,5]. При такой геометрии квантовое ограничение действует практически только вдоль нормали к плоскости пластины, и отсюда вырастает целый набор характерных оптических свойств. Положение экситонных переходов однозначно определяется толщиной и не зависит от латеральных размеров; в спектрах поглощения виден характерный дублет переходов с участием подзон тяжёлых (HH) и лёгких (LH) дырок [4,6]. Энергия связи экситона в нанопластинах CdSe достигает 130–320 мэВ – примерно на порядок больше, чем в объёмном материале, – поэтому экситонные эффекты устойчивы и при комнатной температуре [6]. К этому добавляются исключительно узкая полоса фотолюминесценции (полуширина менее 40 мэВ) и быстрая, за единицы наносекунд, излучательная рекомбинация, связанная с эффектом гигантской силы осциллятора (giant oscillator strength) [7,8]. Сочетание дискретно перестраиваемой энергии переходов, узкополосной фотолюминесценции и высокой скорости излучательной рекомбинации делает нанопластины CdSe перспективными для применения в узкополосных люминофорах, светодиодах с управляемым цветом излучения, низкопороговых лазерных структурах и быстрых сцинтилляторах [9]. Реализация этих преимуществ на практике требует получения материала с воспроизводимой толщиной, контролируемой морфологией и высоким квантовым выходом фотолюминесценции.

По ряду направлений область коллоидных нанопластин CdSe уже достигла зрелости. Физика квантового ограничения количественно описывается моделью квантовой ямы с конечными потенциальными барьерами [4,6]. Проработан и механизм латерального роста: установлена внутренняя неустойчивость роста, ведущая к квазидвумерным структурам [10], прямыми *in situ*-измерениями рентгеновского рассеяния опровергнут темплатный механизм [11], описано синергетическое действие короткоцепочечных и длинноцепочечных карбоксилатов при формировании зрелых пластин [12]. Роль лигандов при этом признана одним из ключевых факторов и для морфологии, и для оптики получаемого продукта [12,13].

Из длинноцепочечных карбоксилатов в коллоидном синтезе нанопластин CdSe часто применяют мирилат и олеат кадмия. Мирилат содержит насыщенную линейную углеводородную цепь C14, тогда как олеат характеризуется более длинной цепью C18:1 с двойной связью в *цис*-конфигурации, обуславливающий его изгиб. Для соответствующих карбоксилатов кадмия показано, что природа углеводородной цепи и способ приготовления прекурсора связаны с его надмолекулярной организацией и кинетикой растворения; особенно выражен этот эффект для олеата кадмия, различия в структуре которого могут приводить к формированию нанопластин разной толщины и морфологии [14]. Кроме того, плотность упаковки поверхностных лигандов и возникающие стерические ограничения способны влиять на латеральный рост и геометрию нанопластин CdSe [15].

В литературе синтез НПЛ CdSe преимущественно представлен двумя основными подходами: методом постепенного нагревания реакционной смеси, содержащей длинноцепочечный карбоксилат кадмия и элементарный селен с последующим добавлением уксуса кадмия, и методом горячей инъекции растворимого

селеноорганического прекурсора в реакционную среду, содержащую соединения кадмия [14,16–18]. Оба подхода ранее широко применялись для получения НПЛ различной толщины, а в ряде исследований использовались параллельно для синтеза серий образцов с заданными оптическими характеристиками [19].

В недавней работе Wagnon и соавт. было систематически исследовано влияние природы длинноцепочечного карбоксилата кадмия и способа его предварительного получения на синтез CdSe-нанопластин [14]. Авторы сравнили миристал и олеат кадмия, приготовленные несколькими способами, и показали, что различия в надмолекулярной структуре прекурсоров определяют кинетику их растворения и, как следствие, толщину и морфологию формирующихся нанопластин. При этом во всех случаях использовался один и тот же маршрут синтеза НПЛ, поэтому влияние способа получения карбоксилатного прекурсора рассматривалось независимо от возможных различий между принципиально разными схемами введения селена и формирования кадмиевого прекурсора в реакционной среде.

Таким образом, несмотря на значительный объем исследований, систематическое сопоставление метода постепенного нагревания с предварительно синтезированным карбоксилатом кадмия и метода горячей инъекции, при котором олеат кадмия образуется непосредственно в реакционной среде, проводилось значительно реже. Особый интерес представляет сравнение этих маршрутов не только с точки зрения толщины и морфологии НПЛ, но также их элементного состава, состояния поверхности и спектроскопических свойств.

В настоящей работе сравниваются квазидвумерные наноструктуры CdSe, полученные двумя синтетическими маршрутами. Первый основан на постепенном нагревании смеси предварительно синтезированного миристата кадмия и элементарного селена в 1-октадецене с последующим добавлением ацетата кадмия. Второй представляет собой горячую инъекцию селеноорганического прекурсора в систему ацетат кадмия–олеиновая кислота–ODE, в которой олеат кадмия формируется непосредственно в реакционной среде в присутствии остаточного ацетата кадмия.

В данной работе отнесение полученных коллоидных CdSe-нанокристаллов к соответствующим толщинным популяциям НПЛ основано на характерных положениях HH- и LH-экситонных переходов, хорошо установленных для CdSe НПЛ в литературе [4,5,17,19]. При этом прямое микроскопическое определение латеральной морфологии исследованных образцов не проводилось.

Цель работы заключается в сравнительном исследовании состава, состояния поверхности и спектроскопических свойств НПЛ CdSe, полученных двумя различными синтетическими маршрутами, а также в выявлении характерных различий конечных продуктов. Следует отметить, что рассматриваемые синтетические маршруты различаются одновременно по нескольким параметрам, включая природу кадмиевого и селенового прекурсоров, состав карбоксилатной координационной сферы, способ введения селена и температурно-временной режим. Поэтому настоящее сравнение не направлено на выделение вклада каждого из этих факторов по отдельности, а рассматривает совокупный результат применения двух различных синтетических схем.

Методология

Реактивы. 1-октадецен (ODE, 90 %), оксид кадмия (CdO , $\geq 99,99$ %), дигидрат ацетата кадмия ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98 %), миристиновая кислота (≥ 98 %), олеиновая кислота (OA, 90 %), селен (Se, порошок, 100 mesh, 99,5 %), триоктилфосфин (TOP, 90 %) были приобретены у компании Sigma-Aldrich. Гексан (хч), гептан (эталонный), ацетон (ос.ч), изопропанол (хч) были приобретены у компании ЭКОС-1.

Приготовление прекурсоров. Раствор TOP-Se (1 М) готовили растворением порошкового селена в триоктилфосфине из расчёта 0,079 г (1,0 ммоль) Se на 1,0 мл TOP; растворение вели в инертной атмосфере при перемешивании до полного исчезновения тёмного осадка. Миристал кадмия $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ синтезировали заранее, отдельно от основного синтеза, по методике [19] с незначительными модификациями: оксид кадмия (2,56 г, 20 ммоль) и миристиновую кислоту (11 г, 48 ммоль) дегазировали, затем нагревали под инертной атмосферой аргона до ≈ 200 °С до полного растворения оксида кадмия и образования прозрачного раствора. Затем реакционную смесь остужали и при температуре около 96–97 °С добавляли 10 мл гептана и выдерживали при этой температуре 5 минут. После этого реакционную массу немедленно в горячем

виде пропускали через фильтр для отделения непрореагировавшего оксида кадмия. В отфильтрованную реакционную массу добавляли 20 мл изопропанола при температуре 80 °С для осаждения $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ и отделяли от супернатанта фильтрованием. Осадок многократно промывали изопропанолом и высушивали в бумажном фильтре. Высушенный продукт измельчали до порошкообразного состояния и использовали для дальнейшего синтеза НПЛ CdSe.

Синтез нанопластин CdSe по методике А (постепенное нагревание с последующим добавлением ацетата кадмия). Методику синтеза адаптировали из работы [19] с незначительными модификациями. Миристан кадмия $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ (340 мг, 0,60 ммоль), порошковый селен (24 мг, 0,30 ммоль) и 25 мл 1-октадецена загружали в трёхгорлую колбу объемом 50 мл, дегазировали при комнатной температуре 20 минут и затем переводили под аргон. После этого устанавливали температуру нагрева на 230 °С. При достижении температуры около 203-205 °С, когда раствор приобретал насыщенную оранжевую окраску, в реакционную массу быстро вводили порошок дигидрата ацетата кадмия (110 мг, 0,41 ммоль). Смесь грели при температуре 230 °С в течение 15 минут и затем охлаждали. При понижении температуры до 150 °С в реакционную смесь добавляли 0,5 мл олеиновой кислоты для стабилизации нанопластин. Затем смесь дальше охлаждали до комнатной температуры.

Синтез нанопластин CdSe по методике Б (горячая инжекция селеносодержащего прекурсора). Методику синтеза адаптировали из работы [18] с незначительными изменениями. Дигидрат ацетата кадмия (133 мг, 0,5 ммоль), олеиновую кислоту (80 мкл, 0,25 ммоль) и 10 мл 1-октадецена загружали в колбу объемом 25 мл и дегазировали при температуре 90 °С в течение 1 часа под аргоном. Реакционную смесь нагревали до 160 °С и вводили 125 мкл 1 М раствора TOP-Se, предварительно разбавленного 250 мкл ODE методом быстрой инжекции. Затем температуру поднимали до 200 °С и выдерживали в течение 1 часа. По окончании роста реакционную смесь остужали до комнатной температуры, при этом при температуре около 150 °С добавляли 1 мл олеиновой кислоты.

Очистка полученных образцов. Для обеспечения сопоставимости конечных продуктов образцы, полученные по методикам А и Б, очищали по одинаковой процедуре. После завершения синтеза и охлаждения реакционной смеси к ней добавляли ацетон в объёмном соотношении реакционная смесь: ацетон = 1:1. Полученную смесь центрифугировали при 5000 об./мин в течение 8 мин. Надосадочную жидкость удаляли, а осадок редиспергировали в 10 мл гексана. Затем к полученной дисперсии добавляли 10 мл ацетона и повторно центрифугировали при 5000 об./мин в течение 8 мин. После удаления надосадочной жидкости конечный осадок редиспергировали в 10 мл гексана. Таким образом, для обоих образцов проводили два последовательных цикла осаждения и центрифугирования по одинаковому протоколу.

Характеризация образцов. Спектры поглощения в УФ-видимой области регистрировали на двулучевом спектрофотометре JASCO V-770 в диапазоне 300–800 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) снимали на спектрофлуориметре Solar CM 2203 (спектральный диапазон 200–800 нм). При регистрации спектров полоса пропускания монохроматоров возбуждения и регистрации составляла 3 нм. Точность установки длины волны составляет $\pm 0,4$ нм, воспроизводимость – $\pm 0,2$ нм. Шаг сканирования был установлен – 0.1 нм. Образцы были в виде гексановых золь. Измерения проводились в кварцевых кюветах с оптическим путём 1 см. Значения полной ширины полос фотолюминесценции на полувысоте (FWHM) определяли в программе OriginPro посредством аппроксимации основных экситонных полос функцией Гаусса. Верхнюю границу диапазона сканирования спектров ВФЛ выбирали с учётом длины волны регистрации фотолюминесценции, сохраняя спектральный отступ для предотвращения попадания рассеянного возбуждающего излучения в канал регистрации.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре D6 PHASER (Bruker AXS GmbH, Карлсруэ, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) при мощности 600 Вт в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Для проведения измерений гексановые дисперсии НПЛ наносили на подложку и высушивали до образования плёнки. В качестве эталона использовали положения дифракционных рефлексов объёмного CdSe кубической модификации типа цинковой обманки согласно базе Powder Diffraction File, PDF No. 19-0191.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье JASCO FT/IR-4700 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения ATR PRO ONE. Гексановые золи

НПЛ непосредственно наносили на кристалл ATR и выдерживали до испарения растворителя, после чего регистрировали спектры образовавшихся пленок.

Элементный состав НПЛ определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО, TXRF) на спектрометре S2 Picofox (Bruker, Берлин, Германия) с использованием $\text{Mo K}\alpha$ -излучения при напряжении 50 кВ). Золи НПЛ наносили на сапфировые подложки и высушивали, после чего определяли абсолютные массы элементов в полученных сухих образцах.

Результаты и обсуждение

Для установления особенностей формирования НПЛ CdSe при различных способах синтеза была исследована эволюция спектров оптического поглощения реакционных смесей. В первую очередь был рассмотрен синтез по методике А (рис. 1а), основанный на постепенном нагревании смеси $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ – Se – ODE с последующим введением дигидрата ацетата кадмия. Отбор проб на различных стадиях реакции позволил проследить изменения оптического поглощения системы в процессе формирования НПЛ CdSe. Временные метки на рисунке 1а отсчитывали от момента начала нагревания реакционной смеси после завершения стадии дегазации. На 13 минуте нагревания при температуре около 203-205 °С в реакционную смесь вводили быстро дигидрат ацетата кадмия.

На 12 минуте реакции в спектре появляется слабо выраженная полоса с максимумом около 520 нм. После введения ацетата кадмия на 15 минуте при 210 °С данная спектральная особенность смещается в длинноволновую область, формируя широкую полосу с максимумом около 550 нм. При дальнейшем нагревании в спектрах начинают проявляться полосы около 511 и 481 нм, характерные для экситонных переходов НПЛ CdSe с толщиной 4 ML [20]. После добавления олеиновой кислоты эти полосы становятся более интенсивными, узкими и лучше разрешенными, что указывает на дальнейшее формирование и стабилизацию популяции НПЛ.

Одновременно с полосами при 511 и 481 нм в конечном спектре наблюдается слабо выраженная особенность около 463 нм, которую предварительно можно отнести к НН экситонному переходу НПЛ CdSe толщиной 3 ML [19,20]. Согласно литературным данным, второй экситонный переход таких НПЛ должен располагаться в области около 436 нм, однако в исследуемом спектре он не разрешается, вероятно, вследствие низкой концентрации данной фракции и наложения на общий фон поглощения.

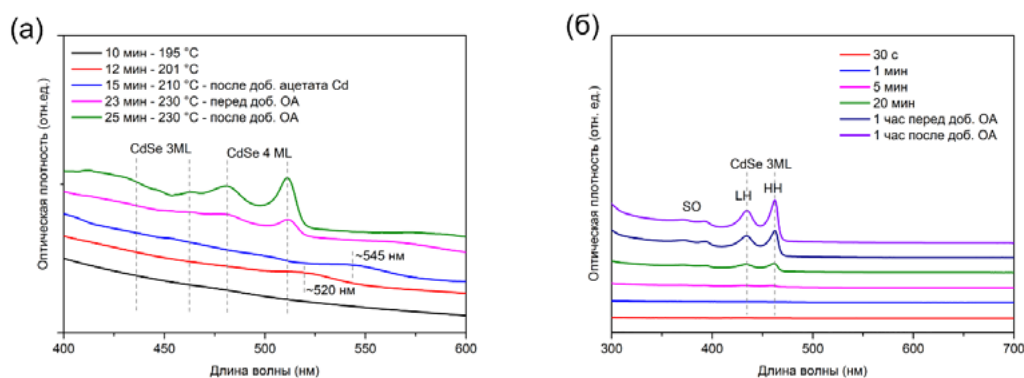


Рисунок 1. Эволюция спектров оптического поглощения в процессе синтеза коллоидных НПЛ CdSe: (а) по методике А (постепенное нагревание с последующим добавлением $\text{Cd}(\text{OAc})_2$); (б) по методике Б (горячая инъекция селеносодержащего прекурсора)

Таким образом, эволюция спектров поглощения указывает на многостадийный характер формирования НПЛ CdSe при постепенном нагревании. На ранней стадии реакции, ещё до введения ацетата кадмия, вероятно, образуются промежуточные CdSe-содержащие зародыши или квазисферические квантовые точки, проявляющиеся в виде слабой широкой полосы около 520 нм. Отнесение данной особенности к квантовым

точкам согласуется с литературными данными для квазисферических CdSe- и Mn-допированных CdSe-КТ, у которых первый экситонный максимум поглощения наблюдался в области около 520 нм [21]. После добавления $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается дальнейший рост этих частиц, сопровождающийся смещением полосы в область около 550 нм, что может свидетельствовать о росте промежуточных частиц. Возможность такого отнесения также подтверждается данными для сферических CdSe-КТ, у которых первый экситонный максимум поглощения зарегистрирован при 548 нм [22]. При последующем повышении температуры происходит формирование двумерных НПЛ преимущественно толщиной 4 ML, тогда как небольшая доля продукта представлена НПЛ толщиной 3 ML. Добавление олеиновой кислоты, по-видимому, способствует дальнейшему росту и коллоидной стабилизации сформированных НПЛ, что проявляется в увеличении интенсивности и улучшении разрешения их экситонных полос.

Эволюцию оптического поглощения реакционной смеси при синтезе НПЛ CdSe методом горячей инъекции исследовали по спектрам проб, отобранных через 30 с, 1, 5 и 20 мин после введения прекурсора селена, а также после завершения часовой стадии роста до и после добавления олеиновой кислоты (рис. 1б). Раствор TOP-Se быстро вводили при 160 °C в смесь $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – OA – ODE, после чего температуру повышали до 200 °C и выдерживали реакционную смесь в течение 1 ч.

В спектрах проб, отобранных через 30 секунд и 1 минуты после инъекции, выраженные полосы поглощения в видимой области не наблюдаются. Это может указывать на низкую концентрацию сформировавшихся CdSe-нанокристаллов либо на отсутствие на данной стадии достаточно однородной популяции частиц с разрешёнными экситонными переходами. Через 5 мин в спектре появляются слабые особенности около 436 и 463 нм, соответствующие по литературным данным лёгко-дырочному (LH) и тяжёло-дырочному (HH) экситонным переходам НПЛ CdSe толщиной 3 ML [18–20].

После выдерживания реакционной смеси при 200 °C в течение 1 часа обе экситонные полосы становятся значительно более выраженными. Максимум около 436 нм относится к LH-переходу, а более интенсивный максимум около 463 нм – к HH-переходу. В коротковолновой области спектра также наблюдаются слабые особенности приблизительно при 370–395 нм, которые могут быть связаны с переходами из спин-орбитально расщеплённой валентной зоны (SO) [18,23]. Отсутствие выраженных полос в области около 481 и 511 нм свидетельствует о том, что при данном режиме синтеза формируются преимущественно НПЛ CdSe толщиной 3 ML.

После добавления олеиновой кислоты при охлаждении положения основных экситонных максимумов практически не изменяются, однако полосы LH и HH становятся более интенсивными и лучше разрешёнными. Поскольку олеиновую кислоту вводили уже после завершения часовой стадии роста, эти изменения, вероятнее всего, связаны с дополнительной пассивацией и коллоидной стабилизацией поверхности сформированных НПЛ.

Таким образом, в условиях горячей инъекции формируется преимущественно популяция НПЛ CdSe толщиной 3 ML, тогда как при синтезе по методике А наблюдается одновременное образование НПЛ толщиной 3 и 4 ML с преобладанием более толстых пластинок. Эти различия могут быть обусловлены совокупным влиянием способа введения селенового прекурсора, температурно-временного режима и состава карбоксилатной координационной сферы кадмия. Общей особенностью обоих методов является присутствие ацетата кадмия: в методике А $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вводят непосредственно в процессе нагревания реакционной смеси, тогда как при горячей инъекции его загружают в реакционную колбу до начала синтеза. При этом во втором случае ацетат кадмия используется в мольном избытке относительно олеиновой кислоты. Поскольку количество олеиновой кислоты недостаточно для полного превращения всего прекурсора кадмия в диолеат кадмия, в реакционной среде, вероятно, одновременно присутствуют олеатные и ацетатные формы кадмия, а также смешанные ацетат-олеатные комплексы. Согласно литературным данным, сочетание длинно- и короткоцепочечных карбоксилатов является важным кинетическим фактором формирования НПЛ CdSe: ацетатные лиганды изменяют реакционную способность прекурсора кадмия и совместно с длинноцепочечными карбоксилатами способствуют росту боковых граней НПЛ [10–12]. Вместе с тем различие в распределении конечных продуктов по толщине, вероятно, определяется не одним фактором, а совместным влиянием природы длинноцепочечного карбоксилата, соотношения карбоксилатных форм

кадмия, способа подачи прекурсора селена и температурного режима синтеза. Выявленные различия далее рассмотрены на основании непосредственного сопоставления спектров оптического поглощения конечных продуктов, полученных двумя методами (рис. 2).

Для образца, полученного методом горячей инъекции (методика Б), наблюдаются две интенсивные и хорошо разрешённые полосы при 435 и 463 нм, соответствующие ЛН- и НН-переходам 3 ML НПЛ. В спектре образца, синтезированного по методике А, основными являются полосы при 481 и 511 нм, характерные для 4 ML НПЛ, тогда как слабая особенность около 463 нм указывает на присутствие небольшой доли 3 ML пластинок. Следовательно, спектры конечных продуктов подтверждают более узкое распределение по толщине для образца горячей инъекции и более выраженную неоднородность образца, полученного методом постепенного нагревания. При этом анализ временной эволюции спектров показывает различие путей формирования продукта: в методике А появлению экситонных полос НПЛ предшествует образование предполагаемых квазисферических нанокристаллов CdSe, часть которых, по-видимому, не подвергается полному растворению или переработке в процессе дальнейшего роста и может сохраняться в реакционной смеси до завершения синтеза. При последующей очистке такие частицы, вероятно, отделяются от НПЛ в ходе центрифугирования и удаляются вместе с надосадочной фракцией. В случае горячей инъекции первые разрешённые спектральные особенности сразу соответствуют 3 ML НПЛ, без наблюдаемой промежуточной стадии накопления квазисферических частиц.

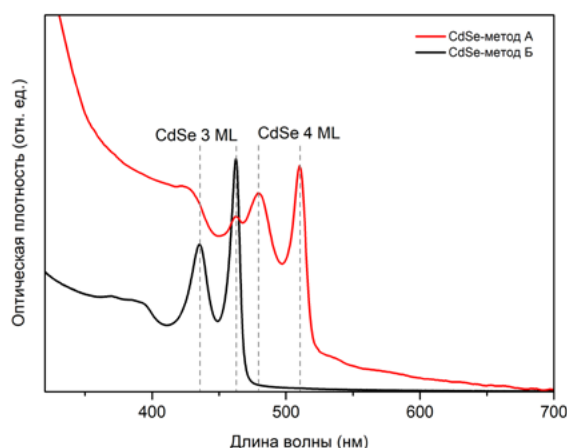


Рисунок 2. Спектры оптического поглощения конечных продуктов синтеза НПЛ CdSe, полученных методом постепенного нагревания (методика А) и методом горячей инъекции TOP-Se (методика Б).

Примечание: пунктирными линиями отмечены положения характерных экситонных переходов соответствующих популяций НПЛ CdSe.

Для установления фазового состава и выявления возможных различий в кристаллической структуре образцы CdSe-А и CdSe-Б были исследованы методом рентгеновской дифракции. Полученные дифрактограммы вместе с эталонными положениями рефлексов объёмного CdSe кубической модификации типа цинковой обманки представлены на рис. 3.

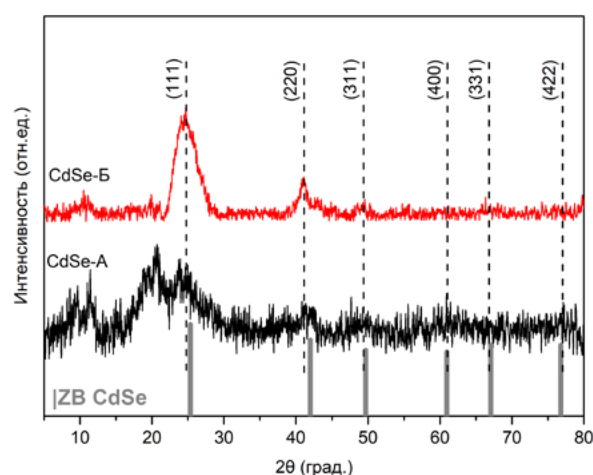


Рисунок 3. Рентгеновские диффрактограммы образцов НПЛ CdSe.

Примечание: вертикальными штрихами показаны положения рефлексов объёмного CdSe со структурой zinc blende согласно ICDD PDF No. 19-0191.

Для обоих образцов наблюдаются широкие дифракционные максимумы, характерные для нанокристаллических материалов с выраженной анизотропией размеров. Наиболее интенсивный максимум в области $2\theta \approx 24\text{--}25^\circ$ соответствует отражению (111), а максимум около 41° относится к отражению (220) CdSe с кубической структурой типа цинковой обманки. В высокоугловой области наблюдаются значительно более слабые особенности вблизи положений рефлексов (311), (400), (331) и (422). Таким образом, совокупность основных дифракционных особенностей образца CdSe-Б согласуется с формированием CdSe со структурой типа цинковой обманки. Диффрактограмма CdSe-A характеризуется существенно более широкими и менее разрешёнными особенностями, а также заметно более низким отношением сигнал/шум. В связи с этим надёжная идентификация слабых высокоугловых рефлексов для данного образца затруднена, и их положение и интенсивность не использовались для детальной структурной интерпретации. В низкоугловой части диффрактограммы CdSe-A наблюдается широкая сложная полоса в области приблизительно $18\text{--}27^\circ$, тогда как особенность около положения отражения (220) выражена значительно слабее, чем для CdSe-Б. Более широкая форма дифракционных особенностей CdSe-A качественно согласуется с большей неоднородностью данного образца, выявляемой по оптическим спектрам, однако с учётом низкого отношения сигнал/шум рентгенодифракционные данные сами по себе не позволяют количественно оценить степень этой неоднородности.

Следует отметить, что положения экспериментальных максимумов не полностью совпадают с эталонными положениями рефлексов объёмного CdSe. При этом размерное уширение, характерное для нанокристаллических материалов, прежде всего определяет ширину дифракционных максимумов и само по себе не является достаточным объяснением их систематического смещения. Наблюдаемое отклонение положений максимумов может быть связано с деформацией кристаллической решётки, поверхностными напряжениями и другими особенностями нанокристаллического состояния, а также с систематическими факторами экспериментальной регистрации. Однако значительное уширение и перекрытие дифракционных особенностей, особенно для CdSe-A, не позволяют на основании имеющихся данных надёжно определить параметры и симметрию возможного искажения решётки. Поэтому в настоящей работе наблюдаемые смещения не рассматриваются как самостоятельное доказательство образования определённой искажённой модификации CdSe.

Дополнительная широкая особенность наблюдается в области $2\theta \approx 20\text{--}21^\circ$. В литературе для CdSe НПЛ обсуждалось появление интенсивности в данной области, в том числе в связи с формально запрещённым

для идеальной кубической решётки отражением (110) при нарушении симметрии структуры [24]. Однако в исследованных нами дифрактограммах эта особенность является широкой и частично перекрывается с областью основного отражения (111), а для CdSe-A её анализ дополнительно осложняется низким отношением сигнал/шум. Поэтому её однозначное индексирование как отражения (110) на основании имеющихся данных представляется недостаточно обоснованным. Соответственно, данная особенность не используется нами в качестве доказательства тетрагонального искажения структуры CdSe.

Значительное уширение основных рефлексов по сравнению с объёмным CdSe является ожидаемым для нанокристаллического материала с малыми размерами когерентно рассеивающих областей. Для квазидвумерных нанокристаллов форма и ширина рефлексов дополнительно могут зависеть от выраженной анизотропии размеров и преимущественной ориентации частиц в высушенной плёнке [24]. Однако разделение вкладов размерного эффекта, текстуры и деформации решётки потребовало бы более детального структурного анализа и не проводилось в рамках настоящей работы.

Кроме основных дифракционных особенностей CdSe, для обоих образцов наблюдается широкий низкоугловой сигнал в области $2\theta \approx 9-11^\circ$, наиболее выраженный для CdSe-A. Данная особенность не соответствует разрешённым рефлексам объёмной решётки CdSe. Для плёнок CdSe НПЛ в литературе описано появление малоугловых рефлексов, связанное с регулярной укладкой пластинок и периодичностью, определяемой толщиной неорганического слоя и лигандной оболочки [25]. Вместе с тем хорошо упорядоченные стопки обычно характеризуются последовательностью гармонических малоугловых отражений. В исследованных нами образцах наблюдается только одна широкая особенность без отчётливой серии гармоник, поэтому её нельзя считать однозначным свидетельством регулярной стопочной упаковки. Данный сигнал может быть связан с ближним межчастичным или лигандным порядком, однако для установления его происхождения необходимы специальные малоугловые рентгеновские исследования.

Таким образом, основные особенности рентгеновских дифрактограмм обоих образцов согласуются со структурой CdSe типа цинковой обманки. Для CdSe-B основные рефлексы выражены значительно более отчётливо, тогда как дифрактограмма CdSe-A характеризуется более широкими особенностями и существенно меньшим отношением сигнал/шум. Наблюдаемые смещения и дополнительные низкоугловые особенности свидетельствуют о том, что структура и организация исследованных нанокристаллических образцов отличаются от идеального объёмного CdSe, однако имеющиеся XRD-данные недостаточны для однозначного установления характера и симметрии возможного искажения кристаллической решётки.

Выявленные различия в толщине и структурной однородности НПЛ должны отражаться на их излучательных свойствах. В связи с этим для образцов CdSe-A и CdSe-B были зарегистрированы спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции, представленные на рис. 4.

Выявленные различия в толщине НПЛ отражаются на их излучательных свойствах. На рис. 4а представлены спектры фотолюминесценции образцов CdSe-A и CdSe-B, зарегистрированные при возбуждении в области ЛН-перехода. Для CdSe-A максимум фотолюминесценции расположен при 513 нм, а значение FWHM, составляет 11,1 нм. Для CdSe-B максимум наблюдается при 465 нм при FWHM 9,5 нм. Полученные значения характеризуют оба образца достаточно узкими экситонными полосами фотолюминесценции, при этом небольшое различие FWHM не рассматривается как показатель большей однородности одного образца по сравнению с другим.

Спектр фотолюминесценции CdSe-B характеризуется узкой и почти симметричной экситонной полосой без выраженного длинноволнового вклада. В спектре CdSe-A, наряду с основной полосой при 513 нм, наблюдается слабое широкое излучение в области приблизительно 560–630 нм. Оно может быть связано с рекомбинацией через поверхностные или дефектные состояния, однако его однозначная природа не может быть установлена только по стационарному спектру фотолюминесценции.

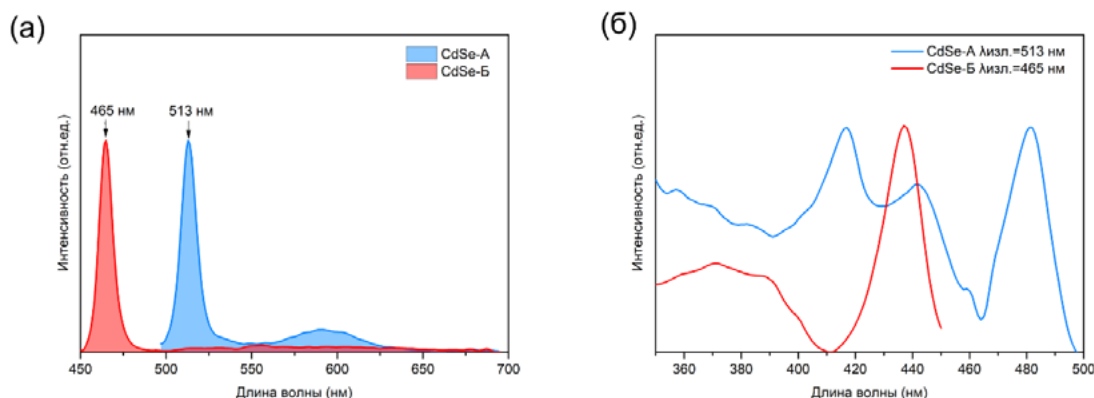


Рисунок 4. Спектры фотолюминесценции (а) и возбуждения фотолюминесценции (б) НПЛ CdSe-A и CdSe-Б.

Примечание: спектры фотолюминесценции зарегистрированы при возбуждении в области перехода с участием лёгких дырок (LH), а спектры возбуждения фотолюминесценции – при длинах волн регистрации 513 нм для CdSe-A и 465 нм для CdSe-Б.

Спектры возбуждения фотолюминесценции представлены на рис. 4б. Для образца CdSe-A при регистрации фотолюминесценции на длине волны 513 нм в спектре возбуждения наблюдаются максимумы при 417, 442 и 481 нм, а также слабая особенность около 460 нм. Максимум при 481 нм соответствует LH-переходу преобладающих НПЛ толщиной 4 ML. Более высокоэнергетическая полоса при 417 нм может быть связана с SO-экситонным переходом. Для 4 ML CdSe НПЛ ранее было показано, что энергетическое расщепление между HH- и SO-экситонами составляет около 0,48 эВ и слабо зависит от толщины НПЛ, что соответствует положению SO-перехода примерно в области 427–428 нм при HH-переходе около 513 нм [23]. Наблюдаемое смещение полосы до 417 нм может быть связано с особенностями исследуемого образца или перекрытием нескольких высокоэнергетических переходов, поэтому данное отнесение следует рассматривать как вероятное.

Особенности при 442 и 460 нм находятся вблизи LH- и HH-переходов, характерных для НПЛ толщиной 3 ML, небольшая доля которых также выявляется по спектру поглощения. Однако появление этих сигналов в спектре возбуждения фотолюминесценции, регистрируемой на полосе 4 ML НПЛ при 513 нм, не позволяет установить, обусловлены ли они передачей энергии между отдельными НПЛ различной толщины или наличием локальных участков различной толщины в пределах одних пластинок. Одного стационарного спектра возбуждения фотолюминесценции недостаточно для разграничения этих вариантов. Непосредственная проверка возможной внутрипластинчатой неоднородности потребовала бы применения локальных структурных методов, прежде всего просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения или сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с атомным разрешением, тогда как установление переноса энергии потребовало бы дополнительно временно-разрешённой спектроскопии.

Наряду со спектроскопическими различиями принципиально важным является вопрос о химическом составе и чистоте конечных продуктов, поскольку два синтетических маршрута существенно различаются природой используемых кадмий-карбоксилатных форм. В связи с этим FTIR и TXRF использовали для сопоставления состояния органической оболочки и выявления возможных остаточных Cd-содержащих компонентов.

В спектрах обоих образцов наблюдаются полосы в области валентных колебаний алифатических групп длинных углеводородных цепей (рис. 5). Полосы около 2954, 2925 и 2854 см^{-1} были отнесены соответственно к асимметричным валентным колебаниям CH_3 , асимметричным валентным колебаниям CH_2 и симметричным валентным колебаниям CH_2 , в соответствии с назначениями, приведёнными в работе [26]. Наличие этих полос подтверждает присутствие длинноцепочечных органических компонентов в

обоих образцах.

Полоса около 3005 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $=\text{C}-\text{H}$ ненасыщенной углеводородной цепи. Аналогичная полоса была идентифицирована авторами [18] в спектрах олеат-пассивированных нанокристаллов CdSe и отнесена к олеатным лигандам. В исследованных образцах она отчётливо наблюдается для CdSe-Б и проявляется как менее выраженная особенность для CdSe-А, что качественно подтверждает присутствие олеатных фрагментов в обоих образцах.

В области колебаний карбоксилатных групп наблюдаются полосы около 1573 и 1537 см^{-1} , которые были отнесены к асимметричным валентным колебаниям COO^- . Сходная полоса около 1537 см^{-1} ранее была идентифицирована в работе [18] для олеат-пассивированных нанокристаллов CdSe как асимметричное валентное колебание карбоксилатной группы. Форма этой спектральной области различается для двух образцов: в спектре CdSe-А дополнительно проявляется компонент около 1573 см^{-1} , тогда как для CdSe-Б основной минимум расположен около 1537 см^{-1} . Появление дополнительного компонента при 1573 см^{-1} в спектре CdSe-А указывает на наличие отличающегося локального окружения карбоксилатных групп. Это может быть связано с сосуществованием нескольких способов координации карбоксилатов с поверхностными атомами кадмия либо с присутствием дополнительного кадмий-карбоксилатного компонента. Однако природу полосы около 1573 см^{-1} невозможно однозначно установить только по данным FTIR.

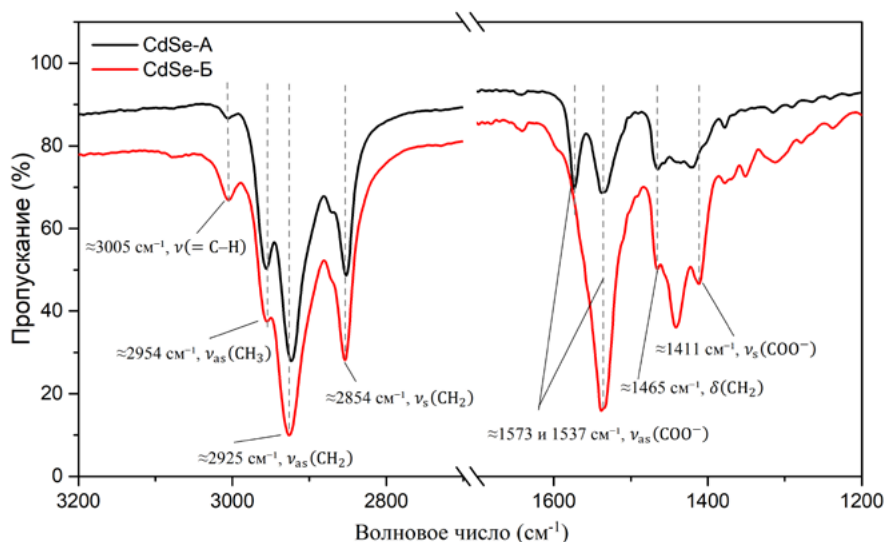


Рисунок 5. ИК-Фурье-спектры нанопластин CdSe

Полоса около 1411 см^{-1} была отнесена к симметричным валентным колебаниям COO^- . Совместное присутствие полос асимметричных колебаний COO^- около $1573\text{--}1537\text{ см}^{-1}$ и симметричного колебания около 1411 см^{-1} подтверждает наличие депротонированных карбоксилатных групп, координированных с атомами кадмия на поверхности нанопластинок либо входящих в состав остаточных кадмий-карбоксилатных соединений.

Таким образом, FTIR-спектры качественно подтверждают присутствие длинноцепочечных карбоксилатных компонентов и олеатных фрагментов в обоих образцах. Различия в форме области асимметричных колебаний COO^- свидетельствуют о различном локальном окружении карбоксилатных групп, что согласуется с различиями синтетических маршрутов и использованных кадмиевых прекурсоров. Для CdSe-А появление дополнительного компонента около 1573 см^{-1} совместимо с присутствием миристатных лигандов и, возможно, дополнительного кадмий-миристатного компонента. Однако само по себе оно не доказывает наличие отдельной фазы $\text{Cd}(\text{Myr})_2$.

FTIR-спектроскопия выявила в образце CdSe-A полосы валентных колебаний алифатических групп CH_2 и CH_3 , а также симметричных и асимметричных колебаний карбоксилатных групп COO^- , характерных для карбоксилатных соединений. Однако FTIR не позволяет однозначно определить, относятся ли эти сигналы только к поверхностным лигандам или также к свободному миристату кадмия либо другому кадмий-карбоксилатному комплексу. Для оценки возможного присутствия такой примеси методом TXRF определили содержание кадмия и селена в образцах CdSe-A и CdSe-B и рассчитали атомные отношения Cd/Se (таблица 1).

Таблица 1. Результаты TXRF-анализа образцов CdSe-A и CdSe-B: абсолютные массы и количества вещества Cd и Se, а также рассчитанные атомные отношения Cd/Se.

Образец	m(Cd), нг	m(Se), нг	n(Cd), нмоль	n(Se), нмоль	Cd/Se
CdSe-A	665,4	95,2	5,9	1,2	4,9
CdSe-B	599,1	351,0	5,3	4,4	1,2

Для образца CdSe-B отношение Cd/Se составило 1,2. По данным спектроскопии поглощения этот образец соответствует CdSe-нанопластинам толщиной 3 ML, для которых теоретическое значение составляет 1,33. Полученный результат в целом близок к ожидаемой стехиометрии, а небольшое отклонение может быть связано с погрешностью анализа, неоднородностью нанесения пробы или особенностями поверхности нанопластин.

Для образца CdSe-A отношение Cd/Se достигло 4,9, значительно превышая теоретические значения для CdSe-нанопластин толщиной 3 и 4 ML. Такой избыток кадмия не может быть обусловлен только стехиометрией НПЛ и свидетельствует о присутствии кадмийсодержащей примеси. С учётом синтетического маршрута наиболее вероятно, что эта примесь представляет собой остаточный миристан кадмия или близкий по составу миристансодержащий комплекс, который мог сохраниться вследствие его ограниченной растворимости в используемых при очистке антирастворителях и совместного осаждения с нанопластинами. Поскольку оба образца подвергались одинаковой процедуре очистки, выявленное различие атомных отношений Cd/Se не может быть связано с различиями в числе циклов очистки, скорости или продолжительности центрифугирования. Поскольку TXRF определяет суммарное содержание элементов, но не их химическое состояние, данная идентификация остаётся косвенной.

Заключение

В работе показано, что синтетический маршрут получения CdSe-нанопластин следует рассматривать как совокупность взаимосвязанных химических и кинетических факторов, включающих природу прекурсоров, состав карбоксилатной координационной сферы, способ введения селена и температурно-временной режим реакции. Изменение этой совокупности условий отражается не только на спектроскопических характеристиках формирующихся нанопластин, но и на химическом составе и состоянии поверхности конечного продукта.

Полученные результаты также показывают, что спектральные признаки формирования нанопластин сами по себе не являются достаточным критерием качества синтеза. Существенное значение имеет химическая чистота выделенного продукта и сохранение остаточных компонентов прекурсоров после стадии очистки. В частности, использование предварительно синтезированных кадмий-карбоксилатных прекурсоров может сопровождаться совместным выделением Cd-содержащих органических компонентов с нанопластинами, что необходимо учитывать при интерпретации их поверхностных и элементных характеристик.

Таким образом, оптимизация синтеза CdSe-нанопластин должна быть направлена не только на получение заданного толщинного состава и требуемых оптических характеристик, но и на контроль химического состояния поверхности и эффективности удаления остаточных прекурсоров. Комплексное сочетание оптических и химико-аналитических методов представляется необходимым для корректной оценки качества получаемых CdSe-нанопластин и воспроизводимости различных синтетических подходов.

При этом исследованные синтетические маршруты одновременно различаются по нескольким параметрам, поэтому вклад каждого из них по отдельности на основании настоящего сравнения не может

быть установлен. Полученные результаты следует рассматривать как характеристику двух комплексных синтетических систем и как основу для дальнейших исследований, в которых влияние отдельных параметров синтеза может быть разделено экспериментально.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках проекта грантового финансирования, ИРН AP23490788. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов

Кошкинбаев Е.Г. – участие в формировании концепции исследования; разработка экспериментального дизайна, включая адаптацию и модификацию литературных методик синтеза; проведение синтезов; выполнение рентгенодифракционного, TXRF- и FTIR-исследований; обработка и интерпретация полученных данных; подготовка первоначального варианта рукописи.

Кылышбаев Б.Д., Оспанова А.К. и Омирова Н.И. – регистрация спектров фотolumинесценции, возбуждения фотolumинесценции и оптического поглощения; курирование и систематизация экспериментальных данных; подготовка графических материалов и визуализация результатов.

Дауренбекова Р.К. и Жаңылысов К.Б. – валидация полученных результатов; формальный анализ и участие в интерпретации экспериментальных данных.

Дауренбеков Д.Х. – разработка общей концепции исследования; предоставление ресурсов и экспериментальной инфраструктуры; научное руководство; администрирование проекта; критический пересмотр и редактирование рукописи; привлечение финансирования.

Все авторы приняли участие в обсуждении результатов, ознакомились с окончательной версией рукописи, одобрили её для публикации и согласились нести ответственность за достоверность и целостность представленной работы.

Список литературы

1. Smith, A.M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc Chem Res.* 43, p. 190–200 (2010). <https://doi.org/10.1021/ar9001069>
2. Owen, J.; Brus, L. Chemical Synthesis and Luminescence Applications of Colloidal Semiconductor Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* 139, p. 10939–10943 (2017). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05267>
3. Lesnyak, V.; Yarema, M.; Miao, S. Editorial: Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications. *Front. Chem.* 7:684, (2019). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00684>
4. Ithurria, S.; Tessier, M.D.; Mahler, B.; Lobo, R.P.S.M.; Dubertret, B.; Efros, A.L. Colloidal Nanoplatelets with Two-Dimensional Electronic Structure. *Nature Mater.* 10, p. 936–941 (2011). <https://doi.org/10.1038/nmat3145>
5. Ithurria, S.; Dubertret, B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *J. Am. Chem. Soc.* 130, p. 16504–16505 (2008). <https://doi.org/10.1021/ja807724e>
6. Shornikova, E.V.; Yakovlev, D.R.; Gippius, N.A.; Qiang, G.; Dubertret, B.; Khan, A.H.; Di Giacomo, A.; Moreels, I.; Bayer, M. Exciton Binding Energy in CdSe Nanoplatelets Measured by One- and Two-Photon Absorption. *Nano Lett.* 21, p.10525–10531 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04159>
7. Naeem, A.; Masia, F.; Christodoulou, S.; Moreels, I.; Borri, P.; Langbein, W. Giant Exciton Oscillator Strength and Radiatively Limited Dephasing in Two-Dimensional Platelets. *Phys. Rev. B.* 91, p. 121302 (2015), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.121302>.
8. Diroll, B.T.; Schaller, R.D. Reexamination of the Giant Oscillator Strength Effect in CdSe Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C.* 127, p. 4601–4608 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08079>
9. Berends, A.C.; De Mello Donega, C. Ultrathin One- and Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Pushing Quantum Confinement to the Limit. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, p. 4077–4090 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01640>

10. Riedinger, A.; Ott, F.D.; Mule, A.; Mazzotti, S.; Knüsel, P.N.; Kress, S.J.P.; Prins, F.; Erwin, S.C.; Norris, D.J. An Intrinsic Growth Instability in Isotropic Materials Leads to Quasi-Two-Dimensional Nanoplatelets. *Nature Mater.* 16, p. 743–748 2017. <https://doi.org/10.1038/nmat4889>.
11. Castro, N.; Bouet, C.; Ithurria, S.; Lequeux, N.; Constantin, D.; Levitz, P.; Pontoni, D.; Abécassis, B. Insights into the Formation Mechanism of CdSe Nanoplatelets Using in Situ X-Ray Scattering. *Nano Lett.* 19, p. 6466–6474 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02687>
12. Van Der Bok, J.C.; Prins, P.T.; Montanarella, F.; Maaskant, D.N.; Brzesowsky, F.A.; Van Der Sluijs, M.M.; Salzmänn, B.B.V.; Rabouw, F.T.; Petukhov, A.V.; De Mello Donega, C.; et al. In Situ Optical and X-Ray Spectroscopy Reveals Evolution toward Mature CdSe Nanoplatelets by Synergetic Action of Myristate and Acetate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 144, p. 8096–8105 2022. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c00423>
13. Owen, J. The Coordination Chemistry of Nanocrystal Surfaces. *Science.* 347, p. 615–616 (2015). <https://doi.org/10.1126/science.1259924>
14. Wagnon, B.; Valleix, R.; Abécassis, B. Cadmium Carboxylate Preparation Method Impacts the Synthesis of CdSe Nanoplatelets through Differences in Dissolution Kinetics. *Chem. Mater.* 37, p. 4291–4300 (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c03498>
15. Jiang, Y.; Ojo, W.-S.; Mahler, B.; Xu, X.; Abécassis, B.; Dubertret, B. Synthesis of CdSe Nanoplatelets without Short-Chain Ligands: Implication for Their Growth Mechanisms. *ACS Omega.* 3, p. 6199–6205 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01006>
16. Di Giacomo, A.; Myslovska, A.; De Roo, V.; Goeman, J.; Martins, J.C.; Moreels, I. Selenium Reduction Pathways in the Colloidal Synthesis of CdSe Nanoplatelets. *Nanoscale.* 16, p. 6268–6277 (2024). <https://doi.org/10.1039/D3NR05157A>
17. V. Bertrand, G.H.; Polovitsyn, A.; Christodoulou, S.; Hossain Khan, A.; Moreels, I. Shape Control of Zincblende CdSe Nanoplatelets. *Chemical Communications.* 52, p. 11975–11978 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6CC05705E>
18. Kurtina, D.A.; Garshev, A.V.; Vasil'eva, I.S.; Shubin, V.V.; Gaskov, A.M.; Vasiliev, R.B. Atomically Thin Population of Colloidal CdSe Nanoplatelets: Growth of Rolled-up Nanosheets and Strong Circular Dichroism Induced by Ligand Exchange. *Chem. Mater.* 31, p. 9652–9663 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02927>
19. Makké, L.; Fu, N.; Lehouelleur, H.; Po, H.; Dabard, C.; Curti, L.; Bossavit, E.; Xu, X.Z.; Patriarche, G.; Pierucci, D.; et al. Impact of the Surface Chemistry of 2D Nanoplatelets on Cation Exchange. *Chem. Mater.* 35, p. 9581–9590 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01663>
20. Li, Q.; Lian, T. Area- and Thickness-Dependent Biexciton Auger Recombination in Colloidal CdSe Nanoplatelets: Breaking the “Universal Volume Scaling Law.” *Nano Lett.* 17, p. 3152–3158 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00587>.
21. Debnath, T.; Maity, P.; Maiti, S.; Ghosh, H.N. Electron Trap to Electron Storage Center in Specially Aligned Mn-Doped CdSe d-Dot: A Step Forward in the Design of Higher Efficient Quantum-Dot Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, p. 2836–2842 (2014). <https://doi.org/10.1021/jz5012719>
22. Martynenko, I.V.; Baimuratov, A.S.; Osipova, V.A.; Kuznetsova, V.A.; Purcell-Milton, F.; Rukhlenko, I.D.; Fedorov, A.V.; Gun'ko, Y.K.; Resch-Genger, U.; Baranov, A.V. Excitation Energy Dependence of the Photoluminescence Quantum Yield of Core/Shell CdSe/CdS Quantum Dots and Correlation with Circular Dichroism. *Chem. Mater.* 30, p. 465–471 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04478>
23. Xiang, D.; Li, Y.; Wang, L.; Ding, T.; Et., A. Electron and Hole Spin Relaxation in CdSe Colloidal Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 12(1), p. 86–93 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c03257>
24. Brumberg, A.; Kirschner, M.S.; Diroll, B.T.; Williams, K.R.; Flanders, N.C.; Harvey, S.M.; Leonard, A.A.; Watkins, N.E.; Liu, C.; Kinigstein, E.D.; et al. Anisotropic Transient Disorder of Colloidal, Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets upon Optical Excitation. *Nano Lett.* 21, p. 1288–1294 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03958>
25. Lhuillier, E.; Pedetti, S.; Ithurria, S.; Heuclin, H.; Nadal, B.; Robin, A.; Patriarche, G.; Lequeux, N.; Dubertret, B. Electrolyte-Gated Field Effect Transistor to Probe the Surface Defects and Morphology in Films of Thick CdSe Colloidal Nanoplatelets. *ACS Nano.* 8, p. 3813–3820 (2014). <https://doi.org/10.1021/nn500538n>

26. McMahon, B.W.; Perez, J.P.L.; Yu, J.; Boatz, J.A.; Anderson, S.L. Synthesis of Nanoparticles from Malleable and Ductile Metals Using Powder-Free, Reactant-Assisted Mechanical Attrition. ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, p. 19579–19591 (2014). <https://doi.org/10.1021/am503845s>

**Кошкинбаев Е.Г.*, Кылышбаев Б.Д., Оспанова А.К., Дауренбекова Р.К.,
Омирова Н.И., Жаңылысов К.Б., Дауренбеков Д.Х.**

*Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің
физика-техникалық ғылымдар институты, Астана, Қазақстан
(E-mail: koshkinbayev_yeg@enu.kz, baglan.0301@gmail.com, aygerim-ospanova-00@mail.ru,
daurenbekova_rk@enu.kz, omirova21@gmail.com, zh.keleshek@gmail.com, daurenbekov_dkh_1@enu.kz)*

**Синтез әдісінің CdSe коллоидты нанопластиналарының түзілу ерекшеліктеріне, беттік күйіне
және оптикалық қасиеттеріне әсері**

Аңдатпа. CdSe нанопластиналарының қалыңдығын, құрылымдық біртектілігін және бетінің химиялық күйін басқару тәсілдерін әзірлеу қажетті әрі қайталанымды спектроскопиялық сипаттамалары бар материалдарды алу үшін өзекті болып табылады. Бұл жұмыста алдын ала синтезделген кадмий миристатын пайдаланып біртіндеп қыздыру әдісімен және құрамында кадмий ацетаты мен олеин қышқылы бар реакциялық ортаға селенорганикалық прекурсорды ыстық инжекциялау әдісімен алынған CdSe нанопластиналарына салыстырмалы зерттеу жүргізілді. Екі синтездік маршруттың қалыңдық бойынша құрамы, оптикалық сипаттамалары және бет күйі әртүрлі үлгілердің түзілуіне әкелетіні көрсетілді. Біртіндеп қыздыру кезінде соңғы өнім негізінен қалыңдығы 4 моноқабат (4 ML) болатын нанопластиналардан және 3 ML нанопластиналардың аз мөлшерлі үлесінен тұрады, ал ыстық инжекция әдісімен алынған өнімде қалыңдығы 3 ML нанопластиналар басым болады. Екі үлгінің де рентгендік дифрактограммаларының негізгі ерекшеліктері CdSe-нің сфалерит (zinc-blende) типті құрылымына сәйкес келеді, бұл ретте біртіндеп қыздыру әдісімен алынған үлгі кеңірек және нашар ажыратылатын дифракциялық ерекшеліктермен сипатталады. Ең елеулі айырмашылық тазартылған өнімдердің элементтік құрамынан анықталды: кадмий миристатын пайдаланып синтезделген үлгі үшін Cd/Se атомдық қатынасы 4,9, ал ыстық инжекция әдісімен алынған үлгі үшін 1,2 құрайды. Бірінші үлгідегі кадмийдің едәуір артық мөлшері FTIR-спектрінің ерекшеліктерімен бірге қалдық Cd-құрамды карбоксилаттық компоненттің болуы ықтимал екенін көрсетеді. Алынған нәтижелер екі түрлі синтездік схеманы қолдану соңғы өнімдердің қалыңдық бойынша құрамындағы, спектроскопиялық қасиеттеріндегі, бет күйіндегі және химиялық тазалығындағы айырмашылықтармен қатар жүретінін көрсетеді.

Түйін сөздер: CdSe нанопластиналары, коллоидтық синтез, карбоксилаттық лигандтар, бет химиясы, ИҚ-спектроскопия, оптикалық қасиеттер.

**Ye. Koshkinbayev*, B. Kylyshbayev, A. Ospanova, R. Daurenbekova,
N. Omirova, K. Zhangylyssov, D. Daurenbekov**

*Institute of Physical and Technical Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
(E-mail: koshkinbayev_yeg@enu.kz, baglan.0301@gmail.com, aygerim-ospanova-00@mail.ru,
daurenbekova_rk@enu.kz, omirova21@gmail.com, zh.keleshek@gmail.com, daurenbekov_dkh_1@enu.kz)*

**Effect of the Synthesis Method on the Formation, Surface State, and Optical Properties
of Colloidal CdSe Nanoplatelets**

Abstract. The development of approaches to control the thickness, structural uniformity, and surface

chemical state of CdSe nanoplatelets is important for obtaining materials with tailored and reproducible spectroscopic characteristics. In this work, a comparative study was carried out on CdSe nanoplatelets synthesized by gradual heating using pre-synthesized cadmium myristate and by hot injection of an organoselenium precursor into a reaction medium containing cadmium acetate and oleic acid. The two synthetic routes were shown to yield samples differing in thickness distribution, optical characteristics, and surface state. Under gradual heating, the final product consists predominantly of 4-monolayer (4 ML) nanoplatelets with a minor fraction of 3 ML species, whereas 3 ML nanoplatelets predominate in the product obtained by hot injection. The main features of the X-ray diffraction patterns of both samples are consistent with the zinc-blende structure of CdSe, while the sample obtained by gradual heating exhibits broader and less well-resolved diffraction features. The most pronounced difference was found in the elemental composition of the purified products: the atomic Cd/Se ratio is 4.9 for the sample synthesized using cadmium myristate and 1.2 for the sample obtained by hot injection. The substantial excess of cadmium in the former sample, together with the features observed in its FTIR spectrum, indicates the probable presence of a residual Cd-containing carboxylate component. The results demonstrate that the use of two distinct synthetic schemes is accompanied by differences in thickness distribution, spectroscopic properties, surface state, and chemical purity of the final products.

Keywords: CdSe nanoplatelets, colloidal synthesis, carboxylate ligands, surface chemistry, FTIR spectroscopy, optical properties.

Сведения об авторах:

Кошкинбаев Е.Г. – автор для корреспонденции, старший научный сотрудник, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Кылышбаев Б.Д. – магистр техники и технологий по специальности «Техническая физика», Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Оспанова А.К. – старший научный сотрудник, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Дауренбекова Р.К. – и.о. доцента кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Омирова Н.И. – докторант 2-курса, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Жаңылысов К.Б. – и.о. доцента кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Дауренбеков Д.Х. – ассоциированный профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Кошкинбаев Е.Г. – хат-хабар авторы, аға ғылыми қызметкер, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Кылышбаев Б.Д. – «Техникалық физика» мамандығы бойынша техника және технологиялар магистрі, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Оспанова А.К. – аға ғылыми қызметкер, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Дауренбекова Р.К. – «Техникалық физика» кафедрасының доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Омирова Н.И. – 2-курс докторанты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Жаңылысов К.Б. – «Техникалық физика» кафедрасының доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Дауренбеков Д.Х. – «Техникалық физика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Ye. Koshkinbayev – corresponding author, Senior Researcher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

B. Kylyshbayev – Master of Engineering and Technology in Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

A. Ospanova – Senior Researcher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

R. Daurenbekova – Acting Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

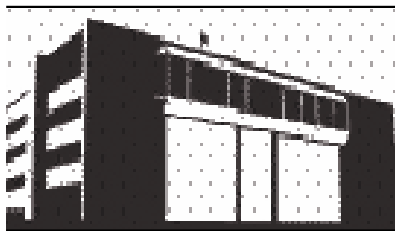
N. Omirova – second-year PhD student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

K. Zhanylysov – Acting Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

D. Daurenbekov – Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



МРНТИ 29.19.17, 29.19.04
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-147-161>

Разработка технологии получения высокоплотной керамики на основе наночастиц $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ с высокой долей наноразмерных зерен

Ю.А. Гаранин^{*1,2} , Д.И. Шлимас^{1,2} , М.Е. Калиекперов^{1,2} , Б.А. Барабан^{1,2} 

¹ Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Астанинский филиал Института ядерной физики, Астана, Казахстан

E-mail: *garanin_yua_1@enu.kz, shlimas_di_2@enu.kz, kaliekperov_mye_2@enu.kz, barabanbogdan1@gmail.com

Аннотация. В данной работе разработана технология получения высокоплотной керамики на основе наночастиц $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$, направленная на ограничение интенсивного роста зерен при спекании и формирование мелкозернистой структуры. Исследовано влияние температурно-временных режимов спекания на уплотнение, фазовый состав и формирование микроструктуры керамики. Установлено, что стандартное спекание при температуре 1500 °C сопровождается увеличением среднего размера зерен до 1,0–1,2 мкм и появлением отдельных аномально крупных зерен размером 5–10 мкм. Такие изменения свидетельствуют об интенсивном протекании процессов рекристаллизации и существенной потере исходной наноструктуры материала. В то же время применение длительного низкотемпературного спекания при 1100–1200 °C позволяет обеспечить уплотнение преимущественно за счет диффузии по границам зерен и одновременно ограничить их рост. В результате формируется однородная высокоплотная керамика с низкой поверхностной пористостью, составляющей около 2–7 % по данным сканирующей электронной микроскопии, и высокой долей наноразмерных зерен, достигающей 64 %. Полученные результаты показывают, что снижение температуры при соответствующем увеличении продолжительности спекания является эффективным подходом к управлению микроструктурой многокомпонентно стабилизированной циркониевой керамики. Разработанный режим позволяет сочетать высокую степень уплотнения с частичным сохранением наноструктуры материала.

Ключевые слова: мультидопированный ZrO_2 , двухстадийное спекание, XRD, керамики, зернограничная диффузия.

Поступила 8.07.2026. После доработки 14.08.2026. Принята к печати 14.08. 2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

Введение

Диоксид циркония (ZrO_2), благодаря стойкости к радиационному воздействию, высокой твердости, износостойкости, трещиностойкости и прочности на изгиб, а также химической инертности при высоких температурах и малом сечении захвата тепловых нейтронов, является перспективным конструкционным материалом в ядерной энергетике [1–3]. Между тем полиморфизм ZrO_2 , связанный с изменением кристаллической структуры в зависимости от температуры, ограничивает применение данного материала. В диапазоне температур от комнатной до $\sim 1170^\circ C$ диоксид циркония обладает моноклинной структурой ($m-ZrO_2$), которая при дальнейшем нагреве вплоть до $2370^\circ C$ переходит в тетрагональную структуру ($t-ZrO_2$) [4]. Увеличение температуры сверх $2370^\circ C$ приводит к формированию кубической структуры ($c-ZrO_2$) [5]. Необходимо отметить, что фазовая трансформация из моноклинной в тетрагональную и обратно сопровождается объемным расширением ($\sim 4\%$), что приводит к растрескиванию, а иногда и разрушению материалов на их основе. Кроме того, высокими механическими свойствами обладают именно t и $c-ZrO_2$ фазы.

Для стабилизации высокотемпературных фаз при комнатной температуре используют несколько подходов, главным из которых является введение различных допантов в виде оксидов металлов. Введение допирующих элементов способствует стабилизации высокотемпературных фаз ZrO_2 за счет образования кислородных вакансий, возникающих при замещении ионов циркония катионами иной валентности, а также вследствие локальных искажений кристаллической решетки, вызванных различием ионных радиусов [6]. Совокупность этих факторов снижает свободную энергию тетрагональной и кубической фаз, препятствуя их превращению в моноклинную структуру. Однако использование одноэлементных систем имеет ряд недостатков. Так, при использовании в качестве допанта оксида иттрия (Y_2O_3) в водной среде наблюдается низкотемпературная дегградация (НТД), выражающаяся в спонтанном фазовом переходе из тетрагональной фазы в моноклинную [7]. С другой стороны, использование в качестве допанта диоксида церия (CeO_2) НТД не происходит, но такие материалы обладают низкими механическими свойствами [8]. В то же время в ряде работ было показано, что использование мультидопирования ZrO_2 позволяет улучшить свойства материалов на их основе. Было показано, что совместное использование диспрозия, церия, иттрия и алюминия ($Dy_{0.03}Ce_{0.05}Y_{0.080}Zr_{0.84}O_{1.945}$) позволяет улучшить сопротивляемость росту зерен и коэффициент теплового расширения по сравнению со стандартной ZrO_2 керамикой, стабилизированной иттрием [9]. Система $Lu-Sc-Tb-Dy-Y-ZrO_2$ имеет похожую в сравнении с 8YSZ ионную проводимость, но с повышенной сопротивляемостью дегградации характеристик при температурах 800 и $1000^\circ C$ [10].

Между тем наиболее часто используемые системы, состоящие из комбинаций оксидов редкоземельных металлов, обладают высокой стоимостью. В предыдущей работе [11] нами было показано, что использование в качестве допантов четырехэлементной системы, состоящей из иттрия, церия, магния и кальция в эквимольном соотношении позволяет получить стабильную систему с улучшенными свойствами и более низкой себестоимостью, связанной с использованием магния и кальция. Однако использование стандартного режима спекания при температуре $1500^\circ C$ в течение 5 часов в системе $Zr_{0.85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0.15}O_2$ приводит к формированию пористой структуры с неравномерным распределением зерен по размерам. Известно, что, применяя такие методы, как искровое плазменное спекание, микроволновое спекание или изостатическое прессование, можно получать высокоплотные керамики на основе оксида циркония с низкой дисперсией распределения размеров зерен [12–14]. Несмотря на преимущества данных методов, их повсеместное применение ограничено технологической сложностью оборудования, невозможностью получения деталей сложной формы и высокой стоимостью.

Ченг и Ванг впервые продемонстрировали возможность получения наноструктурных высокоплотных керамик путем спекания при пониженных температурах с долгой выдержкой [15]. При правильном подборе температур удастся активировать движение пор и обеспечить уплотнение материала путем диффузии по границам зерен без чрезмерного увеличения размеров зерен. Однако в работах [16,17] было показано, что подбор температур, при которых реализуется механизм уплотнения путем диффузии по границам зерен индивидуален для каждого типа материалов. Таким образом целью данной работы является разработка технологии получения высокоплотной мультидопированной керамики на основе наночастиц $Zr_{0.85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0.15}O_2$ с применением методов низкотемпературного спекания.

Методология

Мультидопированные иттрием, церием, магнием и кальцием наночастицы оксида циркония с концентрацией допантов 0,15 мольных долей ($Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$) были получены методом гидротермального синтеза в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем при температуре 130 °С с выдержкой в течение 12 часов. В качестве прекурсоров использовались оксихлорид гидрат циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), нитрат иттрия (III) гексагидрат ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), нитрат церия (III) гексагидрат ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), нитрат магния гексагидрат ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и хлорид кальция ($CaCl_2$). Прекурсоры растворялись в дистиллированной воде с общей концентрацией раствора 0,1 моль/л. В качестве минерализатора использовался 1 моль/л раствор гидроксида калия (KOH). Минерализатор вводился в раствор прекурсоров до достижения pH 9. После процесса гидротермального синтеза частицы отделялись от жидкости путем центрифугирования со скоростью 5000 об/мин. в течение 5 минут до полного вымывания остаточных продуктов синтеза. Наночастицы $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ подвергались кристаллизации в муфельной печи SNOL (SNOL 1300, Литва) при температуре 650 °С с выдержкой в течение 30 минут и скоростью нагрева 10 °С/мин.

Синтезированные наночастицы компоновались в форме дисков методом стандартной керамической технологии с варьированием технологических параметров. В первом случае наночастицы $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ прессовались в стальной пресс-форме с использованием гидравлического пресса. Давление прессования составляло 400 МПа. Во втором перед прессованием в состав вводилась органическая связка в виде поливинилового спирта (ПВС) в количестве 5 мас. %. Введение ПВС проводилось путем его растворения в дистиллированной воде с последующим введением наночастиц и выпариванием полученной смеси на магнитной мешалке с функцией нагрева. В третьем случае применялось совместное использование мягкого помола в планетарной шаровой мельнице PULVIRESETTE 7 premium line (FRITCH, Германия) со скоростью 500 об/мин. в течение 5 часов и введение 5 мас. % ПВС. Полученные пресс-заготовки подвергались термической обработке в муфельной печи Nabertherm LHT04/18 (Nabertherm, Германия) при температуре 500 °С в течение 1 часа со скоростью нагрева 0,5 °С/мин. с целью удаления из состава ПВС. Отработка температурных режимов и синтез объемных керамических образцов проводился в муфельной печи Nabertherm LHT04/18 (Nabertherm, Германия). Выбор оптимальных температур спекания осуществлялся согласно закону Хиллберта [18]:

$$CV = \frac{\sigma}{d_{cp}} \leq 0,354 \quad (1)$$

где CV – коэффициент вариации размеров зерен;

σ – среднеквадратичное отклонение;

d_{cp} – средний размер зерна.

При выполнении условия $CV \leq 0,354$ реализуется механизм спекания путем диффузии по границам зерен, который характеризуется нормальным ростом зерен. При превышении порога $CV \leq 0,354$ механизм спекания с зернограницной диффузии переходит к объемной диффузии, что сопровождается аномальным ростом зерен.

Оценка пористости пресс-заготовок осуществлялась путем сравнения экспериментально установленной и теоретически рассчитанной рентгеновской плотности:

$$p = \left(1 - \frac{\rho_{\text{экспер.}}}{\rho_{\text{теорет.}}} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

где p – пористость;

$\rho_{\text{экспер.}}$ – экспериментальная плотность, определенная путем измерения геометрических размеров и массы образцов, рассчитанная по формуле:

$$\rho_{\text{экспер.}} = \frac{V}{m} \quad (3)$$

где V – объем образца, m – масса образца;

$\rho_{\text{теорет.}}$ – теоретическая рентгеновская плотность.

Определение пористости керамических образцов заключалась в оценке поверхности спеченных образцов с использованием программного пакета ImageJ. Анализ проводился на основе СЭМ-изображений поверхности образцов путем количественного сопоставления площадей, соответствующих порам (области с пониженной яркостью) и плотной матрице (области с повышенной яркостью).

Исследование поверхности пресс-заготовок и керамических образцов осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phenom ProX G6 (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды) и Helios 5 CX (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды). Расчет распределения зерен по размерам проводился с применением программного пакета ImageJ.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ был осуществлен методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab (Rigaku, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ излучением в геометрии Брегга-Брентано. Для определения фазового состава использовалась база данных PDF-2 (Powder Diffraction File). Рентгеноструктурный анализ был выполнен с использованием метода подгонки дифракционной картины порошков (whole powder pattern fitting -WPPF, метод Ритвельда) с помощью программного обеспечения Rigaku SmartLab. Размер области когерентного рассеяния рассчитывался с использованием уравнения Шеррера:

$$d_{XRD} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где β – ширина на полувысоте (FWHM) для каждого из рефлексов;
0,9 – коэффициент, учитывающий форму частиц.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена микрофотография поверхности пресс-заготовки образца $\text{Zr}_{0,85}(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Mg})_{0,15}\text{O}_2$, полученной без использования пластификатора. Высокая удельная площадь поверхности наночастиц, обеспечивающая когезию, позволяет формовать материал в исходном состоянии. Однако из представленных результатов можно заметить, что поверхность пресс-заготовки состоит из крупных конгломератов наночастиц размером от 1 до 30 мкм, которые приводят к высокой пористости (56 %). Кроме того, на поверхности пресс-заготовки присутствуют трещины, которые возникают при выпрессовывании материала из матрицы. Присутствие крупных конгломератов, высокая пористость и микроструктурная неоднородность в процессе спекания приводит к затруднению процессов диффузии и, как следствие, способствует закреплению пор и препятствует их закрытию.

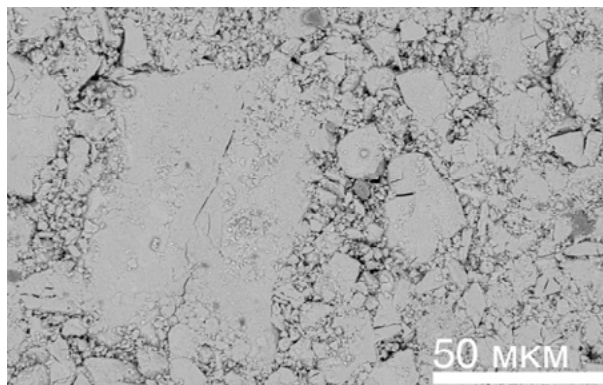


Рисунок 1. СЭМ-микрофотография поверхности пресс-заготовки, полученной из исходных наночастиц $\text{Zr}_{0,85}(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Mg})_{0,15}\text{O}_2$

Между тем известно, что введение пластификаторов в виде органических связок (ПВС, воск и т.д.) способствует более равномерной упаковке порошковых частиц при прессовании, что повышает эффективность последующего уплотнения при спекании. На рисунке 2а и 2б приведены микрофотографии

поверхности пресс-заготовки и частично спеченного тела полученных с введением 5 мас. % ПВС. Из представленных данных можно заметить, что без дополнительной дезагломерации наночастиц в процессе прессования формируются пресс-заготовки с высокой пористостью (51 %) и выраженной морфологической неоднородностью. Поверхность характеризуется наличием агломератов неправильной формы размером от нескольких до десятков микрометров. Такие дефекты обладают низкой способностью к релаксации в процессе спекания и, как следствие, сохраняются после удаления ПВС. Таким образом введение органической связки не приводит к значительному снижению пористости и дефектности пресс-заготовки. В то же время совместное использование предварительного мягкого помола с целью дезагломерации наночастиц и введение органической связки позволяет значительным образом улучшить микроструктуру пресс-заготовок (рисунок 2в). Дезагломерация наночастиц при мягком помоле в сочетании с введением ПВС обеспечивает более плотную упаковку порошка при прессовании. В результате формируются пресс-заготовки с пониженной пористостью (48 %) и однородной микроструктурой, в которой поры размером 0,5–2 мкм распределены равномерно. После удаления связки (рисунок 2г) морфология поверхности практически не изменяется, сохраняя высокую степень однородности и отсутствие выраженной дефектности.

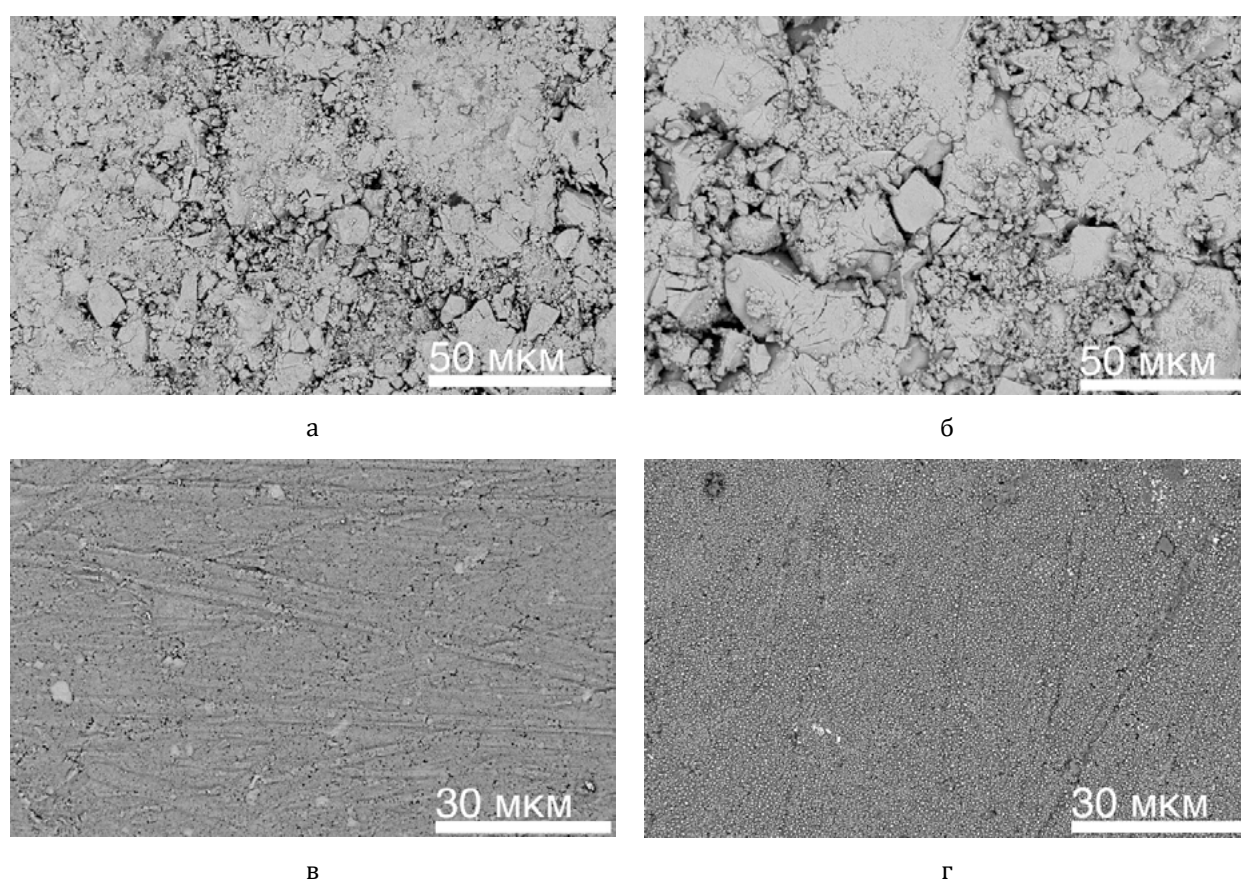


Рисунок 2. СЭМ-микрофотографии поверхности пресс-заготовок и частично спеченных тел состава $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$, полученных а-б) с добавлением ПВС и в-г) с помолом и добавлением ПВС

Микрофотографии поверхности частично спеченного тела $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ с предварительным помолом исходного порошка, полученные методом СЭМ высокого разрешения (рисунок 3), демонстрируют плотную упаковку с наличием наноразмерных пор в структуре и средний размер частиц 19 ± 4 нм с низкой дисперсией распределения.

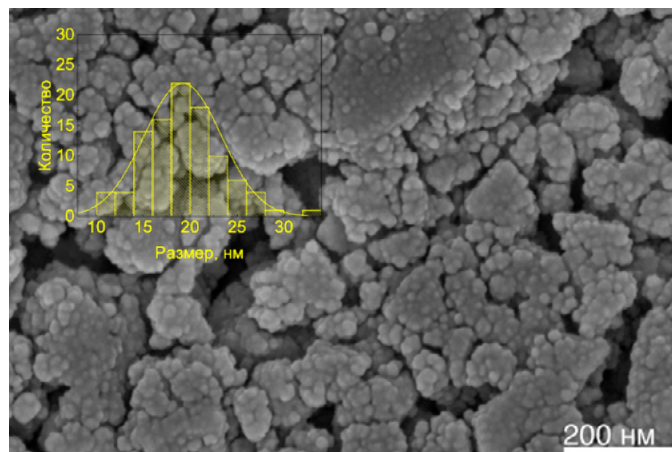


Рисунок 3. СЭМ-микрофотография высокого разрешения частично спеченного тела $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$, полученного с помолотом и добавлением ПВС. Вставка – гистограмма распределения частиц по размерам.

На первом этапе исследования частично спеченные образцы состава $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ подвергли спеканию по стандартной технологии при температуре, соответствующей $\sim 0,6$ от температуры плавления ZrO_2 [19], варьируя скорости нагрева и охлаждения (таблица 1). Такой подход позволил оценить влияние параметров спекания на процессы массопереноса, кинетику уплотнения, роста зерен и формирование фазового состава. Кроме того, сопоставление различных режимов спекания позволило установить взаимосвязь между условиями спекания, эволюцией микроструктуры и механизмами, определяющими плотность и структурную однородность получаемой керамики.

Таблица 1. Температурные (Т) и временные (t_1 – время нагрева, t_2 – время выдержки и t_3 – время охлаждения) параметры стандартного спекания керамических образцов состава $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$

№ режима	Т, °С	t_1 , ч	t_2 , ч	t_3 , ч
I	1500	15	5	15
II		15		-
III		2,5		-

На рисунке 4а представлено изображение поверхности керамики состава $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ после спекания по режиму I. Согласно СЭМ-микрофотографиям, образец имеет развитую пористость и состоит из конгломератов зерен размером 300–400 нм, а также отдельных зерен неправильной формы размером 5–10 мкм. Средний размер зерен составляет $1,2 \pm 0,6$ мкм. Формирование такой структуры, вероятно, связано с длительным пребыванием материала при высоких температурах, что способствует активации объемной диффузии и ускоренному росту зерен. По мере их укрупнения часть пор оказывается изолированной внутри объема зерен, что затрудняет их удаление на заключительной стадии спекания. В результате образуется структура с крупными зернами и высокой остаточной пористостью.

При использовании режима II (рисунок 4б) микроструктура становится более однородной. Основной объем материала представлен зернами размером 500–600 нм, тогда как размеры крупных зерен не превышают 1–5 мкм при среднем размере $1,2 \pm 0,6$ мкм. Более быстрое охлаждение сокращает время пребывания при максимальной температуре, ограничивая рост зерен без существенного снижения интенсивности уплотнения. Это способствует более эффективной миграции пор вдоль границ зерен к их стыкам и поверхности, где происходит их исчезновение. В результате формируется менее пористая структура

с размерами пор преимущественно 2–5 мкм. При использовании режима III (рисунок 4в) наблюдается увеличение пористости и неоднородности микроструктуры. Размер зерен изменяется в пределах 0,25–4,25 мкм при среднем значении $1,0 \pm 0,6$ мкм. Высокая скорость нагрева ограничивает время, необходимое для формирования межчастичных контактов и начального уплотнения, вследствие чего часть пор изолируется уже на ранних стадиях спекания. Одновременно неравномерная активация диффузионных процессов приводит к локальному укрупнению зерен. Совокупность этих факторов обуславливает более высокую пористость и дефектность материала по сравнению с режимом II.

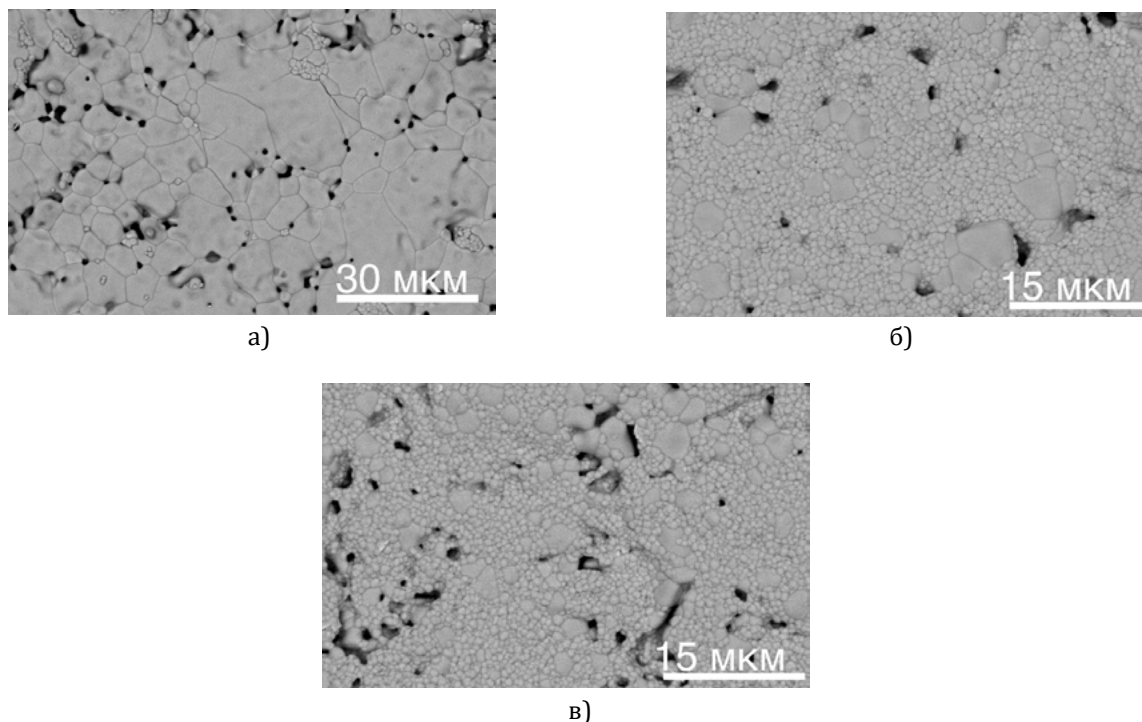


Рисунок 4. СЭМ-микрофотографии поверхности керамических образцов $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$, спеченных стандартным методом по режиму а) I, б) II, в) III.

Рентгенофазовый анализ образцов $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$, спеченных по трем различным режимам (рисунок 5), выявил существенное влияние условий спекания на фазовый состав керамики. Для режима I характерно наличие смешанной кубической и моноклинной структуры. Причиной образования m- ZrO_2 фазы может являться длительное пребывание материала при высокой температуре, что сопровождается интенсивной объемной диффузией и перераспределением стабилизирующих катионов. В процессе аномального роста зерен происходит их сегрегация на границах и в тройных стыках, вследствие чего внутри отдельных зерен формируются локально обедненные допантами области. Снижение концентрации допантов в таких зернах приводит к потере устойчивости высокотемпературных фаз и образованию моноклинной структуры. При использовании режима II доля m- ZrO_2 фазы существенно уменьшается (5 %) при сохранении доминирования c- ZrO_2 фазы (95 %). Более высокая скорость охлаждения ограничивает время, необходимое для диффузионного перераспределения допантов, что снижает степень их сегрегации и обеспечивает более однородное распределение по объему материала. В результате вероятность образования локально обедненных областей уменьшается, способствуя сохранению стабилизированной c- ZrO_2 фазы. Для режима III характерно сосуществование c- ZrO_2 и t- ZrO_2 фаз без признаков образования моноклинной структуры. Быстрый нагрев ограничивает развитие диффузионных процессов, сохраняя более равномерное распределение допирующих элементов. Одновременно в микроструктуре возрастает доля субмикронных зерен, что дополнительно способствует стабилизации t- ZrO_2 фазы. Вместе с тем объемная доля более

крупных зерен остается преобладающей, вследствие чего $c\text{-ZrO}_2$ фаза сохраняет доминирующее положение в общем фазовом составе.

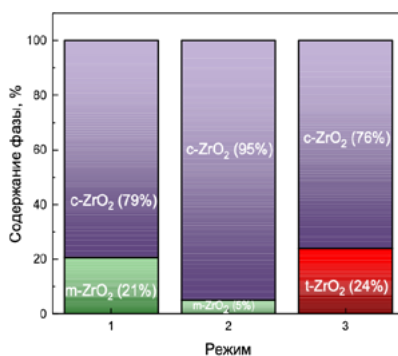


Рисунок 5. Соотношение фаз керамических образцов $\text{Zr}_{0,85}(\text{Y, Ce, Ca, Mg})_{0,15}\text{O}_2$ в зависимости от условий спекания

С целью выбора оптимальной температуры двухстадийного спекания пресс-заготовки состава $\text{Zr}_{0,85}(\text{Y, Ce, Ca, Mg})_{0,15}\text{O}_2$ подвергали отжигу в течение 1 ч при температурах 1100–1400 °С. Согласно СЭМ-микрофотографиям (рисунок 6), повышение температуры сопровождается уплотнением материала и увеличением среднего размера зерен. При 1100 °С средний размер зерен составляет 110 ± 37 нм ($\text{CV}=0,332$), что соответствует нормальному росту зерен согласно критерию Хиллерта ($\text{CV}<0,354$). Несмотря на сохранение наноструктуры, данный режим не обеспечивает достаточного уплотнения, о чем свидетельствует высокая остаточная пористость. Повышение температуры до 1200 °С приводит к увеличению среднего размера зерен до 157 ± 57 нм и росту коэффициента вариации до $\text{CV}=0,365$, что указывает на начало отклонения от режима нормального роста. При 1300 и 1400 °С коэффициент вариации возрастает до 0,477 и 0,728, соответственно, свидетельствуя о развитии аномального роста зерен и существенном расширении распределения их размеров.

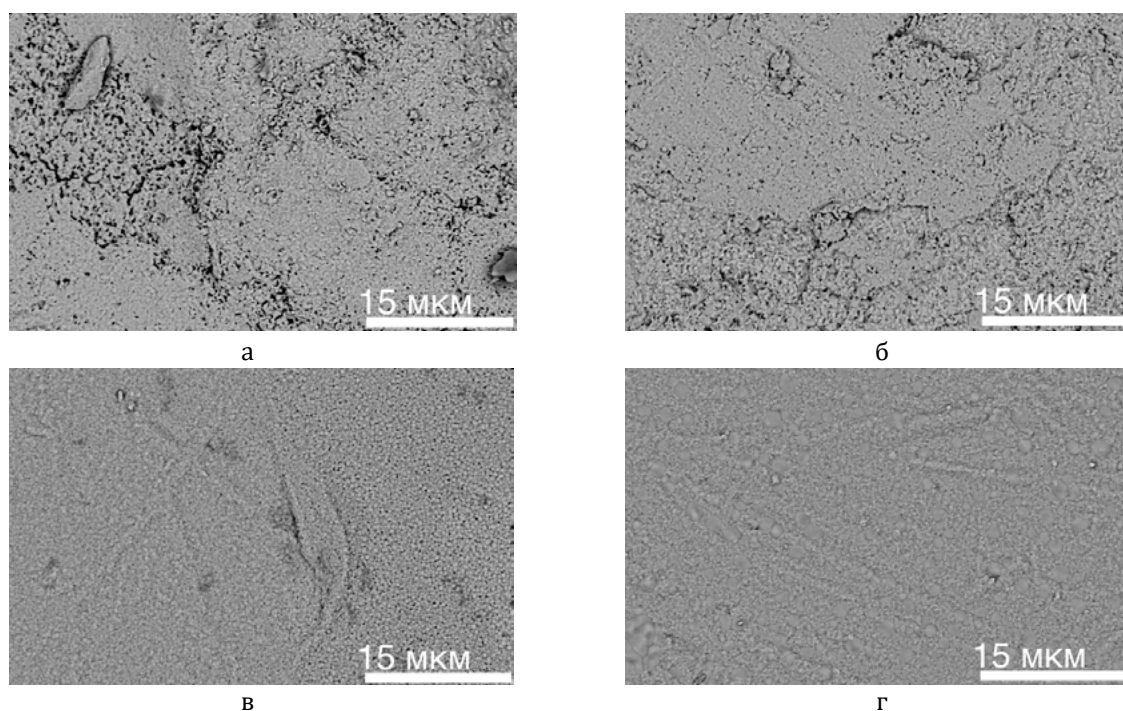


Рисунок 6. СЭМ-изображения поверхности керамических образцов состава $\text{Zr}_{0,85}(\text{Y, Ce, Ca, Mg})_{0,15}\text{O}_2$, спеченных при температурах а) 1100 °С; б) 1200 °С; в) 1300 °С и г) 1400 °С с выдержкой в течение 1 часа

Несмотря на превышение критического значения CV при 1200–1300 °С, микроструктура остается достаточно плотной и однородной. После спекания при 1300 °С около 29 % зерен сохраняют размеры менее 200 нм, что позволяет предположить преобладание механизма уплотнения, контролируемого зернограничной диффузией. При дальнейшем повышении температуры до 1400 °С начинает доминировать миграция границ зерен, сопровождающаяся их интенсивным укрупнением и развитием аномального роста. Таким образом, температуры выше 1300 °С нецелесообразно использовать в качестве первой или второй стадии двухстадийного спекания. Полученные выводы подтверждаются результатами рентгенофазового анализа (рисунок 7а), который свидетельствует о постепенном уменьшении доли $t-ZrO_2$ фазы. После спекания при 1300 °С размеры областей когерентного рассеяния практически удваиваются, что хорошо согласуется с ростом коэффициента вариации (рисунок 7б). Увеличение размеров ОКР косвенно свидетельствует о переходе от механизма уплотнения, контролируемого зернограничной диффузией, к механизму, определяемому миграцией границ зерен.

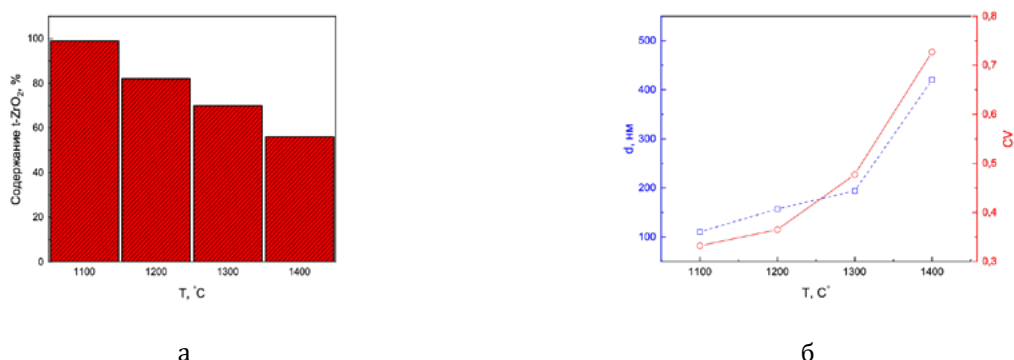


Рисунок 7. Графики зависимости
а) содержания тетрагональной фазы; б) размера ОКР (d) и коэффициента вариации (CV)
от температуры спекания керамических образцов состава $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$,

Для реализации двухстадийного спекания в качестве первой стадии была выбрана температура 1250 °С с выдержкой 10 мин, обеспечивающая интенсивное уплотнение материала при минимальном росте зерен. Вторая стадия проводилась при 1200 °С с выдержкой 40 ч, что позволяло продолжить уплотнение при более низкой скорости роста зерен. СЭМ-анализ образцов после двухстадийного спекания (рисунок 8а) показал формирование микроструктуры со средним размером зерен 159 ± 93 нм при коэффициенте вариации $CV=0,585$. Доля зерен размером менее 100 нм составила 39 %, что свидетельствует о частичном сохранении наноструктурного состояния. Вместе с тем в отдельных областях наблюдается интенсивное укрупнение зерен (рисунок 8б), указывающее на активацию их роста вследствие миграции границ зерен. Подобная неоднородность может отрицательно влиять как на механические свойства материала, так и на устойчивость к низкотемпературной деградации за счет локальной концентрации напряжений и ускорения фазовых превращений. Таким образом, применение двухстадийного спекания для исследуемой керамики ограничивается активацией движения границ зерен уже на стадии интенсивного уплотнения.

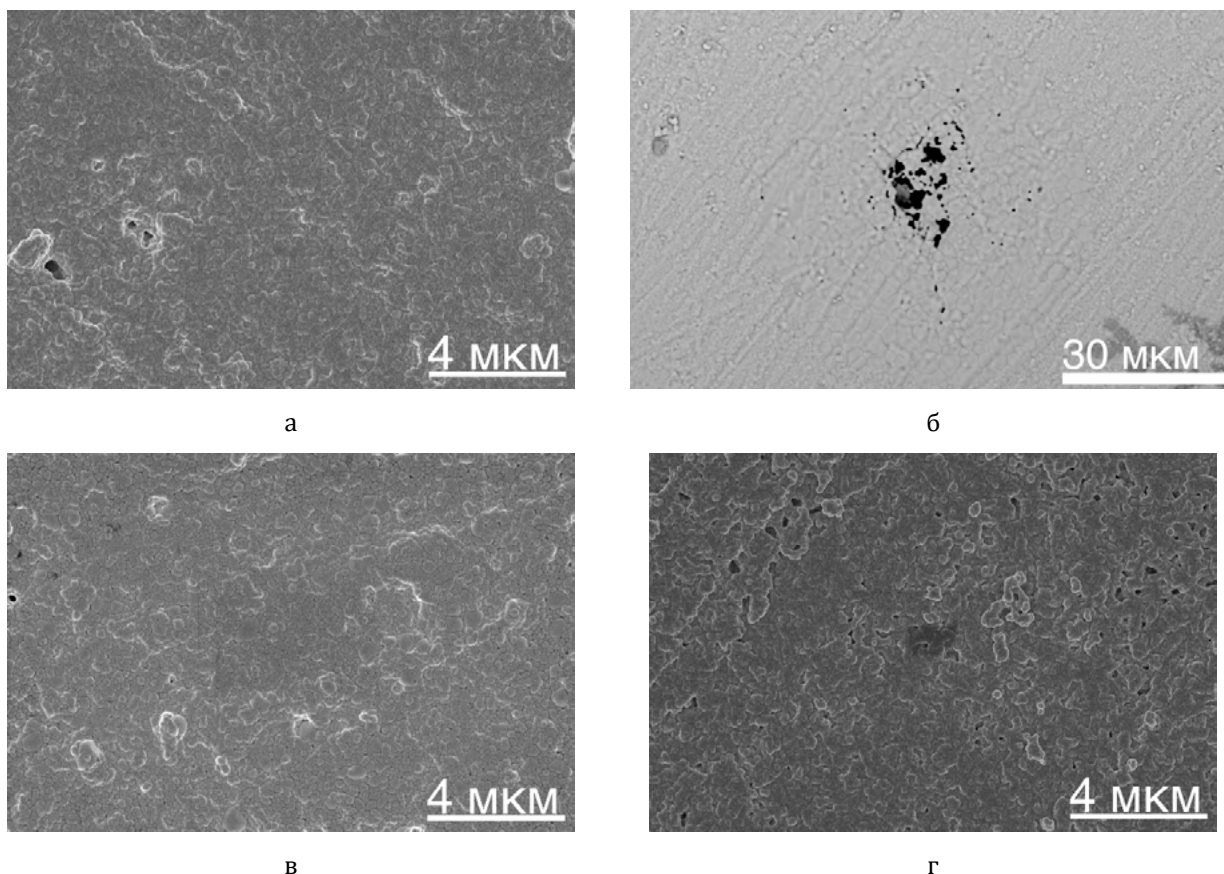


Рисунок 8. СЭМ-микрофотографии поверхности керамических образцов состава

$Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$, спеченных в следующих режимах:

- а) двухстадийное спекание при температуре 1250 °С в течение 10 минут и температуре 1200 °С в течение 40 часов; б) область локального укрупнения зерен при двухстадийном спекании при температуре 1250 °С в течение 10 минут и температуре 1200 °С в течение 40 часов; в) одностадийное спекание при температуре 1200 °С в течение 40 часов; г) одностадийное спекание при температуре 1100 °С в течение 40 часов**

Поскольку снижение температуры первой стадии не обеспечивает необходимой микроструктурной однородности, была исследована возможность длительного одностадийного спекания при пониженной температуре. На рисунках 8в и 8г представлены СЭМ-микрофотографии поверхности образцов, выдержанных в течение 40 ч при 1200 и 1100 °С соответственно. Снижение температуры с 1200 до 1100 °С приводит к уменьшению среднего размера зерен с 158 до 110 нм, а доля наноразмерных зерен возрастает с 3 до 64 %. Вместе с тем поверхностная пористость увеличивается с ~ 2 до ~ 7%. Следует отметить, что приведенные значения характеризуют структуру на поверхности сколов образцов. Измерение объемной плотности спеченной керамики стандартным геометрическим методом или методом Архимеда было затруднено, поскольку в процессе изготовления образцов дисковые пресс-заготовки фрагментировались на несколько частей, а полученные спеченные осколки имели малые размеры и неправильную форму. Тем не менее, качественный и количественный анализ СЭМ-микрофотографий позволяет достоверно оценить локальную пористость матрицы и общую кинетику спекания. Кроме того, при температуре 1100 °С распределение размеров зерен остается более узким, а микроструктура характеризуется меньшей степенью локального укрупнения, что свидетельствует об эффективном подавлении аномального роста зерен.

Наблюдаемые различия обусловлены конкуренцией процессов уплотнения и роста зерен. При 1200 °С более высокая диффузионная подвижность обеспечивает эффективный перенос вещества, ускоряя процессы исчезновения пор и увеличение плотности материала. Однако одновременно возрастает скорость миграции

границ зерен, что приводит к их укрупнению и уменьшению доли наноструктурной составляющей. При 1100 °C зернограницная диффузия остается достаточной для постепенного уплотнения материала, однако ее интенсивность уже недостаточна для полного устранения пор за выбранное время выдержки. Вместе с тем ограниченная подвижность границ зерен существенно замедляет их рост, благодаря чему сохраняется значительная доля наноразмерных зерен и более однородное распределение их размеров. Полученные результаты свидетельствуют, что снижение температуры спекания позволяет эффективно сохранять наноструктуру, однако сопровождается увеличением остаточной пористости. Напротив, повышение температуры способствует достижению более высокой плотности материала, но приводит к ускоренному росту зерен и частичной утрате наноструктурного состояния. Следовательно, выбор температуры спекания должен основываться на поиске компромисса между максимальным уплотнением материала и сохранением наноструктуры, определяющей эксплуатационные свойства керамики.

Заключение

В ходе выполнения данной работы было установлено, что получение пресс-заготовки с пониженной пористостью по сравнению с другими исследованными вариантами (~ 48%), а также низкой дефектностью поверхности из наночастиц $Zr_{0,85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0,15}O_2$ возможно только при совместном использовании мягкого помола со скоростью 500 об/мин. и введения 5 мас.% органической связки в виде ПВС. Применение двухстадийного спекания для данного типа материала ограничено высокой диффузионной активностью вследствие чего уже на стадии интенсивного уплотнения активируется миграция границ зерен, приводящая к локальному укрупнению зерен и формированию областей с повышенной концентрацией пор.

В то же время применение одностадийного низкотемпературного спекания с долгой выдержкой позволяет подавить аномальный рост зерен и сформировать плотную матрицу с минимальной поверхностной пористостью (~ 7 % и ~ 2 % при температурах 1100 и 1200 °C соответственно) при сохранении значительной доли наноструктурированных зерен. Полученные результаты свидетельствуют о том, что управление соотношением процессов зернограницной диффузии и миграции границ зерен является ключевым фактором формирования плотной наноструктурной керамики на основе мультидопированного оксида циркония. Предложенный подход позволяет существенно ограничить рост зерен без критического снижения степени уплотнения материала и может быть использован при разработке технологий получения высокопрочной и фазово-стабильной циркониевой керамики.

Благодарности

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. AP26103789).

Вклад авторов

Ю.А. Гаранин – Написание первоначального варианта статьи, проведение экспериментов, обработка результатов, анализ данных, подготовка публикации, концептуализация.

Д.И. Шлимас – Концептуализация, валидация результатов, обработка данных, рецензирование и редактирование статьи.

М.Е. Калиекперов – Проведение экспериментов, визуализация, методология, рецензирование и редактирование статьи.

Б.А. Барабан – Проведение экспериментов, формальный анализ, визуализация, обработка данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Список литературы

1. Г. Байрбаева, *Исследование ионной проводимости с-ZrO₂, стабилизированного CaO и Y₂O₃ методом ТФП*, Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия Физика. Астрономия 155, с. 118–133 (2026). <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-155-2-118-133>.
2. K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki, *Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing*, Solid State Ion 3–4, p. 489–493 (1981). [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90138-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90138-7).
3. V. V. Popov, A.A. Yastrebtsev, I.S. Smirnov, I.S. Monakhov, E.G. Novoselova, N.A. Tsarenko, A.L. Udovskii, *Stabilization of the fluorite phase in the ZrO₂-Y₂O₃ system*, Russian Metallurgy (Metally) 2016, p. 869–874 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0036029516090111>.
4. J. Chevalier, L. Gremillard, A. V Virkar, D.R. Clarke, *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*, Journal of the American Ceramic Society 92, p. 1901–1920 (2009). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
5. E. V Stefanovich, A.L. Shluger, C.R.A. Catlow, *Theoretical study of the stabilization of cubic-phase ZrO₂ by impurities*, Phys. Rev. B 49, p. 11560–11571 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.11560>.
6. S. Fujii, K. Shimazaki, A. Kuwabara, *Empirical interatomic potentials for ZrO₂ and YSZ polymorphs: Application to a tetragonal ZrO₂ grain boundary*, Acta Mater. 262, p. 119460 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ACTAMAT.2023.119460>.
7. K. Matsui, K. Nakamura, M. Saito, A. Kuwabara, H. Yoshida, Y. Ikuhara, *Low-temperature degradation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal: Effect of Y³⁺ distribution in grain interiors*, Acta Mater. 227, p. 117659 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ACTAMAT.2022.117659>.
8. F. Du, B. Duan, D. Wang, Z. Wu, X. Liu, *Preparation, microstructure and mechanical properties of a Ce-PSZ reinforced molybdenum alloy*, Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 131, p. 107204 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.IJRMHM.2025.107204>.
9. L. Qu, K.-L. Choy, R. Wheatley, *Enhanced doping effects of multielement on anisotropic thermal expansion in ZrO₂ with new compositions*, Journal of the American Ceramic Society 103, p. 5881–5890 (2020). <https://doi.org/10.1111/jace.17223>.
10. J. Lang, K. Ren, Y. Wang, *Probing the long-term thermal stability mechanism of multi-rare-earth oxide-doped zirconia for solid oxide fuel cell electrolyte*, J. Eur. Ceram. Soc. 44, p. 116681 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.JEURCERAMSOC.2024.116681>.
11. Y.A. Garanin, R.I. Shakirzyanov, D.I. Shlimas, M.A. Saidullayeva, D.B. Borgekov, M.E. Kaliyekperov, *Synthesis of Multidoped Zirconia by Hydrothermal Method with Sequential Annealing*, Crystals (Basel) 15, (2025). <https://doi.org/10.3390/cryst15100904>.
12. R. Tu, X. Chen, Y. Zheng, C. Song, X. Guo, M. Yang, G. Luo, S. Zhang, T. Goto, *Effect of gadolinia-stabilized zirconia nanoparticles manufactured from Mist CVD on the mechanical properties of ceramics sintered by SPS*, Materialia (Oxf) 37, p. 102216 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2024.102216>.
13. L. Liu, S. Wang, B. Zhang, G. Jiang, J. Yang, Y. Li, W. Liu, J. Wang, W. Kong, *Effect of sintering time on the microstructure and stability of Al₂O₃-ZrO₂ composite powders under microwave-assisted sintering*, Ceramics International 49, p. 8993–8999 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.028>.
14. Q. Jing, J. Xing, S. Cui, C. Cai, J. Bao, Y. Lyu, D. Xu, *Preparation of near fully dense (La_{0.15})_x(Er_{0.15})_x(Y_{0.15})_{0.03-0.5x}(ZrO₂)_{0.97-x} ceramics with restricted grain growth and high surface residual stress by hot pressing sintering at 950 °C*, Ceramics International 50, p. 5796–5805 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.385>.
15. I.-W. Chen, X.-H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*, Nature 404, p. 168–171 (2000). <https://doi.org/10.1038/35004548>.
16. S. Ubenthiran, S. Ramesh, M. Thanihaichelvan, *Two-Step Sintering of Ceramics, Sintering of Functional Materials*, IntechOpen, (2017). <https://doi.org/10.5772/68083>.
17. K. Maca, V. Pouchly, P. Zalud, *Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures*, J. Eur. Ceram. Soc. 30, p. 583–589 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008>.
18. N.J. Lóh, L. Simão, C.A. Faller, A. De Noni, O.R.K. Montedo, *A review of two-step sintering for ceramics*, Ceram. Int. 42, p. 12556–12572 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>.

19. R.E. Smallman, R.J. Bishop, *Chapter 10 - Ceramics and glasses, in: Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (Sixth Edition)*, Sixth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 320–350 (1999). <https://doi.org/10.1016/B978-075064564-5/50010-0>.

Ю.А. Гаранин^{*1,2}, Д.И. Шлимас^{1,2}, М.Е. Калиекперов^{1,2}, Б.А. Барабан^{1,2}

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Ядролық физика институтының Астана филиалы, Астана, Қазақстан

(E-mail: *garanin_yua_1@enu.kz, shlimas_di_2@enu.kz, kaliekperov_mye_2@enu.kz, barabanbogdan1@gmail.com)

Наноөлшемді түйіршіктердің үлесі жоғары $Zr_{0.85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0.15}O_2$ нанобөлшектеріне негізделген жоғары тығыздықтағы керамика алу технологиясын әзірлеу

Аңдатпа. Осы жұмыста $Zr_{0.85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0.15}O_2$ нанобөлшектері негізінде жоғары тығыздықты керамика алу технологиясы әзірленді. Бұл технология жентектеу кезінде түйіршіктердің қарқынды өсуін шектеуге және ұсақ түйіршікті құрылым қалыптастыруға бағытталған. Жентектеудің температуралық-уақыттық режимдерінің керамиканың тығыздалуына, фазалық құрамына және микроқұрылымының қалыптасуына әсері зерттелді. 1500 °C температурада стандартты жентектеу түйіршіктердің орташа мөлшерінің 1,0–1,2 мкм-ге дейін ұлғаюымен және мөлшері 5–10 мкм болатын жекелеген аномальды ірі түйіршіктердің пайда болуымен қатар жүретіні анықталды. Мұндай өзгерістер қайта кристалдану үдерістерінің қарқынды жүруін және материалдың бастапқы наноқұрылымының едәуір жоғалуын көрсетеді. Сонымен қатар 1100–1200 °C температурада ұзақ мерзімді төмен температуралы жентектеуді қолдану негізінен түйіршік шекаралары бойымен жүретін диффузия есебінен тығыздалуды қамтамасыз етіп, олардың өсуін шектеуге мүмкіндік береді. Нәтижесінде сканерлеуші электрондық микроскопия деректері бойынша беттік кеуектілігі шамамен 2–7 % болатын біртекті жоғары тығыздықты керамика қалыптасады, ал наноөлшемді түйіршіктердің үлесі 64 %-ға дейін жетеді. Алынған нәтижелер жентектеу ұзақтығын сәйкесінше арттыра отырып, температураны төмендету көпкомпонентті тұрақтандырылған цирконий диоксиді керамикасының микроқұрылымын басқарудың тиімді тәсілі екенін көрсетеді. Әзірленген режим жоғары тығыздалу дәрежесін материалдың наноқұрылымын ішінара сақтаумен үйлестіруге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: көп легирленген ZrO_2 , екі сатылы күйдіру, XRD, керамика, түйіршік шекаралары бойымен диффузия

Yu.A. Garanin^{*1,2}, D.I. Shimas^{1,2}, M.E. Kaliyekperov^{1,2}, B.A. Baraban^{1,2}

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

²Astana branch of the Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan

(E-mail: *garanin_yua_1@enu.kz, shlimas_di_2@enu.kz, kaliekperov_mye_2@enu.kz, barabanbogdan1@gmail.com)

Development of technology for producing high-density ceramics based on $Zr_{0.85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0.15}O_2$ nanoparticles with a high proportion of nanosized grains

Abstract. In this work, a processing route was developed for producing high-density ceramics based on $Zr_{0.85}(Y, Ce, Ca, Mg)_{0.15}O_2$ nanoparticles. The proposed approach is aimed at suppressing intensive grain growth and forming a fine-grained microstructure during sintering. The effects of the sintering temperature and holding time on densification, phase composition, and microstructure evolution were investigated. It was established that conventional sintering at 1500 °C increases the average grain size to 1.0–1.2 μm and results in the formation of individual abnormally large grains measuring 5–10 μm. These changes indicate intensive recrystallization and a

substantial loss of the initial nanostructure of the material. In contrast, prolonged low-temperature sintering at 1100–1200 °C promotes densification predominantly through grain-boundary diffusion while simultaneously limiting grain growth. As a result, a homogeneous, high-density ceramic material is formed with a low surface porosity of approximately 2–7%, according to scanning electron microscopy, and a high fraction of nanosized grains reaching 64%. The results demonstrate that decreasing the sintering temperature while correspondingly increasing the holding time is an effective approach for controlling the microstructure of multicomponent-stabilized zirconia ceramics. The developed sintering regime combines a high degree of densification with the partial preservation of the material's nanostructure.

Keywords: multi-doped ZrO_2 , two-step sintering, XRD, ceramics, grain-boundary diffusion

References

1. G. Bairbayeva, *Issledovanie ionnoj provodimosti c-ZrO₂, stabilizirovannogo CaO i Y₂O₃ metodom TFP [Investigation of the ionic conductivity of CaO- and Y₂O₃-stabilized c-ZrO₂ using DFT]*, Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian national university. Physics. Astronomy series 155, p. 118–133 (2026). <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-155-2-118-133>.
2. K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki, *Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing*, Solid State Ion 3–4, p. 489–493 (1981). [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90138-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90138-7).
3. V. V. Popov, A.A. Yastrebtsev, I.S. Smirnov, I.S. Monakhov, E.G. Novoselova, N.A. Tsarenko, A.L. Udovskii, *Stabilization of the fluorite phase in the ZrO₂-Y₂O₃ system*, Russian Metallurgy (Metally) 2016, p. 869–874 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0036029516090111>.
4. J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D.R. Clarke, *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*, Journal of the American Ceramic Society 92, p.1901–1920 (2009). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
5. E. V. Stefanovich, A.L. Shluger, C.R.A. Catlow, *Theoretical study of the stabilization of cubic-phase ZrO₂ by impurities*, Phys. Rev. B 49, p. 11560–11571 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.11560>.
6. S. Fujii, K. Shimazaki, A. Kuwabara, *Empirical interatomic potentials for ZrO₂ and YSZ polymorphs: Application to a tetragonal ZrO₂ grain boundary*, Acta Mater. 262, p. 119460 (2024). <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2023.119460>.
7. K. Matsui, K. Nakamura, M. Saito, A. Kuwabara, H. Yoshida, Y. Ikuhara, *Low-temperature degradation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal: Effect of Y³⁺ distribution in grain interiors*, Acta Mater. 227, p. 117659 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2022.117659>.
8. F. Du, B. Duan, D. Wang, Z. Wu, X. Liu, *Preparation, microstructure and mechanical properties of a Ce-PSZ reinforced molybdenum alloy*, Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 131, p. 107204 (2025). <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2025.107204>.
9. L. Qu, K.-L. Choy, R. Wheatley, *Enhanced doping effects of multielement on anisotropic thermal expansion in ZrO₂ with new compositions*, Journal of the American Ceramic Society 103, p. 5881–5890 (2020). <https://doi.org/10.1111/jace.17223>.
10. J. Lang, K. Ren, Y. Wang, *Probing the long-term thermal stability mechanism of multi-rare-earth oxide-doped zirconia for solid oxide fuel cell electrolyte*, J. Eur. Ceram. Soc. 44, p. 116681 (2024). <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2024.116681>.
11. Y.A. Garanin, R.I. Shakirzyanov, D.I. Shlimas, M.A. Saidullayeva, D.B. Borgekov, M.E. Kaliyekperov, *Synthesis of Multidoped Zirconia by Hydrothermal Method with Sequential Annealing*, Crystals (Basel) 15, (2025). <https://doi.org/10.3390/cryst151100904>.
12. R. Tu, X. Chen, Y. Zheng, C. Song, X. Guo, M. Yang, G. Luo, S. Zhang, T. Goto, *Effect of gadolinia-stabilized zirconia nanoparticles manufactured from Mist CVD on the mechanical properties of ceramics sintered by SPS*, Materials (Oxf) 37, p. 102216 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtl.2024.102216>.
13. L. Liu, S. Wang, B. Zhang, G. Jiang, J. Yang, Y. Li, W. Liu, J. Wang, W. Kong, *Effect of sintering time on the microstructure and stability of Al₂O₃-ZrO₂ composite powders under microwave-assisted sintering*, Ceramics International 49, p. 8993–8999 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.028>.

14. Q. Jing, J. Xing, S. Cui, C. Cai, J. Bao, Y. Lyu, D. Xu, *Preparation of near fully dense (La0.1.5)x(Er0.1.5)x(Y0.1.5)0.03-0.5x(ZrO2)0.97-x ceramics with restricted grain growth and high surface residual stress by hot pressing sintering at 950 °C*, Ceramics International 50, p. 5796–5805 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.385>.
15. I.-W. Chen, X.-H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*, Nature 404, p. 168–171 (2000). <https://doi.org/10.1038/35004548>.
16. S. Ubenthiran, S. Ramesh, M. Thanihaichelvan, *Two-Step Sintering of Ceramics, Sintering of Functional Materials*, IntechOpen, (2017). <https://doi.org/10.5772/68083>.
17. K. Maca, V. Pouchly, P. Zalud, *Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures*, J. Eur. Ceram. Soc. 30, p. 583–589 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008>.
18. N.J. Lóh, L. Simão, C.A. Faller, A. De Noni, O.R.K. Montedo, *A review of two-step sintering for ceramics*, Ceram. Int. 42, p. 12556–12572 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>.
19. R.E. Smallman, R.J. Bishop, *Chapter 10 - Ceramics and glasses, in: Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (Sixth Edition)*, Sixth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 320–350 (1999). <https://doi.org/10.1016/B978-075064564-5/50010-0>.

Сведения об авторах:

Гаранин Ю.А. – автор для корреспонденции, PhD, инженер Астанинского филиала Института ядерной физики, проспект Абылайхана, 2/1, 010000, Астана, Казахстан.

Шлимас Д.И. - PhD, руководитель проекта, ассоциированный профессор кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, 010000, Астана, Казахстан.

Калиекперов М.Е. - PhD, старший научный сотрудник Астанинского филиала Института ядерной физики, проспект Абылайхана, 2/1, 010000, Астана, Казахстан.

Барабан Б.А. – студент бакалавриата кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, 010000, Астана, Казахстан.

Гаранин Ю.А. – хат-хабар авторы, PhD, Ядролық физика институты Астана филиалының инженері, Абылай хан даңғылы, 2/1, 010000, Астана, Қазақстан.

Шлимас Д.И. - PhD, жоба жетекшісі, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Сәтбаев көшесі, 2, 010000, Астана, Қазақстан.

Калиекперов М.Е. - PhD, Ядролық физика институты Астана филиалының аға ғылыми қызметкері, Абылай хан даңғылы, 2/1, 010000, Астана, Қазақстан.

Барабан Б.А. – Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар кафедрасының бакалавриат студенті, Сәтбаев көшесі, 2, 010000, Астана, Қазақстан.

Garanin Yu.A. – the corresponding Author, PhD, Engineer at the Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics, 2/1 Abylai Khan Avenue, 010000, Astana, Kazakhstan.

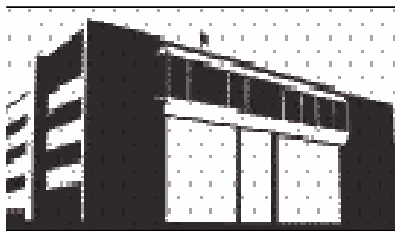
Shlimas D.I. – PhD, Project Leader, Associate Professor, Department of Nuclear Physics, New Materials and Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Street, 010000, Astana, Kazakhstan.

Kaliyekperov M.E. – PhD, Senior Researcher, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics, 2/1 Abylai Khan Avenue, 010000, Astana, Kazakhstan.

Baraban B.A. – undergraduate student at the Department of Nuclear Physics, New Materials and Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Street, 010000, Astana, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



МРНТИ 29.01.77; 29.01.82
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-162-177>

Влияние соотношения газов C_2H_2/O_2 на структуру, механические свойства и адгезионную прочность биокomпозиционных покрытий HAp/Ti , полученных методом детонационного напыления

А.Б. Кеңесбеков¹ , А. Серікбайқызы*¹ , Д. Байжан¹ ,
А.К. Сейтханова² , А. Мұрал¹ 

¹ ВКТУ им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

² ППУ им. Ә. Марғұлан, Павлодар, Казахстан

E-mail: kenesbekovaidar@gmail.com, *ainura.serikbaikyzy@gmail.com,
daryn.baizhan@mail.ru, ainur1179@mail.ru, aibolm02@gmail.com

Аннотация. В работе представлены результаты исследования биокomпозиционных покрытий на основе гидроксиапатита (HAp) и титана, полученных методом детонационного напыления с использованием установки CCDS-2000. Целью исследования являлось установление влияния соотношения газов C_2H_2/O_2 при детонационном напылении на структуру, фазовый состав, механические свойства и адгезионную прочность биокomпозиционных покрытий HAp/Ti . В качестве подложек использовался титановый сплав $Ti13Nb13Zr$, предварительно подвергнутый воздушно-абразивной обработке для повышения адгезии покрытия.

Проведены комплексные исследования покрытий методами рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионного анализа (EDS), наноиндентирования и скретч-тестирования. Установлено, что изменение режимов детонационного напыления оказывает существенное влияние на толщину, равномерность распределения фаз и механические характеристики покрытий. Наиболее плотная и однородная структура формировалась при оптимизированных режимах напыления, что обеспечивало повышение нанотвёрдости, когезионной прочности и адгезионной стойкости покрытий.

Результаты элементного картирования подтвердили формирование градиентной структуры покрытий Ti/HAp с постепенным переходом от металлических слоев к кальций-фосфатным фазам. Рентгенофазовый анализ показал наличие преимущественно фаз CaO и TiO_2 с сохранением компонентов гидроксиапатита после процесса напыления. Максимальные значения адгезионной прочности и

Поступила 16.07.2026. После доработки 14.08.2026. Принята к печати 15.08. 2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

стабильности покрытия были получены для образцов, сформированных при оптимальном соотношении газов C_2H_2/O_2 .

Полученные результаты свидетельствуют о высокой перспективности детонационного напыления для создания биосовместимых функционально-градиентных покрытий, предназначенных для медицинских имплантатов и задач биоинженерии костной ткани.

Ключевые слова: детонационное напыление, гидроксиапатит, биокomпозиционные покрытия HAp/Ti , соотношение газов C_2H_2/O_2 , микроструктура, механические свойства, адгезионная прочность.

Введение

Гидроксиапатит (HAp) является одним из наиболее перспективных биоактивных материалов, применяемых для формирования покрытий медицинских имплантатов благодаря высокой биосовместимости, биоактивности и способности стимулировать процессы остеоинтеграции [1-6]. Однако низкая механическая прочность гидроксиапатита ограничивает его самостоятельное использование в качестве конструкционного материала, что обуславливает необходимость создания композиционных покрытий на металлических подложках [2].

Титан и его сплавы широко используются в биомедицинской отрасли благодаря высокой коррозионной стойкости, механической прочности и хорошей биосовместимости [3]. Комбинирование гидроксиапатита с титаном позволяет получить покрытия, сочетающие биоактивные свойства кальций-фосфатных соединений и высокие механические характеристики металлической основы [2,3].

Одним из эффективных способов формирования таких покрытий является детонационное напыление, обеспечивающее высокую скорость частиц, низкую пористость и прочное сцепление покрытия с подложкой [4]. В процессе детонационного напыления возможно получение плотных многослойных структур с контролируемой толщиной и градиентным распределением компонентов покрытия [4].

Дополнительное введение TiO_2 способствует повышению биосовместимости, коррозионной стойкости и механической стабильности покрытий. Кроме того, оксид титана способен улучшать адгезию клеток и формирование костной ткани на поверхности имплантатов [2,5].

Целью настоящей работы является исследование влияния соотношения газов C_2H_2/O_2 при детонационном напылении на микроструктуру, фазовый состав, механические свойства и адгезионную прочность биокomпозиционных покрытий HAp/Ti , нанесенных на сплав $Ti13Nb13Zr$.

Результаты измерения твердости и модуля упругости покрытий (рисунок 4), полученных методом детонационного напыления, согласуются с литературными данными для композиционных покрытий на основе гидроксиапатита и титана [2,4]. Установлено, что изменение параметров газовой смеси оказывает существенное влияние на механические характеристики покрытий вследствие изменения плотности структуры, степени расплавления частиц и особенностей формирования межфазных границ [2,4].

В ходе работы дополнительно были проведены испытания покрытий на адгезионную прочность с целью оценки качества сцепления покрытия с подложкой [2-4]. Полученные результаты показали, что увеличение соотношения C_2H_2/O_2 способствует формированию более плотной структуры покрытия и улучшению межфазного взаимодействия между покрытием и подложкой, что положительно влияет на адгезионную прочность.

Анализ микроструктуры показал формирование многослойной ламеллярной структуры, характерной для газотермических методов нанесения покрытий [2,4]. Результаты элементного картирования подтвердили равномерное распределение основных элементов покрытия и сохранение кальций-фосфатной и титановой фаз после процесса детонационного напыления [2,4].

На рентгенограммах наблюдаются интенсивные пики, соответствующие фазам CaO и TiO_2 , что согласуется с ранее опубликованными результатами исследований гидроксиапатит-титановых покрытий [2,4,5]. Формирование оксидных фаз связано с высокотемпературным воздействием детонационного процесса и частичной трансформацией гидроксиапатита в процессе напыления [4,5].

Методология

В качестве подложек использовали образцы из титанового сплава Ti13Nb13Zr размером $4 \times 4 \times 3$ мм. Перед нанесением покрытий все образцы подвергались предварительной механической обработке, включающей шлифование поверхности до достижения требуемых параметров шероховатости. Дополнительно перед процессом напыления подложки проходили воздушно-абразивную обработку электрокорундом с размером частиц 100–200 мкм при давлении сжатого воздуха 0,4–0,5 МПа, что обеспечивало повышение адгезии формируемого покрытия к поверхности основы.

Для формирования покрытий использовали установку детонационного напыления CCDS-2000 с системой компьютерного управления технологическим процессом. Детонационная пушка установки оснащена стволом длиной 450 мм и внутренним диаметром 26 мм. В качестве горючего газа применялся ацетилен (C_2H_2), а в роли окислителя использовался кислород. Газообразный азот применяли как для продувки системы перед каждым циклом выстрела, так и в качестве транспортирующего газа при подаче порошкового материала через порошковый питатель.

Схема установки CCDS-2000 представлена на рисунке 1. Внутренний канал ствола детонационной пушки 1 заполняется газовой смесью посредством газораспределительной системы 2, функционирование которой контролируется компьютерной системой управления. На начальном этапе в ствол подается газ-носитель, в качестве которого могут использоваться воздух, азот либо аргон. После этого в канал вводится строго дозированная порция горючей смеси, вследствие чего внутри ствола формируется стратифицированная газовая среда, состоящая из заряда взрывчатой смеси 3 и слоя газа-носителя 4. Подача порошкового материала осуществляется через специальное отверстие при помощи автоматизированного устройства подачи порошка 5 с использованием потока газа-носителя. В результате в объеме ствола формируется порошковое облако 6. Радиальная схема подачи порошка в канал ствола способствует улучшению свойств формируемых покрытий и позволяет снизить потери порошкового материала по сравнению с традиционной осевой подачей. Дистанция напыления определяется как расстояние от дульного среза ствола 1 до поверхности подложки 7.

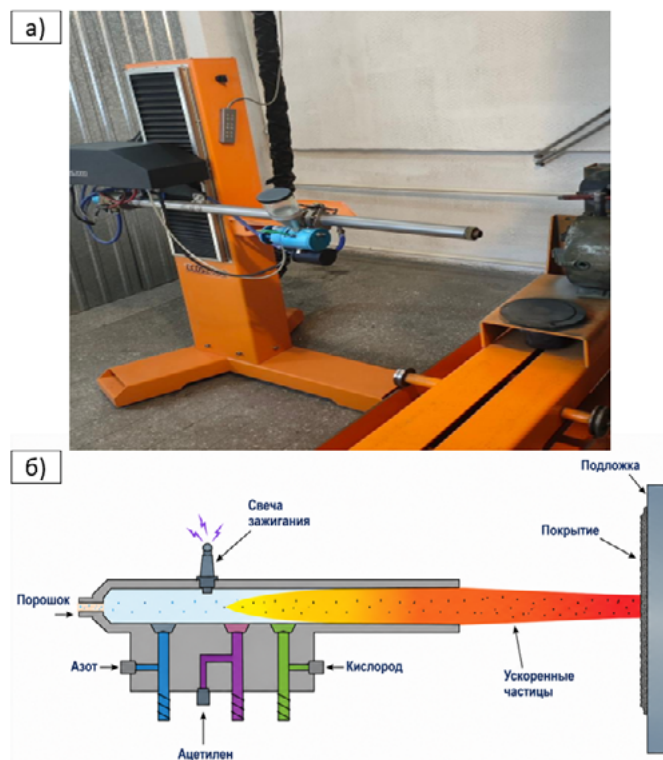


Рисунок 1. Схема и вид установки детонационного напыления CCDS2000:
а) общий вид экспериментальной установки; б) принципиальная схема работы детонационной горелки и направления струи частиц

Рентгенофазовый анализ.

Одним из наиболее распространённых методов исследования структуры металлических материалов и покрытий является рентгеноструктурный анализ (РСА). Для изучения фазового и структурного состава покрытий использовали рентгеновский дифрактометр X'PertPRO производства компании «PANalytical» (Нидерланды) с применением CuK α -излучения.

Съёмка дифрактограмм выполнялась при следующих режимах работы: напряжение рентгеновской трубки составляло 40 кВ, сила тока – 30 мА, время экспозиции – 1 с, шаг сканирования – 0,02°, а диапазон исследуемых углов 2 θ находился в пределах от 20° до 90°. Расшифровка полученных дифрактограмм проводилась с использованием программного обеспечения HighScore и базы данных PDF-4. Количественный фазовый анализ осуществлялся при помощи специализированной программы PowderCell.

Сканирующая электронная микроскопия и ЭДС-анализ.

Исследование микроструктуры поперечных сечений покрытий, а также анализ поверхности после проведения трибологических и адгезионных испытаний выполнялись методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Для исследований использовали микроскоп Vega4 (Tescan, Чехия), оснащённый системой энергодисперсионного микроанализа Xplore 30 («Oxford Instruments», Великобритания).

Энергодисперсионный анализ выполнялся линейным методом на поперечном сечении.

Наноиндентирование.

Измерения микротвёрдости, модуля упругости и характеристик ползучести покрытий проводились методом инструментального наноиндентирования на установке Fischerscope HM2000, предназначенной для высокоточных механических испытаний материалов. В процессе испытаний к поверхности образца прикладывалась нагрузка $F = 150,000$ мН с длительностью нагружения 15 с. После достижения максимальной нагрузки осуществлялась выдержка в течение 5 с при постоянной нагрузке для оценки ползучести материала, характеризующей изменение глубины отпечатка во времени под действием неизменной силы.

Определение модуля упругости проводилось по участку разгрузки кривой «нагрузка–перемещение», что позволяло оценить сопротивление материала упругой деформации и его жёсткость. Испытания выполнялись в диапазоне нагрузок от 0,1 до 500 мН при скорости перемещения индентора 2 мкм/с. Разрешающая способность системы по перемещению составляла 0,1 нм, а погрешность измерения микротвёрдости не превышала 2 % от полученного значения. В качестве индентора использовалась алмазная пирамида Виккерса тетраэдрической формы с углом между противоположными гранями 136°. Определение механических параметров проводилось в соответствии со стандартом DIN EN ISO 14577-3.

Скретч-тестирование (метод измерительного царапания).

Испытания адгезионной прочности покрытий выполнялись методом скретч-тестирования на приборе Anton Paar RST 300 (S/N: 1000197707) в режиме линейного прогрессивного царапания. В ходе эксперимента нагрузка, прикладываемая к индентору Rockwell (алмазный конус с радиусом вершины 200 мкм, серийный номер BE-211), линейно увеличивалась от 0,5 до 50 Н на протяжении траектории длиной 3 мм при скорости перемещения 6 мм/мин.

Скорость увеличения нагрузки составляла 99 Н/мин, что соответствует 1 Н/с. Контактная нагрузка была установлена на уровне 0,5 Н. Скорость нагружения составляла 1 Н/с, скорость отвода индентора – 5 Н/с, скорость приближения – 4 %/с, а сканирующая нагрузка – 0,5 Н. Параметры предварительного сканирования и обратного прохода составляли 6 мм/мин. Чувствительность канала акустической эмиссии устанавливалась на 5 уровень.

Во время испытаний осуществлялся непрерывный контроль акустико-эмиссионного сигнала, а также визуальное наблюдение за формированием следа царапания. На основании полученных данных определялись критические нагрузки L_{c1} – L_{c3} , соответствующие началу разрушения покрытия, возникновению частичного отслаивания и полному разрушению или отрыву покрытия от подложки.

Материалы и состав порошков.

Для получения покрытий был выбран порошок гидроксиапатита (НА), поставляемый компанией Medicoat (Швейцария). Порошок гидроксиапатита имеет средний размер частиц около 37,5 мкм и характеризуется преимущественно сферической морфологией частиц. Сферическая форма частиц способствует их

равномерному распределению и плотной упаковке на поверхности подложки в процессе напыления, что важно для формирования прочного и однородного покрытия.

В качестве второй армирующей фазы для гидроксиапатита использовался сферический титановый порошок (CL42Ti) (Concept Laser, Lichtenfels, Германия) с диаметром частиц в диапазоне 15-45 мкм.

Результаты и обсуждение

Для формирования покрытий применялась компьютеризированная детонационная установка CCDS-2000, оборудованная двумя автоматизированными дозирующими устройствами для подачи порошков гидроксиапатита и титана (рисунок 1). Использование автоматической системы управления позволяло поддерживать стабильность технологических параметров процесса напыления, что имеет особое значение при получении градиентных покрытий с контролируемой структурой и требуемыми эксплуатационными характеристиками.

В процессе детонационного напыления в камеру сгорания подавалась газовая смесь, состоящая из ацетилена (C_2H_2) в качестве топлива, и кислорода (O_2) в качестве окислителя. Воспламенение газовой смеси осуществлялось посредством электрического искрового разряда, что приводило к образованию детонационной волны. Под воздействием данной волны частицы порошкового материала разгонялись до сверхзвуковых скоростей и с высокой кинетической энергией осаждались на поверхность подложки. Это способствовало формированию плотных покрытий с низким уровнем пористости и высокой степенью сцепления с основой. Одновременно температура подложки в процессе обработки оставалась сравнительно невысокой, благодаря чему исключалось возникновение термических деформаций и структурных изменений материала основы, что особенно важно при нанесении покрытий на изделия с высокими требованиями к точности размеров и стабильности структуры.

Напыление $HAp+TiO_2$ покрытий проводилось с использованием ствола детонационной пушки с геометрическими параметрами $26 \times 450 \times 20 \times 150$ мм. Дистанция напыления составляла 100 мм. Подача порошкового материала осуществлялась дозированно, при этом количество порошка на один выстрел составляло 2 мкм. В рамках исследования были рассмотрены различные режимы напыления, отличающиеся соотношением кислорода и ацетилена (O/C), параметры которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы с различным соотношением кислорода и ацетилена

Образец	Соотношение газов C_2H_2/O_2	Заполнение ствола	Количество выстрелов	Расстояние напыления, мм
DS_1	2.6	77%	10	100
DS_2	3			
DS_3	3.3			
DS_4	3.7			

Выбор различных соотношений O/C обусловлен необходимостью исследования влияния энергетических характеристик детонационного процесса на микроструктуру, фазовый состав и адгезию покрытия из гидроксиапатита.

На рисунке 2 представлены микроструктуры поперечных сечений покрытий, полученных при различных режимах детонационного напыления гидроксиапатита. Видно, что все покрытия имеют плотную, многослойную структуру с выраженной зональностью, характерной для процессов детонационного напыления. Толщина покрытий варьируется от 86 до 220 мкм в зависимости от соотношения компонентов газовой смеси (O/C) и степени заполнения ствола. При режимах с большим соотношением (DS_3 и DS_4) формируются более толстые и равномерные слои (128–220 мкм), тогда как при уменьшении соотношения газов (DS_1 и DS_2) наблюдается частичное уплотнение и снижение толщины покрытия до 85–120 мкм за счёт интенсивного плавления и рекристаллизации частиц. Межфазная граница между покрытием и под-

ложкой чёткая, без признаков дефектов, что указывает на хорошую адгезию и прочное сцепление. В целом, увеличение параметра O/C приводит к уменьшению пористости и толщины покрытия при одновременном улучшении его плотности и микроструктурной однородности. Из данных электронно-микроскопических исследований видно, что с увеличением C_2H_2/O_2 наблюдается рост пористости покрытия DS_2 и снижение когезионной прочности покрытий с образованием трещин покрытие DS_3 . Это может быть связано с керамическим составом покрытий. Следует отметить, что увеличение соотношения C_2H_2/O_2 приводит не только к высокой степени плавления порошков, но и к увеличению динамического воздействия продуктов детонации на напыляемые частицы.

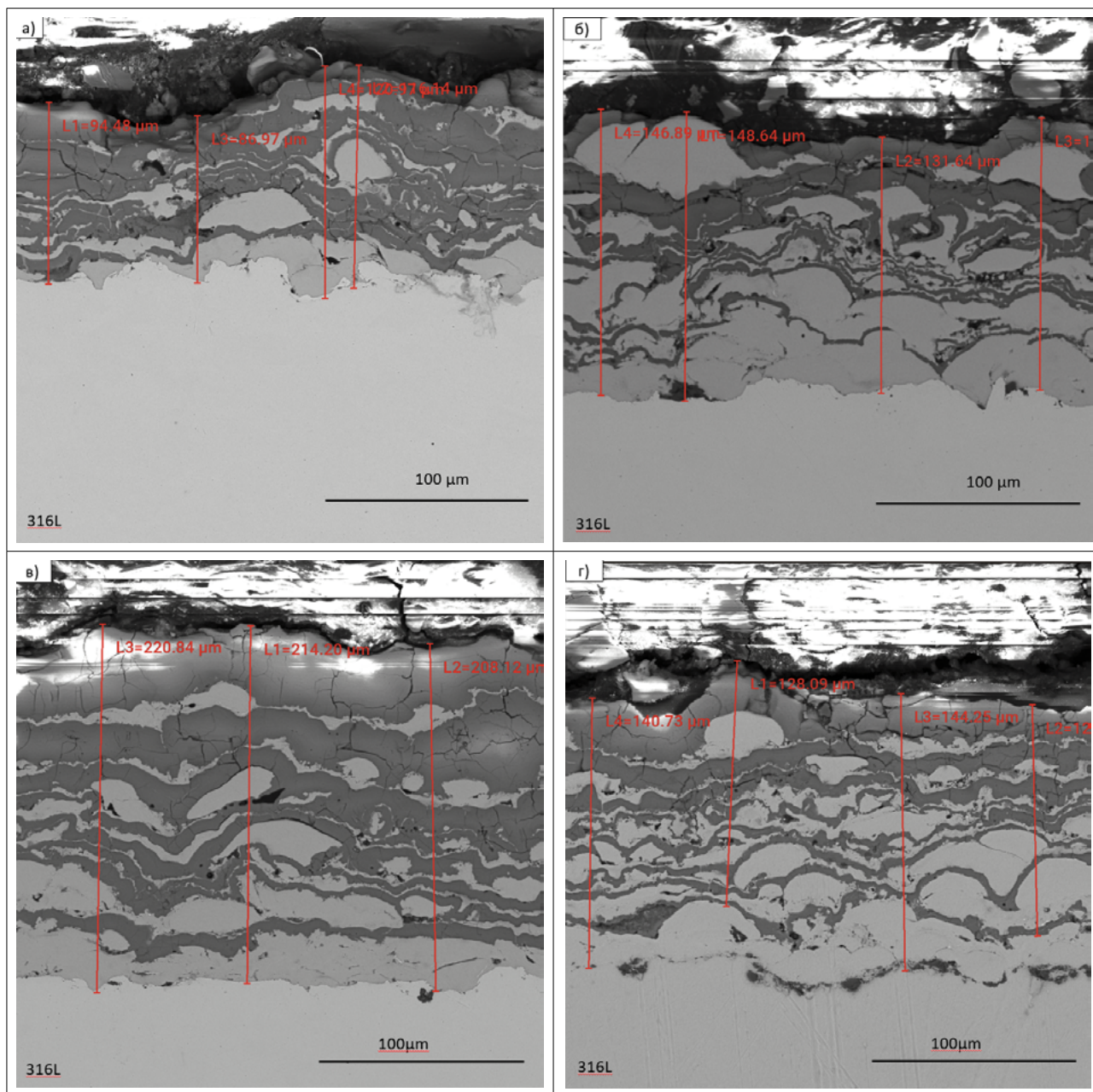


Рисунок 2. Микроструктуры поперечного сечения покрытия (а) DS_1 , (б) DS_2 , (в) DS_3 , (г) DS_4

На рисунке 3 представлены результаты линейного энергодисперсионного анализа (EDS) поперечных сечений покрытий, полученных методом детонационного напыления при различных соотношениях газовой смеси C_2H_2/O_2 : (а) $DS_1 - 2,6$; (б) $DS_2 - 3,0$; (в) $DS_3 - 3,3$. Анализ выполнен вдоль выбранной линии сканирования, проходящей через толщину покрытия, что позволило оценить распределение основных

химических элементов и особенности формирования градиентной структуры. В образце DS_1 наблюдается равномерное распределение кальция и фосфора, характерное для гидроксиапатита, при чётком разделении покрытия и подложки титана. Для DS_2 отмечается более неоднородное распределение элементов и локальные зоны с повышенным содержанием кальция и фосфора, что связано с изменением параметров газовой смеси. В образце DS_3 формируется плотная структура покрытия с выраженным градиентом кислорода и кальция указывающим на образование сложной оксидно-гидроксиапатитной фазы.

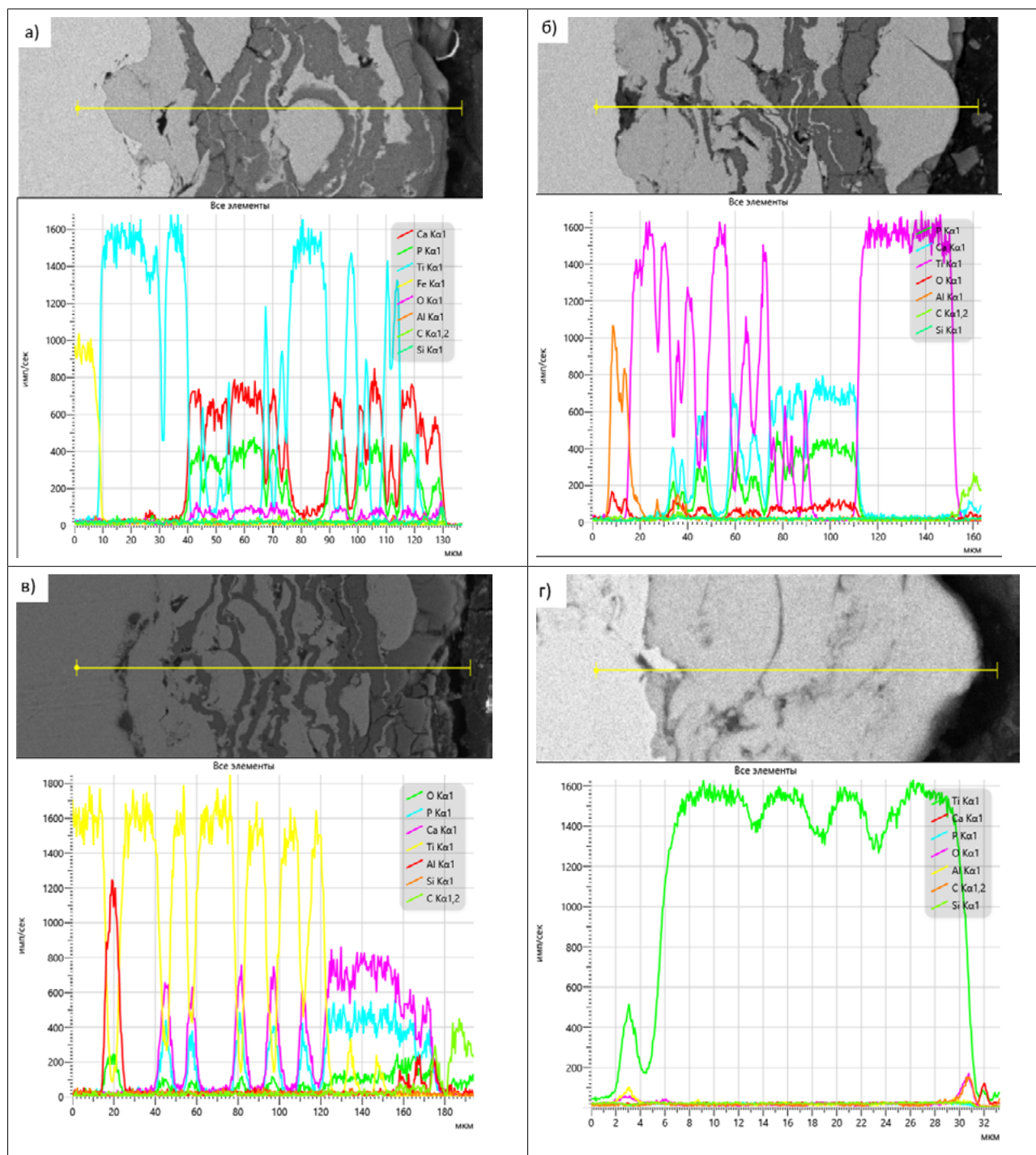


Рисунок 3. Поперечное сечение покрытий образцов детонационного напыления с результатом элементного картирования: (а) DS_1; (б) DS_2; (в) DS_3, (г) DS_4

Анализ микроструктуры показал формирование многослойных покрытий с характерной ламелляр-

ной структурой, типичной для газотермических методов нанесения.

Результаты измерения твёрдости и модуля упругости покрытий (рисунок 4), полученных методом детонационного напыления. Для образца DS_1 значение нанотвёрдости составляет 390 HV при модуле упругости около 9 ГПа; для DS_2 – 360 HV и 14 ГПа; для DS_3 – 610 HV и 8 ГПа; для DS_4 – 490 HV и 10 ГПа. С изменением параметров газовой смеси наблюдается изменение механических характеристик покрытий, связанное с особенностями формирования микроструктуры и плотности напылённого слоя.

Наибольшее значение нанотвёрдости зафиксировано для образца DS_3, что может быть обусловлено формированием более плотной структуры покрытия и снижением количества структурных дефектов. При этом для образца DS_2 наблюдается максимальный модуль упругости, свидетельствующий о более высокой жёсткости покрытия [7]. Для образцов DS_1 и DS_4 значения нанотвёрдости и модуля упругости имеют промежуточный характер, что связано с изменением условий формирования покрытия при различных соотношениях газов C_2H_2/O_2 .

Полученные результаты показывают, что параметры детонационного напыления оказывают существенное влияние на механические свойства покрытий. Оптимальное сочетание высокой нанотвёрдости и достаточного модуля упругости наблюдается у образцов DS_2 и DS_3, что свидетельствует о формировании более однородной и упрочнённой структуры покрытия при данных режимах напыления.

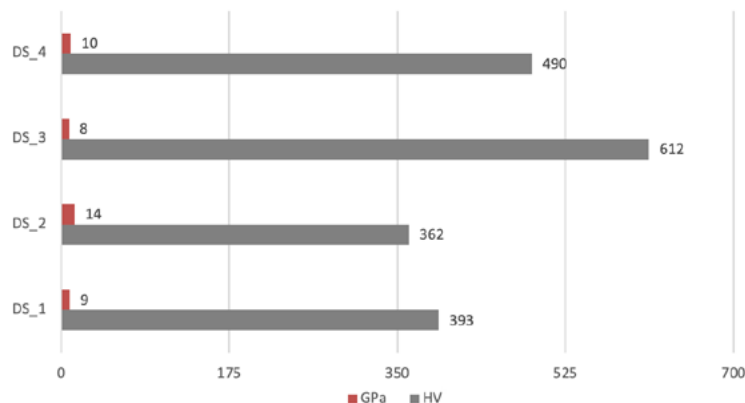


Рисунок 4. Нанотвёрдость (а) и модуль упругости (б) покрытий HAp/Ti , полученных методом детонационного напыления

Измерения шероховатости проводились с помощью контактного профилометра SSR300 (рисунок 5).

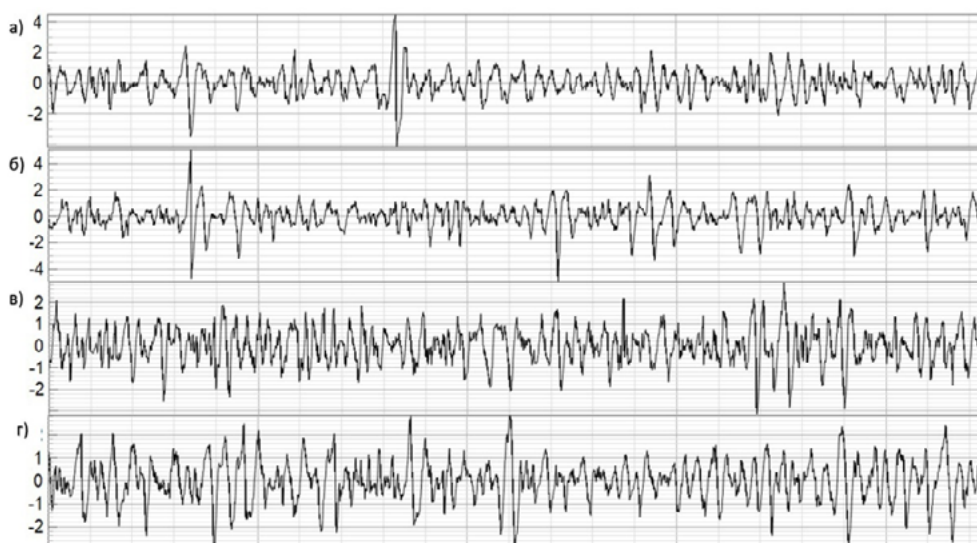


Рисунок 5. Профиль шероховатости покрытий: (а) DS_1, (б) DS_2, (в) DS_3, (г) DS_4.

В таблице 2 представлены средние результаты измерения шероховатости покрытий, полученных методом детонационного напыления.

Таблица 2. Результаты измерения шероховатости покрытий

№ образца	Ra, мкм	Rz, мкм	Rt, мкм
1	0.547	3.269	5.348
2	0.669	4.171	7.498
3	0.604	3.849	7.019
4	0.657	3.965	6.511

Полученные результаты показывают, что покрытия, сформированные методом детонационного напыления, характеризуются низкой шероховатостью поверхности ($Ra < 1$ мкм), что свидетельствует о высокой плотности покрытия и эффективном уплотнении частиц в процессе формирования слоя.

Небольшой диапазон изменения параметра Ra (от 0.547 до 0.669 мкм) указывает на стабильность технологического процесса и хорошую воспроизводимость характеристик покрытий. Наибольшее значение шероховатости зафиксировано для образца DS_2 ($Ra = 0.669$ мкм), что может быть связано с особенностями режима детонационного напыления, влияющими на степень расплавления и деформации частиц при осаждении.

В ходе работы дополнительно были проведены испытания покрытий на адгезионную прочность с целью оценки их сцепления с подложкой [8-10]. На б) 3.0; (в) 3.3; (г) 3.7. На графиках показаны зависимости силы отслоения (F_t) и относительной деформации (A_e) от длины перемещения индентора. Установлено, что при увеличении соотношения C_2H_2/O_2 сила отрыва покрытия возрастает, что указывает на улучшение адгезионных свойств и повышение прочности соединения покрытия с подложкой. Для образцов, полученных при низких соотношениях (2.6–3.0), характерно наличие локальных зон отслаивания и скачкообразных изменений F_t , свидетельствующих о менее прочной связи. В то время как при повышенных значениях (3.3–3.7) наблюдается более равномерное распределение напряжений и плавный рост силы отслоения, что указывает на формирование плотного переходного слоя и повышение когезионной прочности покрытия. Таким образом, увеличение содержания кислорода в газовой смеси способствует улучшению адгезии за счёт оптимизации структуры покрытия и укрепления межфазного взаимодействия с подложкой.

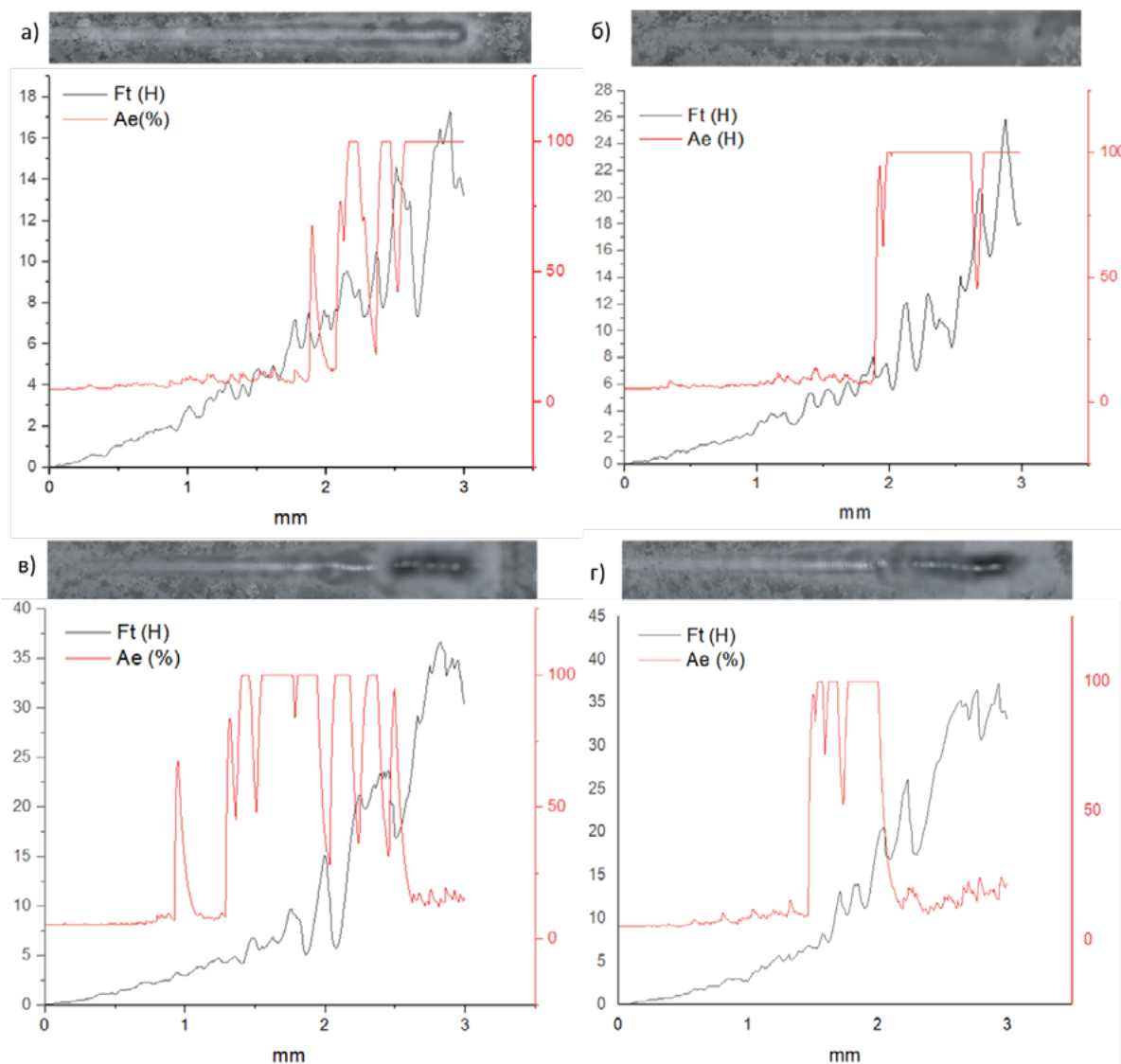


Рисунок 6. Оптические изображения следов адгезии покрытий, полученных при различных соотношениях C_2H_2/O_2 . Изображения (а) $C_2H_2/O_2 = 2.6$, (б) $C_2H_2/O_2 = 3.0$ и (в) $C_2H_2/O_2 = 3.3$ (г) $C_2H_2/O_2 = 3.7$

Для образца *а* первые признаки разрушения покрытия, соответствующие критической нагрузке $L_{c1} = 1,48$ Н, проявляются в виде локальных микротрещин и незначительных нарушений поверхности покрытия. При достижении $L_{c2} = 3,2$ Н наблюдается начало локального отслаивания покрытия, сопровождаемое увеличением сигнала акустической эмиссии. Значение $L_{c3} = 5,1$ Н соответствует развитию более выраженного разрушения покрытия и увеличению силы трения F_t . Полное разрушение покрытия и интенсивное отслаивание фиксируется при критической нагрузке $L_{c4} = 8,3$ Н. Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно невысокой адгезионной прочности покрытия.

Для образца *б* критическая нагрузка $L_{c1} = 1,45$ Н соответствует появлению первых микродефектов на поверхности покрытия. При увеличении нагрузки до $L_{c2} = 2,66$ Н наблюдаются локальные участки разрушения и начало отслаивания покрытия. Значение $L_{c3} = 4,8$ Н характеризует развитие нестабильного разрушения покрытия с ростом силы трения F_t и скачками акустической эмиссии Ae . Полное нарушение целостности покрытия и его интенсивное отслаивание происходят при $L_{c4} = 6,97$ Н. По сравнению с образцом *а* данный образец характеризуется более ранним разрушением покрытия.

Для покрытия *в* значение критической нагрузки $L_{c1} = 1,51$ Н связано с появлением первых микротрещин и локальных повреждений покрытия. При достижении $L_{c2} = 2,27$ Н фиксируется начало частичного отслаивания покрытия от подложки. Критическая нагрузка $L_{c3} = 5,19$ Н соответствует развитию интенсивного разрушения покрытия, сопровождаемого увеличением сигнала акустической эмиссии. Полное разрушение покрытия наблюдается при $L_{c4} = 6,67$ Н. Несмотря на более высокое значение L_{c3} , разрушение покрытия после начала отслаивания происходит достаточно интенсивно.

Для образца *г* критическая нагрузка $L_{c1} = 1,55$ Н соответствует началу образования микротрещин в покрытии. При нагрузке $L_{c2} = 2,17$ Н появляются первые локальные зоны отслаивания покрытия. Значение $L_{c3} = 4,05$ Н характеризует развитие процессов разрушения и нарушение сплошности покрытия. Полное отслаивание покрытия и разрушение контактной зоны наблюдаются при критической нагрузке $L_{c4} = 7,75$ Н. Данный образец демонстрирует более стабильное поведение покрытия на начальных стадиях разрушения и сравнительно высокую стойкость к полному отрыву покрытия.

Наиболее высокую адгезионную прочность продемонстрировал образец *а*, для которого зафиксированы максимальные значения критических нагрузок $L_{c4} = 8,3$ Н, что свидетельствует о более прочном сцеплении покрытия с подложкой и формировании устойчивого переходного слоя. Образцы *в* и *г* также показали стабильное поведение при нагрузке и сравнительно высокую стойкость к разрушению. Для образца *б* наблюдалось более раннее развитие процессов отслаивания и разрушения, что указывает на менее устойчивую структуру покрытия.

Анализ кривых F_t (Н) и A_e (%) подтвердил, что повышение стабильности силы трения и уменьшение резких скачков акустической эмиссии связаны с формированием более плотной и однородной структуры покрытия. Таким образом, результаты исследования показывают, что оптимизация параметров детонационного напыления оказывает существенное влияние на адгезионные свойства, когезионную прочность и механическую устойчивость биокomпозиционных покрытий.

Для рентгенофазового анализа (XRD) исследование проводилось только для покрытия, полученного при режиме 4 ($C_2H_2/O_2 = 3,7$), поскольку данный образец продемонстрировал наилучшие физико-механические характеристики среди всех исследованных.

На рисунке 7 показана дифрактограмма покрытия на основе $HAp+TiO_2$, полученного методом детонационного напыления. На рентгенограмме наблюдаются интенсивные пики, соответствующие фазам CaO и TiO_2 , что подтверждает присутствие в составе покрытия оксидов кальция и титана. Также фиксируются слабые отражения, относящиеся к фазам SiO_2 и Fe_2O_3 , которые могут быть связаны с примесями подложки. Основные пики в области $2\theta \approx 25-35^\circ$ указывают на наличие кристаллической структуры, характерной для гидроксипатита с частичной декомпозицией до CaO . Таким образом, полученные результаты рентгенофазового анализа подтверждают формирование многофазной структуры покрытия, состоящей преимущественно из оксидов кальция и титана с незначительным содержанием посторонних фаз.

Спектры комбинационного рассеяния для градиентных покрытий Ti/HAp , полученных методом детонационного напыления при режимах № 1 и № 2, представлены на рисунке 7.

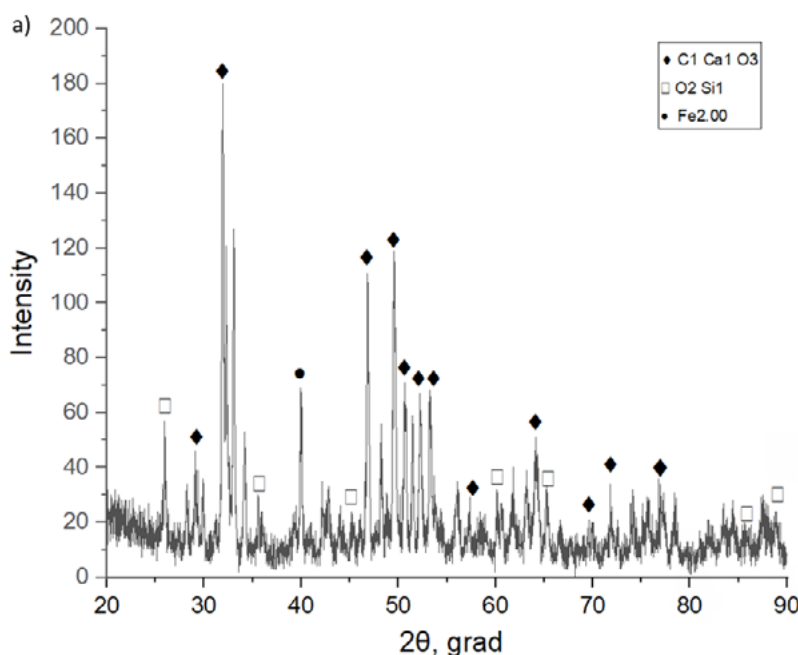


Рисунок 7. Дифрактограмма напыленных покрытий (а) $C_2H_2/O_2=3$, (б) $C_2H_2/O_2=3.7$

На представленных рентгенограммах наблюдаются характерные дифракционные пики, соответствующие фазам CaO , SiO_2 и Fe_2O_3 . Основная интенсивность отражений приходится на область $2\theta \approx 30-33^\circ$, что свидетельствует о преобладании кальцийсодержащих соединений в составе исследуемого материала. Наиболее интенсивные пики соответствуют фазе CaO , что указывает на её доминирующее содержание в образцах.

Пики фазы SiO_2 свидетельствуют о наличии кремнеземистой составляющей, которая может находиться как в кристаллическом, так и частично аморфизированном состоянии. Отражения фазы SiO_2 наблюдаются в областях около $25-27^\circ$, $35-37^\circ$, $44-45^\circ$, а также при высоких углах $2\theta \approx 85-88^\circ$.

Незначительные пики, принадлежат оксиду железа Fe_2O_3 . Их сравнительно низкая интенсивность указывает на небольшое содержание железосодержащих соединений в структуре материала. Наличие данной фазы может быть связано с примесями исходного сырья.

Для первого образца характерна более высокая интенсивность и большая выраженность дифракционных максимумов, особенно в диапазоне $45-55^\circ$, что свидетельствует о более высокой степени кристалличности структуры. Кроме того, пики являются более узкими и четкими, что указывает на формирование хорошо упорядоченных кристаллических областей.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исследуемые образцы состоят преимущественно из кальцийсодержащей фазы CaO с присутствием фаз SiO_2 и Fe_2O_3 .

Заключение

В работе исследованы биокomпозиционные покрытия на основе гидроксиапатита и диоксида титана, нанесённые на титановый сплав $Ti13Nb13Zr$ методом детонационного напыления с использованием установки CCDS-2000. Установлено, что изменение соотношения газов C_2H_2/O_2 оказывает существенное влияние на формирование структуры, распределение химических элементов, механические свойства и адгезионную прочность покрытий.

Микроструктурный анализ показал формирование плотных многослойных покрытий с характерной ламеллярной структурой и чёткой границей раздела между покрытием и подложкой. Результаты линейного EDS-анализа подтвердили наличие функционально-градиентной структуры с распределением титаносодержащих и кальций-фосфатных областей по толщине покрытия. Наиболее однородное распределение

элементов наблюдалось при соотношении $C_2H_2/O_2 = 3,3$.

Исследование механических свойств показало, что максимальная нанотвёрдость покрытия составляет 610 HV и достигается для образца DS_3, тогда как наибольшее значение модуля упругости (14 ГПа) характерно для образца DS_2. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии параметров детонационного напыления на процессы уплотнения покрытия и формирование его структуры.

Измерения шероховатости показали, что все покрытия характеризуются низкими значениями параметра Ra (0,547–0,669 мкм), что свидетельствует о высокой плотности сформированных слоёв и хорошем качестве поверхности. Анализ адгезионных свойств показал, что наиболее высокую стойкость к разрушению демонстрирует образец DS_1, для которого зафиксировано максимальное значение критической нагрузки $Lc_4 = 8,3$ Н.

Рентгенофазовый анализ установил формирование многофазной структуры покрытия, состоящей преимущественно из фаз CaO и TiO_2 с присутствием незначительного количества SiO_2 и Fe_2O_3 . Полученные результаты свидетельствуют о частичной трансформации гидроксипатита в процессе детонационного напыления при сохранении кальцийсодержащих соединений в структуре покрытия.

Таким образом, показано, что метод детонационного напыления обеспечивает получение биосовместимых покрытий с высокими механическими характеристиками и хорошей адгезией к подложке из сплава Ti13Nb13Zr. Наиболее сбалансированное сочетание структурных и эксплуатационных свойств наблюдается при соотношении газов C_2H_2/O_2 в диапазоне 3,3–3,7, что позволяет рассматривать данные режимы как перспективные для формирования покрытий медицинского назначения на имплантационных материалах.

Благодарности

Данное исследование профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992862).

Вклад авторов

А.Б. Кеңесбеков – концепция исследования, рецензирование и редактирование рукописи, утверждение окончательного варианта статьи для публикации

А. Серікбайқызы – анализ или интерпретация результатов работы, подготовка первоначального варианта рукописи

Д. Байжан – формальный анализ данных

А. Сейтханова – визуализация данных

А. Мұрал – проведение исследований

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Заявление об использовании генеративного ИИ и технологий, использующих ИИ, в процессе подготовки рукописи

При подготовке рукописи авторами использовался ChatGPT (OpenAI) исключительно в качестве вспомогательного инструмента для языкового и стилистического редактирования отдельных фрагментов текста, включая улучшение грамматики, ясности изложения и читаемости. Искусственный интеллект не использовался для разработки концепции исследования, проведения экспериментов, получения и анализа экспериментальных данных, интерпретации результатов или формулирования научных выводов. Все научное содержание статьи, экспериментальные результаты и выводы являются результатом работы авторов. Все фрагменты текста, при редактировании которых применялся инструмент искусственного интеллекта, были дополнительно проверены и при необходимости скорректированы авторами. Авторы несут полную ответственность за содержание рукописи.

Список литературы

1. F.F. Rios – Pimentel, M.M. Mendez – Gonzalez, M. Garcia – Rocha, *A short review: hydroxyapatite coatings for metallic implants*, Heat Treatment and Surface Engineering 5(1), 2202002 (2023). <https://doi.org/10.1080/25787616.2023.2202002>
2. M.M.M. Abir, Y. Otsuka, K. Ohnuma, Y. Miyashita, *Effects of composition of hydroxyapatite/gray titania coating fabricated by suspension plasma spraying on mechanical and antibacterial properties*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 125, 104888 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104888>
3. J. Guillem – Marti, N. Cinca, M. Punset, I.G. Cano, F.J. Gil, S. Dosta, *Porous titanium – hydroxyapatite composite coating obtained by cold gas spray improves osteoblast cell response on titanium*, Surface and Coatings Technology (2020).
4. D. Baizhan, A.B. Kengesbekov et al., *Study of the Structural – Phase State of Hydroxyapatite Coatings Obtained by Detonation Spraying at Different O₂/C₂H₂ Ratios*, Crystals 13(11), 1564 (2023). <https://doi.org/10.3390/cryst13111564>
5. H. Kotake, J. Jia, S. Nakamura, T. Okajima, Y. Shigesato, *Tailoring the crystal structure of TiO₂ thin films from the anatase to rutile phase*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 33(4), 041505 (2015). <https://doi.org/10.1116/1.4921302>
6. L.F. Rodrigues Jr. et al., *Painting method for hydroxyapatite coating on titanium substrate*, Ceramics International 45(12), 14806 – 14815 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.211>
7. A.T. Guner, C. Meran, *A review on plasma sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on polyetheretherketone implants*, International Journal of Surface Science and Engineering 13(4), 237 – 252 (2019). <https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2019.103923>
8. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*, Journal of Materials Research 7(6), 1564 – 1580 (1992). <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
9. Q. Chen, G.A. Thouas, *Metallic Implant Biomaterials*, Materials Science and Engineering: R: Reports 87, 1 – 57 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
10. B. Zhang et al., *The Biomimetic Design and 3D Printing of Customized Mechanical Properties Porous Ti6Al4V Scaffold for Load-Bearing Bone Reconstruction*, Materials & Design 152, 30 – 39 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.065>

А.Б. Кеңесбеков¹, А. Серікбайқызы^{*1}, Д. Байжан¹, А.К. Сейтханова², А. Мұрал¹

¹Д.Серикбаев атындағы ШҚТУ КЕАҚ, Өскемен, Қазақстан

²Ә.Марғұлан атындағы ППУ КЕАҚ, Павлодар, Қазақстан

(E-mail: kenesbekovaidar@gmail.com, *ainura.serikbaikyzy@gmail.com, daryn.baizhan@mail.ru, ainur1179@mail.ru, aibolm02@gmail.com)

Детонациялық бүрку арқылы алынған HAp/Ti биокomпозиттік жабындардың құрылымына, механикалық қасиеттеріне және адгезия беріктігіне C₂H₂/O₂ газ қатынасының әсері

Аңдатпа. Бұл мақалада CCDS-2000 жүйесін пайдаланып детонациялық бүрку арқылы алынған гидроксиапатит (HAp) және титан негізіндегі биокomпозиттік жабындарды зерттеу нәтижелері ұсынылған. Бүрку процесінің параметрлерінің, атап айтқанда C₂H₂/O₂ газ қатынасының жабын микроқұрылымының, фазалық құрамының, механикалық және адгезиялық қасиеттерінің қалыптасуына әсері зерттелді. Жабын адгезиясын күшейту үшін ауа абразивтерімен алдын ала өңделген Ti13Nb13Zr титан қорытпасы негіз ретінде пайдаланылды.

Рентгендік дифракция (XRD), сканерлеуші электронды микроскопия (SEM), энергияны дисперсиялық рентгендік дифракция (EDS), наноинденция және сызат түсіру сынағы арқылы кешенді жабын зерттеулері

жүргізілді. Өртүрлі детонациялық бүрку жағдайлары жабын қалыңдығына, фазалық таралу біркелкілігіне және механикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Ең тығыз және біркелкі құрылым оңтайландырылған бүрку жағдайларында қалыптасты, бұл жабындардың наноқаттылығының, когезия беріктігінің және адгезиялық төзімділігінің артуын қамтамасыз етті.

Элементтік картаға түсіру Ti/HAp жабындарында градиенттік құрылымның пайда болуын растады, металл қабаттарынан кальций фосфаты фазаларына біртіндеп ауысады. Рентгендік дифракциялық талдау негізінен CaO және TiO₂ фазаларының бар екенін көрсетті, гидроксипатит компоненттері бүрку процесінен кейін сақталғаны анықталды. Оңтайлы C₂H₂/O₂ газ қатынасы кезінде пайда болған үлгілер үшін жабысқақ беріктік пен жабын тұрақтылығының ең жоғары мәндері алынды.

Бұл нәтижелер медициналық имплантаттар мен сүйек тіндерінің биоинженерия қолданбаларына арналған биоүйлесімді функционалды түрде бағаланған жабындарды жасау үшін детонациялық бүркудің жоғары әлеуетін көрсетеді.

Түйін сөздер: детонациялық бүрку, биокөміршіктік жабындар, гидроксипатит, Ti/HAp градиентті жабындар, адгезия беріктігі, жабынның микроқұрылымы.

A.B. Kengesbekov¹, A. Serikbaikyzy¹, D. Baizhan¹, A.K. Seitkhanova², A. Mural¹

¹*D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Oskemen, Kazakhstan*

²*A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan*

*(E-mail: kenesbekovaidar@gmail.com, *ainura.serikbaikyzy@gmail.com, daryn.baizhan@mail.ru, ainur1179@mail.ru, aibolm02@gmail.com)*

The influence of the C₂H₂/O₂ gas ratio on the structure, mechanical properties and adhesive strength of HAp/Ti biocomposite coatings obtained by detonation spraying

Abstract. This paper presents the results of a study of biocomposite coatings based on hydroxyapatite (HAp) and titanium, produced by detonation spraying using a CCDS-2000 system. The influence of spraying process parameters, in particular the C₂H₂/O₂ gas ratio, on the formation of the coating microstructure, phase composition, and mechanical and adhesive properties was investigated. Titanium alloy Ti13Nb13Zr, pre-treated with air abrasives to enhance coating adhesion, was used as a substrate.

Comprehensive coating studies were conducted using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray diffraction (EDS), nanoindentation, and scratch testing. It was found that varying detonation spraying conditions significantly affect the coating thickness, phase distribution uniformity, and mechanical properties. The densest and most uniform structure was formed under optimized spraying conditions, which ensured increased nanohardness, cohesive strength, and adhesive resistance of the coatings.

Elemental mapping confirmed the formation of a gradient structure in the Ti/HAp coatings, with a gradual transition from metallic layers to calcium phosphate phases. X-ray diffraction analysis revealed the presence of predominantly CaO and TiO₂ phases, with the hydroxyapatite components retained after the spraying process. The highest values of adhesive strength and coating stability were obtained for samples formed under the optimal C₂H₂/O₂ gas ratio.

These results demonstrate the high potential of detonation spraying for the creation of biocompatible functionally graded coatings intended for medical implants and bone tissue bioengineering applications.

Keywords: detonation spraying, biocomposite coatings, hydroxyapatite, Ti/HAp gradient coatings, adhesive strength, coating microstructure.

Сведения об авторах:

Кеңесбеков А.Б. – ведущий научный сотрудник научного центра «Защитные и функциональные покрытия» в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Жибек жолы, 11, 070012, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Серікбайқызы А. – автор для корреспонденции, научный сотрудник научного центра «Защитные и функциональные покрытия» в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Есенберлина, 8/2, 70016, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Д. Байжан – научный сотрудник в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Есенберлина, 13/5, 70000, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Сейтханова А.К. - PhD, ассоциированный профессор, НАО «Павлодарский педагогический университет имени Ә. Марғұлан», Павлодар, 140008, Казахстан.

Мұрал А. – младший научный сотрудник в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Канипа Битибаева, 4, 70002, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Кеңесбеков А.Б. – Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің «Қорғаныс және функционалдық жабындар» ғылыми орталығының жетекші ғылыми қызметкері, Жібек жолы көшесі, 11, 070012, Өскемен қ., Қазақстан.

Серікбайқызы А. – хат-хабар авторы, Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің «Қорғаныс және функционалдық жабындар» ғылыми орталығының ғылыми қызметкері, Есенберлин көшесі, 8/2, 070016, Өскемен қ., Қазақстан.

Байжан Д. – Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің ғылыми қызметкері, Есенберлин көшесі, 13/5, 070000, Өскемен қ., Қазақстан.

Сейтханова А.К. – PhD, қауымдастырылған профессор, «Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КеАҚ, Павлодар қ., 140008, Қазақстан.

Мұрал А. – Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің кіші ғылыми қызметкері, Қанипа Бітібаева көшесі, 4, 070002, Өскемен қ., Қазақстан.

A.B. Kengesbekov – Leading Researcher, Scientific Center “Protective and Functional Coatings”, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 11 Zhibek Zholy St., 070012, Oskemen, Kazakhstan.

A. Serikbaikyzy – the corresponding Author, Researcher, Scientific Center “Protective and Functional Coatings”, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 8/2 Yesenberlin St., 070016, Oskemen, Kazakhstan.

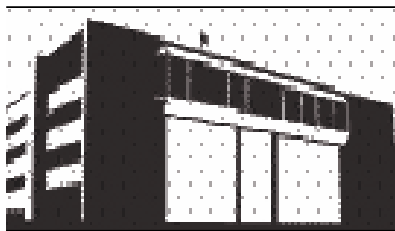
D. Baizhan – Researcher, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 13/5 Yesenberlin St., 070000, Oskemen, Kazakhstan.

A.K. Seitkhanova – PhD, Associate Professor, A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, 140008, Kazakhstan.

A. Mural – Junior Researcher, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 4 Kanipa Bitibayeva St., 070002, Oskemen, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



УДК 539.216; 548; 620.18
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-178-188>

Влияние допирования MgO и Nd₂O₃ на структурные характеристики феррита никеля NiFe₂O₄

А.С. Загребова^{*1,2} , М.В. Здоровец¹ 

¹ Лаборатория инженерного профиля, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Лаборатория физики твердого тела, Институт ядерной физики Агентства

E-mail: [*azagrebowa@gmail.com](mailto:azagrebowa@gmail.com), mzdorovets@gmail.com

Аннотация. В данной работе исследовано влияние допирования MgO и Nd₂O₃ на структурные характеристики феррита никеля NiFe₂O₄ со структурой шпинели, синтезированных методом золь-гель самовозгорания. Синтезированные образцы подвергались термической обработке при температуре 1000 °С, после чего их фазовый состав и параметры кристаллической решетки были изучены методом рентгенофазового анализа.

Показано, что введение MgO в диапазоне концентраций 0,05–0,15 М приводит к снижению содержания примесных фаз Fe₂O₃ и FeO и при концентрациях 0,10–0,15 М сопровождается формированием новой орторомбической фазы Mg₂Fe₂O₅, характеризующейся повышенным структурным упорядочением. Допирование Nd₂O₃ обеспечивает полное подавление примесных оксидных фаз железа и инициирует образование фазы FeNdO₃, способствующей повышению термической и химической стабильности шпинельной матрицы. Установлено, что совместное введение MgO и Nd₂O₃ приводит к изменению параметров элементарной ячейки основной фазы NiFe₂O₄, обусловленному процессами катионного замещения и перераспределением дефектов, а также к упорядочению примесных фаз в составе нанокмпозитов.

Полученные результаты подтверждают возможность целенаправленного управления фазовым составом и структурной стабильностью феррита никеля со структурой шпинели, что создаёт предпосылки для оптимизации их функциональных свойств и использования в процессах адсорбционной очистки водных сред.

Ключевые слова: никелевый феррит, шпинель, золь-гель метод, допирование, оксид магния и неодима, рентгенофазовый анализ, структурная стабильность.

Поступила 11.02.2026. После доработки 15.08.2026. Принята к печати 21.08.2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

^{*}автор для корреспонденции

Введение

В последнее время ферриты со структурой шпинели, в частности феррит никеля NiFe₂O₄, представляет собой все больший интерес, поскольку обладает высокой химической и термической стабильностью, развитой удельной поверхностью, ферромагнитными и каталитическими свойствами [1]. Благодаря данным свойствам ферриты находят широкое применение в магнитной записи [2], сенсорных устройствах [3], биомедицинских технологиях [4-5] и электронике [6]. Также наноразмерные ферриты со структурой шпинели обладают потенциалом для эффективного использования в процессах катализа и адсорбции [7-8]. В ряде работ показана эффективность применения шпинели феррита никеля NiFe₂O₄ для очистки сточных вод от таких загрязнителей, как ионы тяжёлых металлов (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Cr⁶⁺) [9], органические красители (метиленовый синий, метиловый оранжевый, родамин В) [10 - 11], фенольные соединения, фармацевтические и пестицидные загрязнители [12].

Однако существенной проблемой применения ферритов со структурой шпинели является агрегация частиц, приводящая к уменьшению удельной поверхности и снижению количества доступных активных центров, а также деградация оксидной фазы, сопровождающаяся изменением стехиометрического состава образца, вследствие чего наблюдается снижение каталитической активности, магнитных свойств и сорбционной способности [9]. Одним из способов улучшения является создание примесных фаз, повышающих устойчивость и стабильность шпинели за счет введения в структуру других немагнитных соединений. Ряд работ показал [13 - 14], что при допировании магнием происходит стабилизация кристаллической решетки и упорядочение шпинельной структуры за счет изоморфного замещения иона Ni²⁺ ионом Mg²⁺ (Mg²⁺ → Ni²⁺, 0,72 Å → 0,69 Å), не разрушающего структуру шпинели. В работе [15] установлено, что при введении Mg (Ni_{0,96}Mg_{0,04}Fe₂O₄ - δ) происходит уменьшение среднего размера кристаллитов на 4,2 нм и параметра ячейки на 0,00081 нм, по сравнению с исходными значениями, а также увеличение удельной площади поверхности и скорости каталитической реакции за счет увеличения числа активных центров на поверхности феррита. В случае допирования ионами Nd³⁺, в отличие от Mg²⁺, наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки, обусловленное большим ионным радиусом Nd³⁺ (0,99 Å) и его замещением катионов Fe³⁺ в октаэдрических (В-) позициях шпинельной структуры. Одновременно уменьшается размер зёрен, что указывает на подавление роста кристаллитов и формирование более дефектной структуры. Увеличение содержания Nd³⁺ сопровождается ростом намагниченности насыщения и улучшением упорядоченности кристаллической решетки, что делает Nd³⁺-допирование перспективным способом модификации свойств никелевых ферритов [16]. При этом концентрация вводимых допантов является ключевым параметром, определяющим степень модификации структуры и функциональных свойств феррита. Выбор концентраций MgO и Nd₂O₃ в интервале (0,05; 0,10 и 0,15) обусловлен необходимостью стабилизировать кристаллическую решётку и увеличить число активных центров без существенного нарушения фазового состава шпинели, что важно для сохранения магнитных и каталитических свойств материала.

Целью данного исследования является изучение влияния введения стабилизирующих допантов MgO и Nd₂O₃ в концентрациях 0,05; 0,10 и 0,15 на структурные параметры шпинели феррита никеля NiFe₂O₄, оценка фазового состава и степени структурного упорядочения, а также выявление взаимосвязи между концентрацией допантов и формированием примесных фаз. Полученные результаты позволят оптимизировать состав наноматериалов для повышения их функциональных свойств и перспективного применения в системах очистки сточных вод.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов использовали следующие реагенты: никель (II) азотнокислый шестиводный Ni(NO₃)₂·6H₂O (ч) ГОСТ 4055-70; железо (III) азотнокислое 9-водное Fe(NO₃)₃·9H₂O (ч), ГОСТ 4111-74; лимонная кислота C₆H₈O₇·H₂O (чда) ГОСТ 3652-69; этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭТДА), (Sigma-Aldrich); раствор аммония (Sigma-Aldrich); оксид магния и оксид неодима (Sigma-Aldrich).

Наночастицы NiFe₂O₄ синтезировали золь-гель методом самовозгорания. Для этого стехиометрические количества нитрата никеля Ni(NO₃)₂·6H₂O и нитрата железа Fe(NO₃)₃·9H₂O были растворены в деионизированной воде и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 60 °C в течение 15 ми-

нут до образования гомогенного раствора (раствор А). Раствор, содержащий 0.3 моль лимонной кислоты, постепенно вводили в раствор А при постоянном перемешивании (раствор В). Затем по каплям добавляли определенное количество концентрированного раствора аммиака до достижения значения $\text{pH} \approx 7$. После этого в систему вводили 0.3 моль ЭДТА, предварительно растворённой в небольшом объёме деионизированной воды, аналогично регулируя pH раствором аммиака. Полученный раствор перемешивали в течение 30 минут для обеспечения полной гомогенизации.

На следующем этапе синтеза при постоянном перемешивании постепенно повышали температуру нагрева до 100°C в течение нескольких часов, пока вязкость и цвет раствора не изменились. По мере испарения воды из смеси постепенно образовался гель. Перемешивание прекращали и температуру медленно повышали до 200°C . В результате образовавшийся гель самопроизвольно воспламенялся и прогорал в течение нескольких часов, образуя рыхлый порошок. После охлаждения до комнатной температуры полученный образец трижды промывали деионизированной водой и высушивали в низкотемпературной лабораторной печи при 80°C в течение 6 часов. Полученный образец аккуратно растирали в агатовой ступке до получения однородного мелкодисперсного порошка.

Добавление стабилизирующих допантов осуществлялось на этапе получения порошка методом золь-геля, представляющего собой наноразмерные частицы смеси железосодержащих фаз, включая основную кубическую фазу NiFe_2O_4 (PDF-00-054-0964) и включения в виде частиц маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PDF-00-039-1346), формирование которых происходит в случае пересыщения структуры кислородом. Для этого феррит NiFe_2O_4 перетирали в агатовой ступке с добавлением небольшого количества спирта в присутствии соответствующих оксидов в мольных долях 0,05, 0,10 и 0,15 по отношению к NiFe_2O_4 . Выполняли три варианта модификации: однокомпонентное допирование MgO , однокомпонентное допирование Nd_2O_3 и совместное допирование $\text{MgO} + \text{Nd}_2\text{O}_3$, что позволило оценить влияние каждого типа допанта на структурные и функциональные свойства феррита.

После добавления стабилизирующих допантов в состав нанокompозитов полученные смеси подвергались термической обработке при температуре 1000°C в муфельной печи Nabertherm LHT 04/18 (Nabertherm GmbH, Лилиенталь, Германия) в течение 5 часов, после чего образцы остывали вместе с печью до стадии достижения комнатной температуры. Фазовый состав и кристаллохимические параметры синтезированных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ECO D8 ADVANCED (Bruker, Карлсруэ, Германия).

Результаты и обсуждения

На рисунке 1 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов феррита никеля NiFe_2O_4 , полученных с добавлением MgO в различных концентрациях, в таблице 1 приведены данные структурных параметров всех установленных фаз в составе нанокompозитов. Определение весовых вкладов осуществлялось путем сопоставления площадей дифракционных рефлексов для каждой из установленных фаз с последующим определением их весовых долей в общей площади дифрактограммы. Для уточнения фаз использовались коррундовые числа.

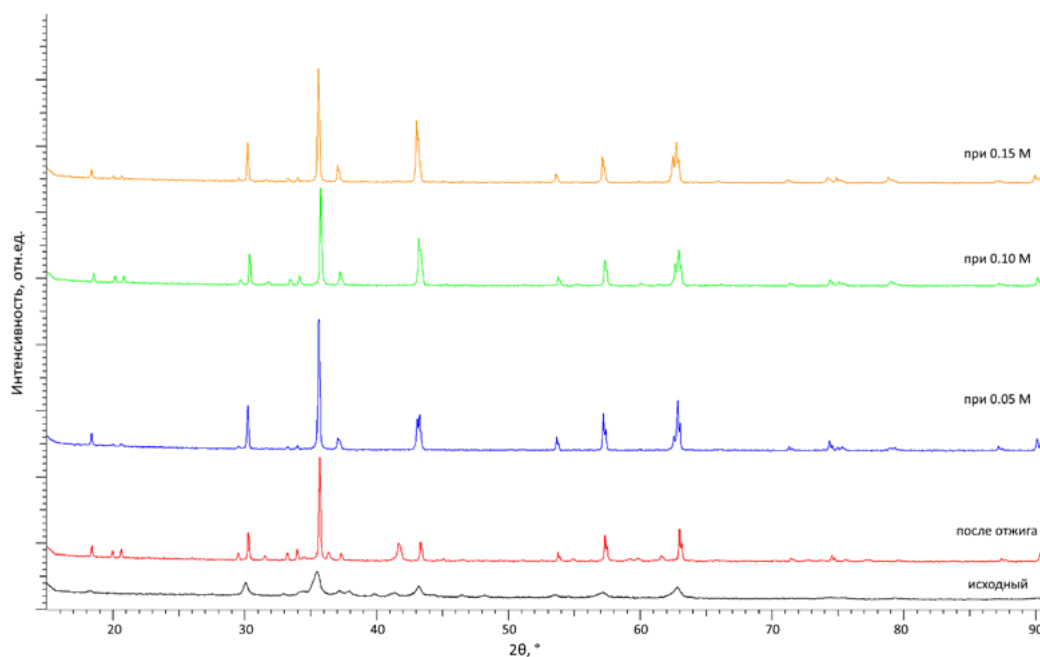


Рисунок 1. Результаты рентгенофазового анализа NiFe₂O₄ при добавлении MgO с концентрацией 0,05М; 0,10М; 0,15М.

Общий вид дифрактограмм, приведенных на рисунке 1, свидетельствует о процессах фазовых трансформаций, вызванных как термическим воздействием (в случае, когда исходный образец нанокompозита подвергается термическому отжигу), так и увеличением концентрации допанта в составе нанокompозитов, добавление которых приводит к изменению структурных особенностей получаемых образцов. Дифрактограмма исходного образца феррита никеля NiFe₂O₄ характеризуется низкой интенсивностью и слабой выраженностью дифракционных пиков, что указывает на преимущественно аморфное или слабокристаллическое состояние. Наблюдаемое диффузное рассеяние и отдельные широкие рефлексы свидетельствуют об отсутствии сформированной кристаллической фазы до термической обработки. После отжига при 1000 °C на дифрактограмме формируются чётко выраженные узкие рефлексы, соответствующие основной кубической шпинельной фазе феррита никеля NiFe₂O₄ (пространственная группа *Fd-3m*), что подтверждает завершение процессов кристаллизации и фазообразования. Наряду с этим фиксируются слабые рефлексы, относящиеся к вторичным фазам гематита (Fe₂O₃) и вюститa (FeO), появление которых связано с фазовыми трансформациями оксида железа в результате термической обработки [17 - 18]. При этом оценка весовых вкладов данных включений свидетельствует о том, что их содержание в структуре составляет не более 10 вес. % от общего состава. Таким образом, можно сделать вывод о том, что термическая обработка синтезированных с применением метода золь-геля нанокompозитов позволяет структурировать их кристаллическую структуру, однако избавиться от всех примесей в составе путем термического отжига не удастся.

При добавлении в состав нанокompозитов оксида магния с концентрацией 0.05 М включений в виде фазы вюститa не наблюдается в составе керамик, а весовой вклад фазы гематита резко снижается и составляет менее 4 вес. % (см. таблицу 1). При этом других примесных фаз в составе нанокompозитов не установлено. В случае увеличения концентрации допанта MgO до 0.10 М в составе керамик наблюдается формирование фазы Mg₂Fe₂O₅ с орторомбическим типом кристаллической структуры (PDF-01-083-6361). Формирование данной фазы происходит путем катионного замещения никеля магнием с последующим вытеснением включений в виде новой фазы в составе фазы шпинели. Весовой вклад фазы гематита также снижается до 2-3 вес. %. При концентрации допанта MgO, равной 0.15 М, весовой вклад фазы Mg₂Fe₂O₅ увеличивается с 4 до 9 вес. %, при этом наблюдается общее увеличение структурного упорядочения в составе нанокompозитов.

Таблица 1. Результаты оценки структурных параметров NiFe_2O_4 допированного MgO .

Фаза	Концентрация допанта, М			
	Исходный	0.05	0.10	0.15
NiFe_2O_4	$a=8.3482 \text{ \AA}$, $V=581.80 \text{ \AA}^3$	$a=8.3613 \text{ \AA}$, $V=584.54 \text{ \AA}^3$	$a=8.3547 \text{ \AA}$, $V=583.17 \text{ \AA}^3$	$a=8.3564 \text{ \AA}$, $V=583.51 \text{ \AA}^3$
Fe_2O_3 – гематит	$a=5.01432 \text{ \AA}$, $c=13.7286 \text{ \AA}$, $V=298.91 \text{ \AA}^3$	$a=5.0159 \text{ \AA}$, $c=13.7016 \text{ \AA}$, $V=298.55 \text{ \AA}^3$	$a=4.9824 \text{ \AA}$, $c=13.6315 \text{ \AA}$, $V=293.06 \text{ \AA}^3$	$a=4.9864 \text{ \AA}$, $c=13.7016 \text{ \AA}$, $V=295.03 \text{ \AA}^3$
FeO – вюстит	$a=4.3302 \text{ \AA}$, $V=81.20 \text{ \AA}^3$	-	-	
$\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	-	-	$a=2.8747 \text{ \AA}$, $b=9.6614 \text{ \AA}$, $c=12.4612 \text{ \AA}$, $V=346.10 \text{ \AA}^3$	$a=2.8804 \text{ \AA}$, $b=9.6729 \text{ \AA}$, $c=12.5055 \text{ \AA}$, $V=348.43 \text{ \AA}^3$

На рисунке 2 приведены результаты оценки рентгенофазового анализа исследуемых наноконкомпозитов, модифицированных Nd_2O_3 с различной концентрацией, изменение которой, согласно общей картине приведенных дифрактограмм, приводит к инициализации процессов фазовых трансформаций, связанных с вытеснением примесных фаз оксида железа – гематита и вюстита, что указывает на фазовую стабилизацию системы. При увеличении концентрации Nd_2O_3 на дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы, соответствующие орторомбической фазе FeNdO_3 (PDF-00-025-1149).

Результаты оценки изменения структурных параметров в составе наноконкомпозитов при добавлении Nd_2O_3 с различной концентрацией, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о том, что увеличение концентрации допанта приводит к усилению эффекта катионного замещения, что в свою очередь, помимо увеличения весового вклада новой фазы FeNdO_3 в составе керамик, также приводит к росту структурных параметров основной фазы шпинели NiFe_2O_4 , изменение параметров которой обусловлено различием в ионных радиусах при катионном замещении никеля неодимом. Это приводит к локальным искажениям решётки и её расширению, что согласуется с литературными данными для редкоземельного допирования ферритов со структурой шпинели [19]. При этом следует отметить, что использование в качестве стабилизирующей добавки Nd_2O_3 с различной концентрацией позволяет полностью устранить примесные фазы оксидов железа во всём исследуемом диапазоне концентраций, что свидетельствует о высокой эффективности данного допанта с точки зрения фазовой стабилизации системы. Однако при увеличении концентрации допанта в составе происходит формирование фазы FeNdO_3 , появление которой может способствовать увеличению устойчивости наноконкомпозитов к внешним воздействиям за счет более высоких показателей устойчивости примесной фазы, а также наличия межфазных границ в составе наноконкомпозитов. Наличие границ, а также высокая химическая и термическая устойчивость фазы FeNdO_3 могут способствовать повышению структурной стабильности наноконкомпозитов и их устойчивости к внешним воздействиям, что является потенциально важным фактором для их практического применения.

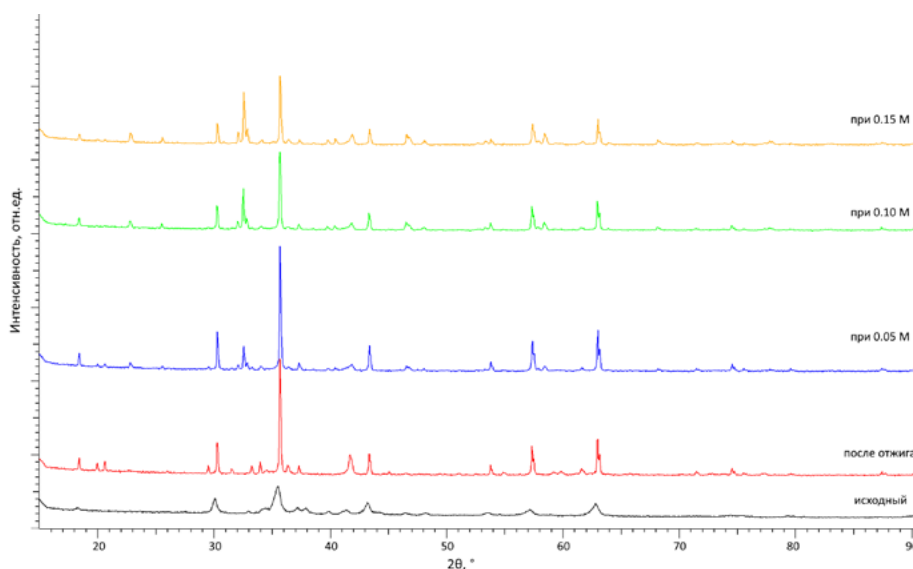


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа NiFe₂O₄ при добавлении Nd₂O₃ с концентрацией 0,05М; 0,10М; 0,15М.

Таблица 2. Результаты оценки структурных параметров NiFe₂O₄ допированного Nd₂O₃.

Фаза	Концентрация допанта, М			
	Исходный	0.05	0.10	0.15
NiFe ₂ O ₄	a=8.3482 Å, V=581.80 Å ³	a=8.3287 Å, V=577.73 Å ³	a=8.3350 Å, V=579.06 Å ³	a=8.3434 Å, V=580.80 Å ³
Fe ₂ O ₃ – гематит	a=5.01432 Å, c=13.7286 Å, V=298.91 Å ³	-	-	-
FeO – вюстит	a=4.3302 Å, V=81.20 Å ³	-	-	-
FeNdO ₃	-	a=5.5882 Å, b=7.7616 Å, c=5.4369 Å, V=235.82 Å ³	a=5.5875 Å, b=7.7738 Å, c=5.4552 Å, V=236.95 Å ³	a=5.5732 Å, b=7.7433 Å, c=5.4412 Å, V=234.81 Å ³

На рисунке 3 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых нанокompозитов, синтезированных при совместном введении двух допантов MgO и Nd₂O₃ в различной концентрации. Согласно оценке фазовых изменений происходит вытеснение включений в виде оксидных фаз – гематита и вюстита с увеличением фаз допанта, однако формируются фазы FeNdO₃ и Mg₂Fe₂O₅, при сохранении шпинельной структуры NiFe₂O₄ как основной фазы, что подтверждается набором интенсивных рефлексов и результатами уточнения структурных параметров (табл. 3). Оценка структурных параметров, приведенная в таблице 3, свидетельствует о двух эффектах, протекающих в нанокompозитах при изменении концентрации допантов в составе. Первый эффект связан с процессами катионного замещения, приводящего к росту параметров основной фазы NiFe₂O₄, обусловленному различиями в ионных радиусах Mg²⁺, Nd³⁺, Ni²⁺ и Fe³⁺. Второй эффект связан со структурным упорядочением вторичных фаз, образующихся в процессе синтеза при изменении концентрации допантов. С ростом количества допанта степень их упорядоченности возрастает, что проявляется в изменении интенсивности, ширины и положения рефлексов на дифрактограммах. Эти примесные фазы могут оказывать вторичное влияние на общую структуру композита, воздействуя на напряжённое

состояние шпинельной матрицы и способствуя перераспределению дефектов.

Таким образом, комбинированное допирование MgO и Nd₂O₃ обеспечивает не только фазовую стабилизацию нанокompозитов, но и формирование более структурно устойчивой многокомпонентной системы. Полученные данные свидетельствуют о стабильности шпинельной матрицы при комбинированном допировании и отсутствии её деградации во всём исследуемом диапазоне концентраций. Данные результаты могут быть использованы в качестве основы для дальнейшей оптимизации функциональных свойств материала и расширения областей его практического применения.

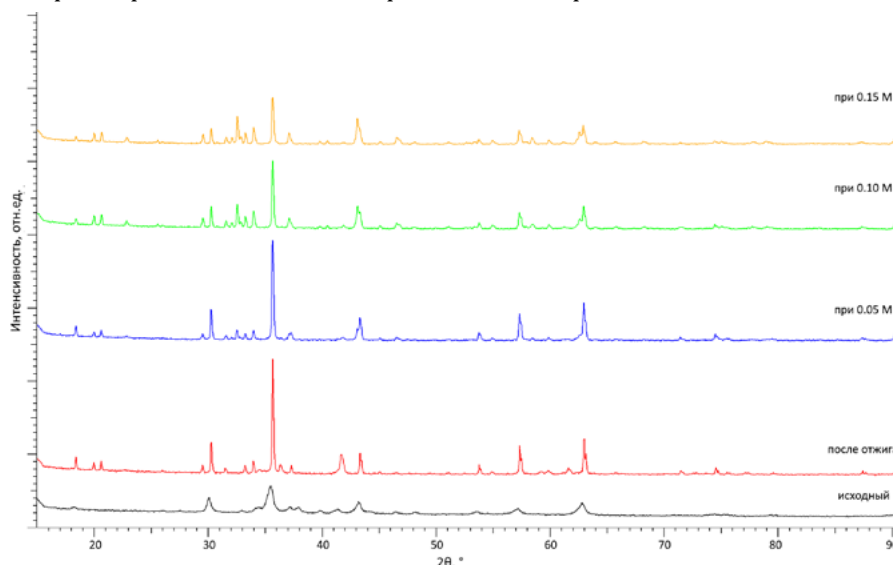


Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа NiFe₂O₄ при добавлении MgO и Nd₂O₃ с концентрацией 0,05М; 0,10М; 0,15М.

Таблица 3. Результаты оценки структурных параметров NiFe₂O₄ допированного MgO и Nd₂O₃.

Фаза	Концентрация допанта, М			
	Исходный	0.05	0.10	0.15
NiFe ₂ O ₄	a=8.3482 Å, V=581.80 Å ³	a=8.3463 Å, V=581.41 Å ³	a=8.3396 Å, V=580.02 Å ³	a=8.3429 Å, V=580.71 Å ³
Fe ₂ O ₃ – гематит	a=5.01432 Å, c=13.7286 Å, V=298.91 Å ³	-	-	-
FeO – вюстит	a=4.3302 Å, V=81.20 Å ³	-	-	-
FeNdO ₃	-	a=5.5961 Å, b=7.7691 Å, c=5.4444 Å, V=236.71 Å ³	a=5.6006 Å, b=7.7829 Å, c=5.4198 Å, V=235.64 Å ³	a=5.5993 Å, b=7.7492 Å, c=5.4402 Å, V=236.05 Å ³
Mg ₂ Fe ₂ O ₅	-	a=2.8685 Å, b=9.7394 Å, c=12.5375 Å, V=350.27 Å ³	a=2.8702 Å, b=9.7069 Å, c=12.5558 Å, V=349.82 Å ³	a=2.8641 Å, b=9.6746 Å, c=12.5588 Å, V=347.98 Å ³

Заключение

В работе исследовано влияние допирования MgO и Nd₂O₃ на фазовый состав и структурные характеристики никелевого феррита NiFe₂O₄, синтезированного методом золь-гель самовозгорания с последующим отжигом при 1000 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что введение допантов оказывает существенное влияние на катионное распределение и структурное упорядочение основной шпинельной фазы.

Показано, что термическая обработка обеспечивает формирование основной шпинельной фазы NiFe₂O₄, однако не приводит к полному устранению примесных оксидных фаз железа. Допирование MgO снижает содержание примесных фаз Fe₂O₃ и FeO, а при концентрациях 0,10–0,15 М формируется новая орторомбическая фаза Mg₂Fe₂O₅ с повышенным структурным упорядочением. Введение Nd₂O₃ обеспечивает устранение примесей и инициирует формирование фазы FeNdO₃, повышающей термическую и химическую стабильность материала. Совместное допирование MgO и Nd₂O₃ приводит к изменению параметров основной шпинельной фазы NiFe₂O₄, которое сопровождается незначительным уменьшением параметра элементарной ячейки с 8.3482 Å до 8.3429 Å за счёт катионного замещения и удаления примесных фаз, что положительно сказывается на структурной стабильности материала.

Полученные результаты подтверждают возможность целенаправленного управления фазовым составом и структурной стабильностью никелевого феррита путём подбора типа и концентрации допантов, которые делают данные материалы перспективными для применения в процессах катализа и адсорбционной очистки водных сред.

Благодарность

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. BR28713281).

Отработка режимов получения ферритовых порошков была выполнена в рамках проекта ИРН AP26103519 «Разработка технологии изготовления композитных радиопоглотителей с Mn-Zn, Mg-Zn ферритами на основе термопластов с различными термическими и механическими характеристиками».

Вклад авторов

Загребова А.С. - синтез образцов, проведение структурно-фазового анализа, обработка и анализ экспериментальных данных, интерпретация полученных результатов, подготовка первоначального варианта рукописи, редактирование и подача статьи в журнал.

Здоровец М.В. - разработка научной концепции исследования, научное руководство, участие в структурно-фазовом анализе и интерпретации полученных результатов, проверка достоверности результатов исследования, критический пересмотр рукописи с точки зрения научного содержания и структуры, согласование и утверждение окончательной версии статьи для публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Список литературы

1. S. J. Salih and W. M. Mahmood, *Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application*, Heliyon 9(6), e16941 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
2. B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Hoboken, 2011).
3. J. M. Gonçalves et al., *Sensing performances of spinel ferrites MFe₂O₄ (M = Mg, Ni, Co, Mn, Cu and Zn) based electrochemical sensors: A review*, Analytica Chimica Acta 1233, 340362 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340362>.

4. Rabbani A. et al. *Development of bactericidal spinel ferrite nanoparticles with effective biocompatibility for potential wound healing applications*, RSC advances 11 (3), c. 1773-1782 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0RA08417D>
5. S. Askin et al., *Nickel ferrite nanoparticles potentiate the anticancer effects of doxorubicin in human lung A549 cancer cells*, Journal of Applied Toxicology (2025). <https://doi.org/10.1002/jat.4955>
6. V. D. Patil et al., *Spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) materials synthesized via spray-pyrolysis for electrochemical supercapacitor application*, Discover Electrochemistry 1(1), 2 (2024). <https://doi.org/10.1007/s44108-023-00044-6>
7. H. P. Mota et al., *High-performance NiFe₂O₄ spinel catalysts: Recyclability and efficiency in multicomponent reactions*, Journal of Organometallic Chemistry 1025, 123478 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2024.123478>
8. Z. Abdi, P. A. Masouleh, and A. M. Khachatourian, *Fabrication of NiFe₂O₄@PEI and NiFe₂O₄@PPy nanospheres for adsorptive and photocatalytic removal of organic dyes*, Inorganic Chemistry Communications 153, 110833 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110833>
9. W. A. Khoso et al., *Synthesis, characterization and heavy metal removal efficiency of nickel ferrite nanoparticles*, Scientific Reports 11(1), 3790 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83321-9>
10. A. R. B. Bayantong et al., *Adsorptive removal of dye in wastewater by metal ferrite-enabled graphene oxide nanocomposites*, Chemosphere 274, 129518 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129518>
11. A. A. Alshehri, L. M. Alharbi, and M. A. Malik, *Chitosan-templated synthesis of Fe₂O₃, NiO, and NiFe₂O₄ nanoparticles for efficient methylene blue dye removal*, Polymers 17(20), 2750 (2025). <https://doi.org/10.3390/polym17202750>
12. M. B. Taj et al., *Bioconjugate synthesis, phytochemical analysis, and optical activity of NiFe₂O₄ nanoparticles for the removal of ciprofloxacin and Congo red from water*, Scientific Reports 11(1), 5439 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84914-0>
13. P. Jain, S. Shankar, and O. P. Thakur, *Investigation of Mg²⁺ ion substitution on the structural, electric, and magnetic properties of soft spinel ferrites (NiFe₂O₄) for high-frequency applications*, Journal of Electronic Materials 53(9), 5032–5048 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11664-024-11105-7>
14. K. Murugaiah and B. Muthu, *Enhanced magnetic performances of spinel Mg–Ni ferrite nanoparticles*, Structure 9, 10 (2020). <https://doi.org/10.26637/MJM0S20/1272>
15. L. Guo and J. Guo, *Study on the catalytic reduction performance of Mg-doped NiFe₂O₄ ferrite for CO₂ by adopting the co-precipitation method*, Catalysts 16(1), 32 (2025). <https://doi.org/10.3390/catal16010032>
16. T. J. Shinde, A. B. Gadkari, and P. N. Vasambekar, *Influence of Nd³⁺ substitution on structural, electrical and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrites*, Journal of Alloys and Compounds 513, 80–85 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.063>
17. F. S. Yen et al., *Crystallite size variations of nanosized Fe₂O₃ powders during γ -to- α phase transformation*, Nano Letters 2(3), 245–252 (2002). <https://doi.org/10.1021/nl015680j>
18. S. Sakurai et al., *First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ phase)*, Journal of the American Chemical Society 131(51), 18299–18303 (2009). <https://doi.org/10.1021/ja906552b>
19. J. Li et al., *Effect of rare earth Nd³⁺ doping contents on physical, structural, and magnetic properties of Co–Ni spinel ferrite nanoparticles*, Journal of Rare Earths 41(11), 1746–1753 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.03.014>

А.С. Загребова^{1,2*}, М.В. Здоровец¹

¹Инженерлік бейіндегі зертхана,

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Қатты дене физикасы зертханасы, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің

Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

(E-mail: *azagrebova@gmail.com, mzdorovets@gmail.com)

MgO және Nd₂O₃ допингінің никель ферритінің NiFe₂O₄ құрылымдық сипаттамаларына әсері

Аңдатпа. Осы жұмыста золь–гельдік өздігінен жану әдісімен синтезделген шпинель құрылымды NiFe₂O₄ никель ферритінің құрылымдық сипаттамаларына MgO және Nd₂O₃ қоспаларымен допирлеудің әсері зерттелді. Синтезделген үлгілер 1000 °C температурада термиялық өңдеуден өткізілді, одан кейін олардың фазалық құрамы мен кристалдық тор параметрлері рентгенфазалық талдау әдісімен анықталды.

MgO қоспасының 0,05–0,15 М концентрациялар аралығында енгізілуі Fe₂O₃ және FeO қоспалық фазаларының мөлшерінің төмендеуіне әкелетіні, ал 0,10–0,15 М концентрацияларында құрылымдық реттелуі жоғары жаңа орторомбиялық Mg₂Fe₂O₅ фазасының түзілуімен қатар жүретіні көрсетілді. Nd₂O₃-пен допирлеу темірдің қоспалық оксидтік фазаларының толық басылуын қамтамасыз етеді және шпинель матрицасының термиялық әрі химиялық тұрақтылығын арттыруға ықпал ететін FeNdO₃ фазасының түзілуіне ықпал етеді. MgO және Nd₂O₃ қоспаларын бірлесіп енгізу катиондық орынбасу процестері мен ақаулардың қайта таралуына байланысты NiFe₂O₄ негізгі фазасының элементар ұяшық параметрлерінің өзгеруіне, сондай-ақ нанокөмірлер құрамындағы қоспалық фазалардың құрылымдық реттелуіне алып келетіні анықталды.

Алынған нәтижелер шпинель құрылымды никель ферритінің фазалық құрамын және құрылымдық тұрақтылығын мақсатты түрде басқару мүмкіндігін растайды, бұл олардың функционалдық қасиеттерін оңтайландыруға және су орталарын адсорбциялық тазалау процестерінде қолдануға алғышарттар жасайды.

Түйін сөздер: никель ферриті, шпинель, золь–гель әдісі, допирлеу, магний және неодим оксидтері, рентгенфазалық талдау, құрылымдық тұрақтылық.

A.S. Zagrebova^{1,2}, M.V. Zdorovets¹

¹*Engineering Profile Laboratory, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

²*Laboratory of Solid State Physics, Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan*

(E-mail: *azagrebova@gmail.com, mzdorovets@gmail.com)

Effect of MgO and Nd₂O₃ doping on the structural characteristics of nickel ferrite NiFe₂O₄

Abstract. In this work, the effect of MgO and Nd₂O₃ doping on the structural characteristics of spinel-structured nickel ferrite NiFe₂O₄ synthesized by the sol–gel auto-combustion method was investigated. The synthesized samples were subjected to thermal treatment at 1000 °C, after which their phase composition and crystal lattice parameters were examined using X-ray diffraction analysis.

It was shown that the introduction of MgO in the concentration range of 0.05–0.15 M leads to a decrease in the content of impurity phases Fe₂O₃ and FeO and, at concentrations of 0.10–0.15 M, is accompanied by the formation of a new orthorhombic Mg₂Fe₂O₅ phase characterized by enhanced structural ordering. Doping with Nd₂O₃ ensures complete suppression of impurity iron oxide phases and initiates the formation of the FeNdO₃ phase, which contributes to increased thermal and chemical stability of the spinel matrix. It was established that the combined introduction of MgO and Nd₂O₃ results in changes in the unit cell parameters of the main NiFe₂O₄ phase due to cation substitution processes and defect redistribution, as well as structural ordering of impurity phases within the nanocomposites.

The obtained results confirm the possibility of targeted control over the phase composition and structural stability of spinel-structured nickel ferrite, creating prerequisites for optimizing its functional properties and application in adsorption-based water purification processes.

Keywords: nickel ferrite, spinel, sol–gel method, doping, magnesium and neodymium oxides, X-ray diffraction analysis, structural stability.

Сведения об авторах:

А.С. Загребова - автор для корреспонденции, инженер Лаборатории физики твердого тела, Астанинский филиал Института ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, Алматы, Казахстан.

М.В. Здоровец - к.ф.-м.н., профессор, СНС Лаборатории инженерного профиля, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

А.С. Загребова - хат-хабар авторы, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институтының Астана филиалы Қатты дене физикасы зертханасының инженері, Алматы, Қазақстан.

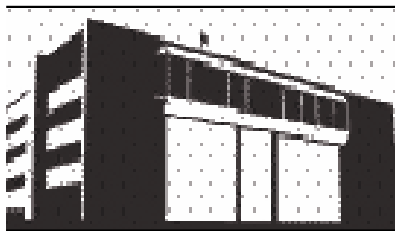
М.В. Здоровец - ф.-м. ғ. к. профессор, Инженерлік бейіндегі зертхананың аға ғылыми қызметкері, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

A.S. Zagrebova - the corresponding author, Engineer, Laboratory of Solid State Physics, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan.

M.V. Zdorovets - Engineering Profile Laboratory, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Humidity sensing properties of carbon nanowall films synthesized by CCP-PECVD

B.N. Dembergenov¹ , B.A. Kyrykbay^{1,2} , R.Ye. Zhumadilov^{*1,2,3} ,
Ye. Yerlanuly^{1,3} , M.T. Gabdullin^{1,3} 

¹Institute of Applied Sciences and Information Technologies, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: bak4n777@gmail.com, baglankyrykbaj44@gmail.com, *rakhymzhan@physics.kz, yerlanuly@physics.kz, gabdullin@physics.kz

Abstract. Carbon nanowall (CNW) films were synthesized by capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition and evaluated as active layers for resistive humidity sensing. SEM observations confirmed the formation of vertically oriented CNW sheets, while Raman analysis showed typical defect-related and graphitic carbon bands, confirming the formation of a petal-like carbon nanowall network. Humidity-sensing performance was studied over a relative humidity range of 10–100% at 27, 50, and 75 °C. The fabricated sensors exhibited repeatable electrical responses over short cycling tests and a clear temperature dependence. At 27 °C, the sensor showed the highest sensitivity, reaching 2.27% at 100% RH, with response and recovery times of 87 and 97 s, respectively. Increasing the operating temperature reduced the sensitivity to 0.49% at 50 °C and 0.22% at 75 °C, which can be attributed to enhanced desorption of water molecules from the CNW surface. Good short-term repeatability was observed at 27 and 50 °C over five consecutive humidity cycles, whereas a gradual signal drift appeared at 75 °C. The sensor response was approximately linear over the investigated RH range at 27 °C, while increasing nonlinearity at higher humidity levels was observed at elevated temperatures. These findings indicate that transferred CNW films can be considered as simple and inexpensive platforms for humidity monitoring.

Keywords: carbon nanowalls, humidity sensors, CCP-PECVD, relative humidity, resistive sensing.

Received 12.06.2026. Revised 20.08.2026. Accepted 24.08.2026. Available online 30.09.2026.

*the corresponding author

Introduction

Accurate control of relative humidity is important for environmental monitoring, food storage, agricultural production, and industrial processes [1]. Humidity sensors operate by converting the interaction between water vapor and a sensitive material into an electrical or optical signal [2]. In resistive devices, this interaction usually changes the charge transport properties of the sensing layer. Conventional humidity sensors are commonly fabricated using polymeric, oxide-based, or porous materials. Their response is usually governed by water adsorption, which changes resistance, capacitance, or other electrical parameters [3,4]. For practical use, a humidity sensor should combine sufficient sensitivity with stable operation, reproducible response, and acceptable response/recovery times. To meet these performance requirements, sensors based on various nanomaterials have been proposed for use as highly efficient humidity sensors [5]. Among these, sensors based on nanotubes and related carbon composites have attracted attention due to their low cost, high sensitivity over a wide range of relative humidity (RH), and fast response or recovery times [6]. For decades, carbon nanomaterials have been investigated as ideal candidates for humidity sensors. Graphene and related carbon nanomaterials are considered promising candidates for sensor fabrication because of their high surface area, electrical conductivity, and adsorption-sensitive surface properties [7].

Carbon nanowalls represent a three-dimensional graphene-like architecture composed of vertically standing nanosheets [8]. Such an open structure provides exposed edges and accessible surface sites, which may facilitate the adsorption of water molecules and influence the resistance of the film.

This study investigates the potential of CNW films synthesized by the CCP-PECVD method as active layers for resistive humidity sensing. The morphological and structural characteristics of the resulting CNW films were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The humidity sensitivity of the CNW-based sensor was studied over a wide range of relative humidity from 10% to 100% at various temperatures (27 °C, 50 °C, and 75 °C). A maximum sensitivity of 2.27% was achieved at 100% relative humidity and a device temperature of 27°C. The sensor showed good short-term repeatability at 27 and 50 °C over five consecutive humidity cycles, whereas a gradual drift in the response was observed at 75 °C.

Experimental section

1. CNW synthesis

CNWs were grown using a CCP-PECVD system. Copper foil with a size of $2 \times 2 \text{ cm}^2$ was used as the growth substrate. Before deposition, the Cu substrates were ultrasonically cleaned for 10 min in each solvent, including deionized water, acetone, and ethanol, and then dried in air. After cleaning, the substrates were placed on the lower grounded electrode equipped with a vacuum-flange heater containing a ceramic-coated NiCr filament (Thermic Edge Ltd., United Kingdom). The electrode assembly was mounted inside a cylindrical vacuum chamber with a water-cooling system, which ensured stable operation and chamber sealing at elevated temperatures. The upper electrode, acting as the powered electrode, was connected to a 13.56 MHz radio-frequency (RF) power supply through an automatic matching unit (CESAR 1310, China) [9]. The synthesis process consisted of several stages. First, CNW nucleation was performed at a plasma power of 30 W for 10 min under an Ar flow of 25 sccm. Then, the treatment was continued in an Ar/H₂ atmosphere with flow rates of 8 and 20 sccm, respectively. The main CNW growth step was conducted at 35 W for 90 min using an Ar/CH₄ gas mixture with flow rates of 15 and 12 sccm, respectively, together with an additional H₂ flow of 5 sccm. After the growth stage, the heater was turned off, and the chamber was allowed to cool naturally under a constant Ar flow of 10 sccm. This cooling step was used to minimize thermal stress, prevent oxidation, and preserve the morphology of the synthesized CNW films.

2. Humidity sensor fabrication

The humidity sensor was fabricated using a lift-off and transfer approach, as illustrated in Figure 1. CNW films synthesized on copper foil were immersed in an aqueous ferric chloride (FeCl₃) solution prepared by dissolving 8.3 g of anhydrous FeCl₃ in 50 mL of deionized water, corresponding to an FeCl₃ concentration of approximately 1.02 M, in order to selectively etch the copper substrate. After complete dissolution of the copper foil, the remaining CNW film was thoroughly rinsed with deionized water to remove residual FeCl₃. The freestanding CNW film was then transferred onto a clean quartz substrate. Finally, silver paste was applied to the edges of the film to ensure reliable electrical contact and to reduce contact resistance during electrical measurements.

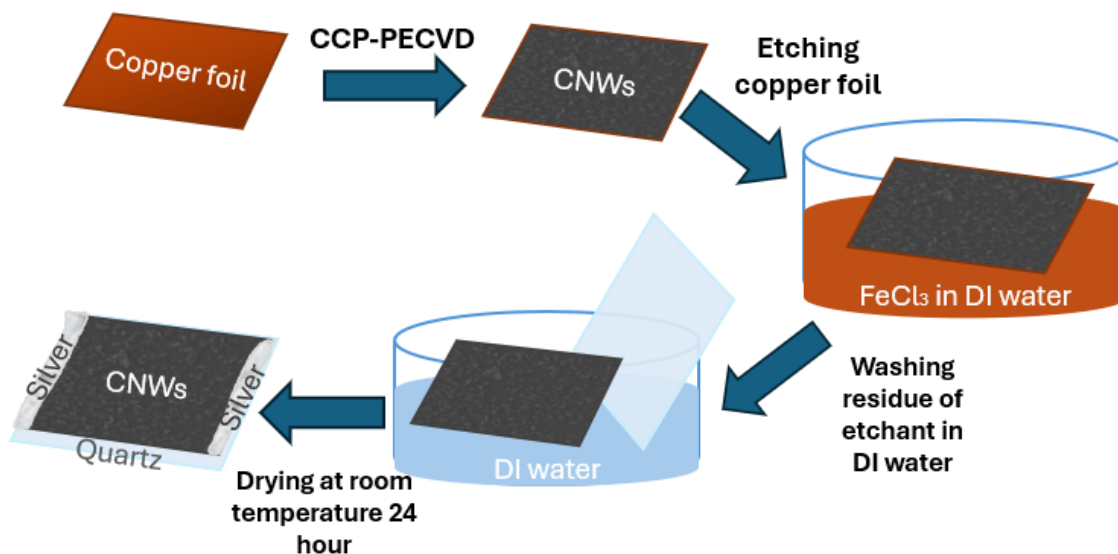


Figure 1. Schematic illustration of the fabrication process of the CNW-based humidity sensor.

3. Humidity-sensing measurements

Humidity measurements were performed in a closed test chamber equipped with temperature and humidity control. The CNW/quartz sensor was connected to the Nextron-based electrical measurement system, and the current signal was recorded at a constant bias of 0.5 V using a Keithley 2401 source meter. The operating temperature was regulated by the MPS controller, while the relative humidity was adjusted using the HCS-2M humidity control system. The sensing performance of the fabricated device was evaluated at RH values ranging from 10% to 100% and at operating temperatures from room temperature (27 °C) to 75 °C. The selected temperature range provides a systematic assessment of the sensor response under near-ambient and elevated-temperature conditions and facilitates evaluation of the role of thermally enhanced desorption in determining the overall sensing performance. To evaluate device-to-device reproducibility, four independently fabricated CNW-based humidity sensors were tested under identical experimental conditions. The reported sensitivity and resistance values represent the mean values obtained from four devices ($n = 4$), and the error bars indicate the corresponding standard deviation.

4. Material characterization

The surface morphology of the transferred CNW films was examined by scanning electron microscopy (SEM, Quanta 200i 3D (FEI Company, USA)). Raman spectroscopy (NT-MDT Solver Spectrum) was used to evaluate the graphitic structure and defect-related features of the CNW films. The Raman spectra were recorded at a laser excitation wavelength of 473 nm.

Results and discussion

Morphological and structural characterization

Figure 2(a) shows SEM images of the CNW films transferred onto quartz substrates. The SEM image shows that the transferred film consists of densely distributed vertical carbon nanosheets. This confirms the preservation of the CNW morphology after the wet-transfer process [10]. Such a morphology provides a large accessible surface area and numerous exposed edge sites, both of which are beneficial for adsorption-based sensing applications.

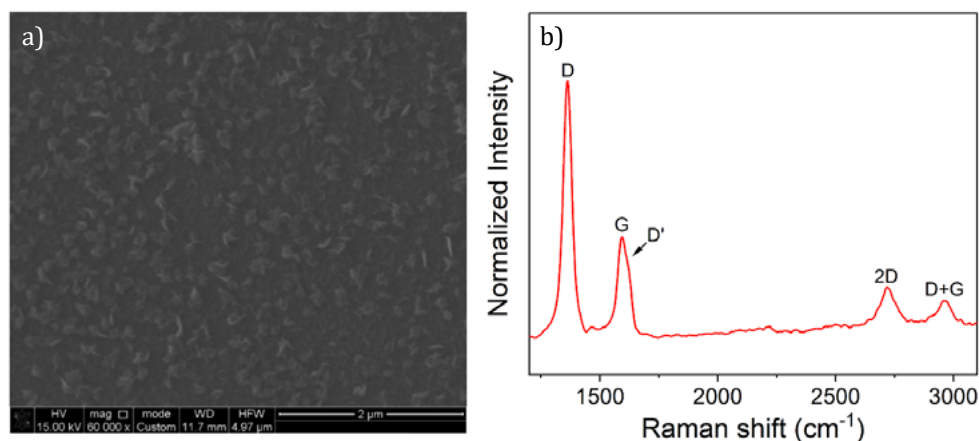


Figure 2. SEM image of the CNW film (a). Raman spectra of the CNW film (b).

The Raman spectrum of the CNW film is presented in Figure 2(b). The Raman spectrum contains the typical carbon-related D, G, D', 2D, and D+G bands. The presence of an intense D band indicates a considerable amount of disorder and edge defects, while the G band confirms the graphitic sp^2 carbon framework [11]. The 2D and D+G features further support the formation of graphene-like carbon sheets in the CNW film [12]. Overall, the Raman results confirm the formation of a graphitic nanocarbon structure with a noticeable level of structural disorder, which may enhance interaction with water molecules during humidity sensing.

The current-voltage (I-V) characteristics of the CNW-based humidity sensor are shown in Figure 3. Within the voltage range under study (± 0.5 V), the current-voltage relationship is linear, indicating the formation of ohmic contacts between the silver conductive paste and the CNW film [13]. Analysis of the I-V curve shows that the on-resistance of the CNW-based humidity sensor is approximately 2.2 k Ω .

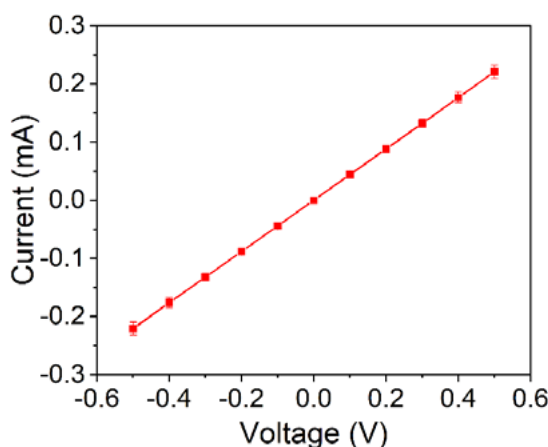


Figure 3. I-V characteristic of the CNWs humidity sensor.

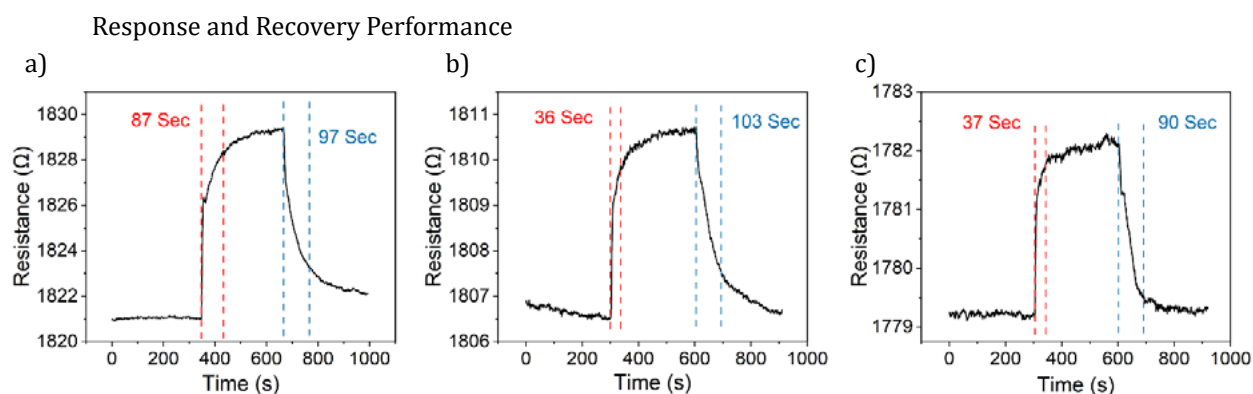


Figure 4. Dynamic response and recovery curves of the CNW-based humidity sensor at 50% RH measured at (a) 27 °C, (b) 50 °C, and (c) 75 °C.

The dynamic characteristics of the sensor were evaluated from its response and recovery behavior under alternating dry and humid air conditions. Figure 4 presents the dynamic response of the CNW sensor at room temperature, 50 °C, and 75 °C at 50% RH. In these experiments, the sensor was initially exposed to dry air for 5 min, then to humid air at 50% RH for 5 min, and finally again to dry air for 5 min.

At room temperature, the response and recovery times were 87 and 97 s, respectively. When the operating temperature was increased to 50 and 75 °C, the response time decreased to 36 and 37 s, respectively, while the recovery time was 103 and 90 s. The shorter response time at elevated temperatures may be associated with faster adsorption/desorption dynamics and faster equilibration of water molecules on the sensor surface. In contrast, the recovery process remained relatively slow, which is typical for humidity sensors and is usually associated with the time required for desorption of adsorbed water molecules [14].

Sensor Responses Repeatability

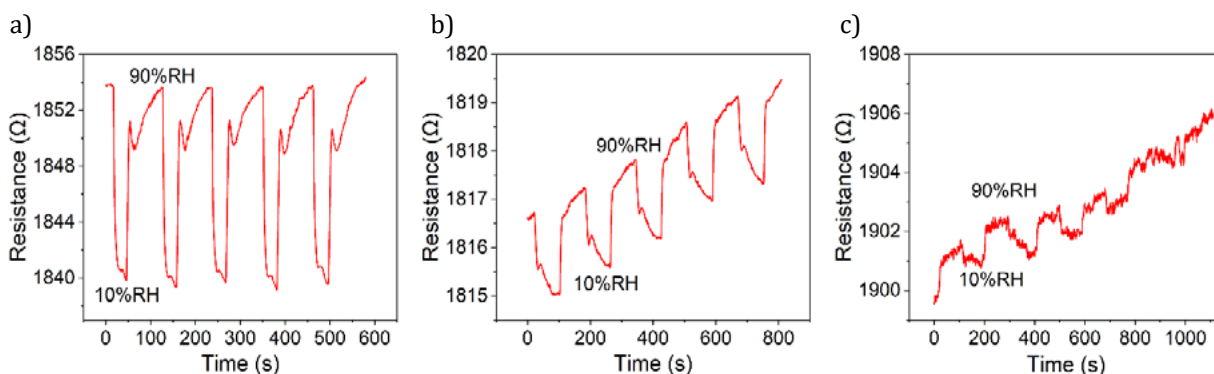


Figure 5. Repeatability of the CNW-based humidity sensor during five cycles between 10% and 90% RH at (a) 27 °C, (b) 50 °C, and (c) 75 °C.

The repeatability of the sensor response is shown in Figure 5. To verify the repeatability of the devices, the resistance responses of the CNW sensors were measured at room temperature (27 °C), as well as at 50 °C and 75 °C, over 5 cycles while exposed to 10% and 90% humidity. At room temperature, 10% humidity was applied for 30 seconds at the start, followed by 90% humidity for 80 seconds. At 50 °C, 10% humidity was applied for 80 seconds at the start, followed by 90% humidity for 80 seconds. At 75 °C, the duration of each humidity level was 100 seconds, which was necessary to achieve signal stabilization. More time was required for stabilization.

The results obtained show that at 27 °C and 50 °C, the resistance response curves exhibit good repeatability and stable cycling behavior over the five measured cycles. In the 75 °C graph, a gradual decrease in resistance level

and a reduction in the severity of the cyclic response are observed. This may be due to the intensification of water desorption processes [15].

Figure 6 shows the relationship between sensitivity and relative humidity (10–100%) at three different temperatures (RT, 50 °C, and 75 °C). As can be seen from the graphs, the sensor's sensitivity increases as relative humidity rises. At room temperature, the sensor sensitivity shows an approximately linear dependence on relative humidity over the investigated range. At 50 °C, the response remains close to linear up to about 90% RH, whereas at 75 °C, noticeable deviation from linearity appears above approximately 60% RH, indicating a stronger contribution of thermally activated desorption at elevated temperature. At elevated temperatures, the enhanced competition between adsorption and desorption becomes more pronounced, which may limit the accumulation of adsorbed water molecules on the CNW surface at high relative humidity and consequently result in a deviation from the linear sensitivity response[16].

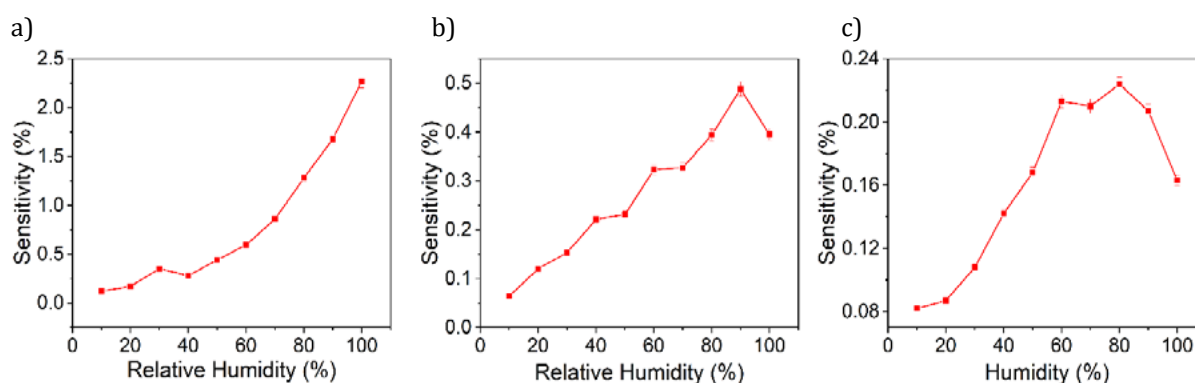


Figure 6. Sensitivity of the CNW-based humidity sensor as a function of relative humidity at (a) 27 °C, (b) 50 °C, and (c) 75 °C.

The sensitivity (S) of the fabricated humidity sensors was calculated as the relative change in sensor resistance when transitioning from dry air (R_0) to humid air (R_{RH}) using the equation (1) [17]:

$$(1)$$

The maximum sensitivity (2.27%) is achieved at room temperature, indicating that the adsorption mechanism plays a dominant role in the moisture detection process [18]. When the temperature is raised to 50°C, the sensitivity decreases to 0.49%, and at 75°C, to 0.22%. This decrease in sensitivity at elevated temperatures may be associated with an intensification of water molecule desorption processes.

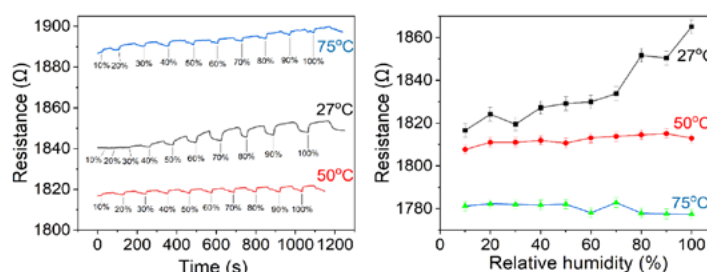


Figure 7. Dynamic resistance response of the CNW-based humidity sensor at relative humidity levels from 10% to 100% RH at different operating temperatures (a). Dependence of sensor resistance on relative humidity at different operating temperatures (b).

Figure 7(a) presents the resistance behavior of the CNW-based sensor under different relative humidity levels and operating temperatures. During the measurements, the sensor was exposed to each relative humidity level for 80 seconds at a fixed temperature. After each humidity exposure step, the test chamber was purged with dry air for 50 seconds to restore the baseline signal. At room temperature, only slight changes in resistance were observed when the relative humidity was increased up to 30%. A more distinguishable response appeared when the relative humidity reached 40%. With further increase in relative humidity, the resistance variation became more pronounced. This trend can be explained by the increased adsorption of water molecules on the CNW surface at higher humidity levels. As more water molecules interact with the sensing layer, the charge transport through the CNW network is affected more strongly, resulting in an improved sensor response.

Figure 7(b) presents the variation of sensor resistance with relative humidity at different operating temperatures. The solid curves correspond to the humidification stage, during which water molecules are adsorbed on the CNW surface. At room temperature and 50 °C, the sensor resistance changes almost linearly as the relative humidity increases. This indicates that, under these conditions, water adsorption on the CNW surface produces a relatively uniform change in charge transport through the sensing layer. However, at 75 °C, the resistance–humidity dependence deviates from linear behavior, especially at higher RH values. This nonlinearity can be attributed to enhanced thermal desorption of water molecules and a shorter residence time of adsorbed species on the CNW surface. As a result, thermally activated desorption increasingly competes with adsorption, limiting the surface coverage of water molecules and producing a weaker and nonlinear resistance response.

Table 1. Comparison of humidity-sensing performance of carbon-based sensors reported in the literature.

Materials	Operating temperature	Measurement range	Sensitivity	Response time (s)	Recovery time (s)	References
CNT@CPM	RT	30–100% RH	56.7–111.1%	10–40	10–40	[19]
PVA/graphene	60°C 30°C	10–80% RH	66.4% 38.2%	11 22	35 50	[20]
rGO/PU	RT	10–70% RH	9%	3.5	7	[21]
SDC	RT	0–90% RH	50%	0.14	1.7	[22]
GQDs prepared from waste	25°C	40–90% RH	N/A	15	55	[23]
CNWs	RT	10–100% RH	2.27%	87	97	This work

The performance characteristics of the CNW-based humidity sensor were compared with data obtained by other researchers, as shown in Table 1. Compared with other carbon-based humidity sensors reported in the literature, the CNW-based sensor developed in this work demonstrates a measurable humidity response, although its sensitivity and response/recovery characteristics remain lower than those of several optimized carbon-based humidity sensors. It should also be noted that humidity-sensing studies based specifically on carbon nanowall films are still very limited. Therefore, the present work provides additional experimental data and contributes to a better understanding of the potential of CNWs as active materials for humidity sensor applications.

Conclusion

A resistive humidity sensor based on transferred CNW films was fabricated and evaluated under different RH and temperature conditions. The CNW film exhibited a petal-like morphology and Raman features consistent with graphitic nanocarbon containing structural disorder. The fabricated sensor showed humidity-dependent electrical response over the range of 10–100% RH. The highest sensitivity of 2.27% was obtained at 27 °C, whereas the sensitivity decreased to 0.49% and 0.22% at 50 °C and 75 °C, respectively, which is consistent with an increasing contribution of water desorption at elevated temperatures. The response time was 87 s at 27 °C and decreased to

36–37 s at higher temperatures, while the recovery time ranged from 90 to 103 s. Good short-term repeatability was observed at 27 and 50 °C, whereas gradual drift became apparent at 75 °C during the five-cycle test. At 27 °C, the response was close to linear over the studied RH range, while at higher temperatures, increasing nonlinearity was observed at high RH. The obtained results show that CNW films can be used as simple conductive layers for humidity detection, although further optimization is required to improve sensitivity and long-term stability.

Acknowledgements. The authors gratefully acknowledge financial support from the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under Scientific Research Grant No. BR28712419.

Author Contributions

B.N. Dembergenov - Investigation, Visualization, Writing - original draft.

B.A. Kyrykbay - Investigation, Visualization, Writing - original draft.

R.Ye. Zhumadilov - Investigation, Formal analysis, Methodology, Visualization, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Yerassyl Yerlanuly - Investigation, Formal analysis, Methodology, Visualization, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Maratbek T. Gabdullin - Project administration, Resources, Methodology, Funding acquisition.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest related to the publication of this article.

References

1. J.M. Tulliani, B. Inserra, D. Ziegler, *Carbon-based materials for humidity sensing: A short review*, *Micromachines* 10(4), p.232 (2019). <https://doi.org/10.3390/mi10040232>
2. A. Sett, K. Biswas, S. Majumder, A. Datta, T. Kanti Bhattacharyya, *Graphene and Its Nanocomposites Based Humidity Sensors: Recent Trends and Challenges*, *Humidity Sensors - Types and Applications*, (2023). <https://doi.org/10.5772/intechopen.98185>
3. J. Chu, X. Peng, P. Feng, Y. Sheng, J. Zhang, *Study of humidity sensors based on nanostructured carbon films produced by physical vapor deposition*, *Sens Actuators B Chem* 178, p.508-513 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.104>
4. A. Abdirakhmanov, M. Dauylbayeva, B. Kyrykbay, A. Baikaliyev, S. Orazbayev, A. Utegenov, M. Gabdullin, T. Ramazanov, D. Batryshev, *The formation of chondrule-like particles in RF discharge plasma*, *Physical Sciences and Technology* 10(3-4), p.68-72 (2023). <https://doi.org/10.26577/phst.2023.v10.i2.08>
5. Y. Lee, J. Yoon, Y. Kim, D. Kim, D. Kim, S.J. Choi, *Humidity Effects According to the Type of Carbon Nanotubes*, *IEEE Access* 9, p.6810-6816 (2021). <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3048173>
6. B. B. Cunha, M. W. C. C. Greenshields, M. A. Mamo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen, *A Surfactant Dispersed N-Doped Carbon Sphere-Poly(Vinyl Alcohol) Composite as Relative Humidity Sensor*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26(6), p.4198-4201 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2966-7>
7. M. S. Mauter, M. Elimelech, *Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials*, *Environmental Science and Technology* 42(16), p.5843-5859 (2008). <https://doi.org/10.1021/es8006904>
8. M. Hiramatsu, M. Hori, *Carbon Nanowalls: Synthesis and Emerging Applications*, Springer Vienna 1, p.161 (2010). <https://doi.org/10.1007/978-3-211-99718-5>
9. B. Y. Zhumadilov, R. Y. Zhumadilov, R. R. Nemkayeva, A. A. Markhabayeva, F. Bozheyev, T. S. Ramazanov, Y. Yerlanuly, M. T. Gabdullin, *Influence of Substrate Type and Synthesis Time on Morphological and Structural Properties of Carbon Nanowalls*, *Advanced Physics Research* 4(12), p. e00156 (2025). <https://doi.org/10.1002/apxr.202500156>
10. Y. Yerlanuly, R. Zhumadilov, R. Nemkayeva, B. Uzakbaiuly, A. R. Beisenbayev, Z. Bakenov, T. Ramazanov, M. Gabdullin, A. Ng, V. V. Brus, A. N. Jumabekov, *Physical Properties of Carbon Nanowalls Synthesized by the ICP-PECVD Method vs. the Growth Time*, *Sci. Rep.* 11(1), p.19287 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97997-8>

11. Y. Yerlanuly, D. Christy, N. Van Nong, H. Kondo, B. Alpysbayeva, R. Nemkayeva, M. Kadyr, T. Ramazanov, M. Gabdullin, D. Batryshev, M. Hori, *Synthesis of Carbon Nanowalls on the Surface of Nanoporous Alumina Membranes by RI-PECVD Method*, Appl. Surf. Sci. 523, p.146533 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146533>
12. A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene*, Nature Nanotechnology 8, p.235-246 (2013). <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
13. R. Y. Zhumadilov, Y. Yerlanuly, H. P. Parkhomenko, B. Soltabayev, S. A. Orazbayev, Z. Bakenov, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, A. N. Jumabekov, *Carbon Nanowall-Based Gas Sensors for Carbon Dioxide Gas Detection*, Nanotechnology 35(16), p.165501 (2024). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad1a7e>
14. C. L. Cao, C. G. Hu, L. Fang, S. X. Wang, Y. S. Tian, C. Y. Pan, *Humidity Sensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotube Thin Films*, J. Nanomater 2011(1), p.707303 (2011). <https://doi.org/10.1155/2011/707303>
15. Z. G. Zhao, X. W. Liu, W. P. Chen, T. Li, *Carbon Nanotubes Humidity Sensor Based on High Testing Frequencies*, Sens. Actuators A Phys. 168(1), p.10-13 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.03.029>
16. S. Lee, B. Choi, J. Kim, S. Woo, Y. Kim, S. Kwon, J. Yoo, Y. Seo, *Sorption/Desorption Hysteresis of Thin-Film Humidity Sensors Based on Graphene Oxide and Its Derivative*, Sens. Actuators B Chem. 237, p.575-580 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.113>
17. R. Liang, A. Luo, Z. Zhang, Z. Li, C. Han, W. Wu, *Research Progress of Graphene-Based Flexible Humidity Sensor*, Sensors (Switzerland) 20(19), p.5601 (2020). <https://doi.org/10.3390/s20195601>
18. A. D. Smith, K. Elgammal, F. Niklaus, A. Delin, A. C. Fischer, S. Vaziri, F. Forsberg, M. Rålander, H. Hugosson, L. Bergqvist, S. Schröder, S. Kataria, M. Östling, M. C. Lemme, *Resistive Graphene Humidity Sensors with Rapid and Direct Electrical Readout*, Nanoscale 7(45), p.19099-19109 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5nr06038a>
19. H. Kim, J. Kang, J. Hwang, U. Shin, *Wearable CNTs-Based Humidity Sensors With High Sensitivity And Flexibility for Real-Time Multiple Respiratory Monitoring*, Nano Converg. 9(35), (2022). <https://doi.org/10.1186/s40580-022-00326-6>
20. Z. Chen, T. Chang, K. Su, H. Lee, J. Wang, *Application of Self-Heating Graphene Reinforced Polyvinyl Alcohol Nanowires to High-Sensitivity Humidity Detection*, Sens. Actuators B Chem. 327, p.128934 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128934>
21. T. Q. Trung, L. T. Duy, S. Ramasundaram, N. E. Lee, *Transparent, Stretchable, and Rapid-Response Humidity Sensor for Body-Attachable Wearable Electronics*, Nano Res. 10(6), p.2021-2033 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1389-y>
22. S. R. Joshi, B. Kim, S.K. Kim, W. Song, K. Park, G.H. Kim, H. Shin, *Low-Cost and Fast-Response Resistive Humidity Sensor Comprising Biopolymer-Derived Carbon Thin Film and Carbon Microelectrodes*, J. Electrochem. Soc. 167(14), p.147511 (2020). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc592>
23. K. Jlassi, S. Mallick, A. Eribi, M. M. Chehimi, Z. Ahmad, F. Touati, I. Krupa, *Facile Preparation of N-S Co-Doped Graphene Quantum Dots (GQDs) from Graphite Waste for Efficient Humidity Sensing*, Sens. Actuators B Chem. 328, p.129058 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129058>

**Б.Н. Дембергенов¹, Б.А. Қырықбай^{1,2}, Р.Е. Жумадилов^{*1,2,3},
Е. Ерланұлы^{1,3}, М.Т. Габдуллин^{1,3}**

¹Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

³Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

(E-mail: bak4n777@gmail.com, baglankyrykbaj44@gmail.com,

*rakhymzhan@physics.kz, yerlanuly@physics.kz, gabdullin@physics.kz)

**ССР-PECVD әдісімен синтезделген көміртекті наноқабырға қабықшаларының
ылғалдылықты сезу қасиеттері**

Аңдатпа. Көміртекті наноқабырғалардан тұратын қабықшалар сыйымдылықты байланысқан плазмалық-химиялық бу фазасынан тұндыру әдісімен синтезделіп, резистивті ылғалдылық сенсорларының белсенді қабаты ретінде зерттелді. Сканерлеуші электрондық микроскопия нәтижелері тігінен бағытталған көміртекті наноқабырға қабаттарының түзілгенін көрсетті. Раман спектроскопиясы ақауларға байланысты және графиттік көміртекке тән жолақтарды анықтап, жапырақша тәрізді көміртекті наноқабырғалар торының қалыптасқанын растады. Ылғалдылықты сезу қасиеттері 10–100% салыстырмалы ылғалдылық аралығында, 27, 50 және 75 °C температураларда зерттелді. Дайындалған сенсорлар қысқа циклдік сынақтар кезінде қайталанатын электрлік жауап көрсетті және температураға айқын тәуелділік байқалды. 27 °C температурада сенсор ең жоғары сезімталдық көрсетті, 100% салыстырмалы ылғалдылықта ол 2,27%-ға жетті. Жауап беру және қалпына келу уақыттары сәйкесінше 87 және 97 секундты құрады. Жұмыс температурасының жоғарылауы сезімталдықтың 50 °C-та 0,49%-ға және 75 °C-та 0,22%-ға дейін төмендеуіне әкелді, бұл КНҚ бетінен су молекулаларының десорбциясының күшеюімен түсіндірілуі мүмкін. 27 және 50 °C температураларда ылғалдылықтың бес дәйекті циклі кезінде жақсы қысқа мерзімді қайталанымдылық байқалды, ал 75 °C-та сигналдың біртіндеп дрейфі байқалды. 27 °C температурада сенсор жауабы зерттелген салыстырмалы ылғалдылық диапазонында шамамен сызықтық сипатта болды, ал жоғары температураларда ылғалдылықтың жоғары мәндері аймағында бейсызықтықтың күшеюі байқалды. Алынған нәтижелер тасымалданған көміртекті наноқабырға қабықшаларын ылғалдылықты бақылауға арналған қарапайым әрі арзан платформа ретінде қолдануға болатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: көміртекті наноқабырғалар, ылғалдылық сенсорлары, ССР-PECVD, салыстырмалы ылғалдылық, резистивті сенсорика.

**Б.Н. Дембергенов¹, Б.А. Қырықбай^{1,2}, Р.Е. Жумадилов^{*1,2,3},
Е. Ерланұлы^{1,3}, М.Т. Габдуллин^{1,3}**

¹ *Институт прикладных наук и информационные технологии, Алматы, Қазақстан*

² *Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Қазақстан*

³ *Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Қазақстан*

(E-mail: bak4n777@gmail.com, baglankyrykbaj44@gmail.com, *rakhymzhan@physics.kz, yerlanuly@physics.kz, gabdullin@physics.kz)

Сенсорные свойства плёнок углеродных наностенок, синтезированных методом ССР-PECVD, при детектировании влажности

Аннотация. Плёнки углеродных наностенок (УНС) были синтезированы методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в ёмкостно-связанной плазме и исследованы в качестве активных слоёв для резистивного детектирования влажности. Наблюдения с помощью сканирующей электронной микроскопии подтвердили формирование вертикально ориентированных листов УНС, тогда как Раман-анализ показал характерные полосы, связанные с дефектами и графитизированным углеродом, что подтверждает образование лепесткоподобной сети углеродных наностенок. Сенсорные свойства по отношению к влажности изучались в диапазоне относительной влажности 10–100% при температурах 27, 50 и 75 °C. Изготовленные сенсоры продемонстрировали воспроизводимый электрический отклик при кратковременных циклических испытаниях, а также выраженную температурную зависимость. При 27 °C сенсор показал наивысшую чувствительность, достигавшую 2,27% при 100% относительной влажности, со временем отклика и восстановления 87 и 97 с соответственно. Повышение рабочей температуры приводило к снижению чувствительности до 0,49% при 50 °C и 0,22% при 75 °C, что можно объяснить усиленной десорбцией молекул воды с поверхности УНС. Хорошая кратковременная воспроизводимость наблюдалась при 27 и 50 °C в течение пяти последовательных циклов изменения влажности, тогда как при 75 °C отмечался постепенный дрейф сигнала. При 27 °C отклик сенсора был приблизительно линейным во всём исследованном диапазоне относительной влажности, тогда

как при повышенных температурах наблюдалось усиление нелинейности в области высоких значений влажности. Полученные результаты показывают, что перенесённые плёнки углеродных наностен могут рассматриваться как простые и недорогие платформы для мониторинга влажности.

Ключевые слова: углеродные наностены, датчики влажности, CCP-PECVD, относительная влажность, резистивное детектирование.

Information about the authors:

Dembergenov Bauyrzhan – Master's student, Researcher, Institute of Applied Sciences and Information Technologies, Almaty, Kazakhstan.

Kyrykbay Baglan – Master of Science, Researcher, Institute of Applied Sciences and Information Technologies, Almaty, Kazakhstan.

Zhumadilov Rakhymzhan – the corresponding author, PhD, Senior researcher, Institute of Applied Sciences and Information Technologies, Almaty, Kazakhstan.

Yerlanuly Yerassyl – PhD, Senior researcher, Institute of Applied Sciences and Information Technologies, Almaty, Kazakhstan.

Gabdullin Maratbek – PhD, Professor, Rector (Chairman of the Board) of Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.

Дембергенов Бауыржан – магистрант, научный сотрудник Института прикладных наук и информационных технологий, Алматы, Казахстан.

Кырыкбай Бағлан – магистр наук, научный сотрудник Института прикладных наук и информационных технологий, Алматы, Казахстан.

Жумадилов Рахымжан – автор для корреспонденции, PhD, старший научный сотрудник Института прикладных наук и информационных технологий, Алматы, Казахстан.

Ерланұлы Ерасыл – PhD, старший научный сотрудник Института прикладных наук и информационных технологий, Алматы, Казахстан.

Габдуллин Маратбек – PhD, профессор, ректор, председатель Правления Казахстанско-Британского технического университета, Алматы, Казахстан.

Дембергенов Бауыржан – магистрант, Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институтының ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан.

Қырықбай Бағлан – ғылым магистрі, Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институтының ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан.

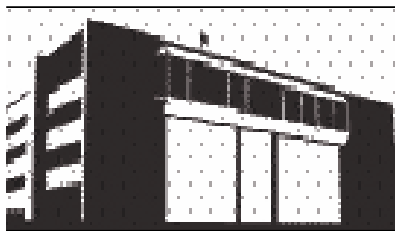
Жумадилов Рахымжан – хат-хабар авторы, PhD, Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институтының аға ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан.

Ерланұлы Ерасыл – PhD, Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институтының аға ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан.

Габдуллин Маратбек – PhD, профессор, Қазақ-Британ техникалық университетінің ректоры, Басқарма төрағасы, Алматы, Қазақстан.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Phase composition and microstructural heterogeneity of ancient ceramics from east Kazakhstan: raman spectroscopy, x-ray microtomography and scanning electron microscopy

A.Zh. Zhomartova^{1,2} , R.S. Zhumatayev³ , K.M. Nazarov^{1,2,3} , M. Kenessarin^{*1,2,3} ,
B. Mukhametuly^{1,2,3} , E.A. Saprykin² , E. Myrzabekova^{1,2,3} , S.E. Kichanov² 

¹Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: zhomartova@jinr.ru, zhumatayevr@gmail.com, k.nazarov@inp.kz,
*muratkenessarin@inp.kz, bagdaulet_m@inp.kz, netherilpayments@gmail.com,
e.myrzabekova@mail.ru, ekich@nf.jinr.ru

Abstract. This study presents the results of a comprehensive investigation of ceramic fragments from the Shagantogay archaeological site (Makanchi District, Abay region, Republic of Kazakhstan) using modern combined analytical techniques: Raman spectroscopy, X-ray microtomography, and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). Raman spectroscopy revealed a heterogeneous mineral composition of the ceramics, comprising quartz, anatase, feldspars, and carbonate phases. X-ray tomographic examination demonstrated significant differences in the internal structure of the ceramic samples, ranging from dense and homogeneous to highly porous with inclusions of organic origin. SEM-EDS data confirmed the variability of elemental composition, which correlates with the identified mineral phases. Applying these techniques together allowed the ceramic material to be studied at several levels — phase composition, internal structure, and elemental distribution — with minimal impact on the artifacts. The data obtained describe the composition of the clay matrix and the structural features of the Shagantogay archaeological site and may be useful for further comparative work on ceramic assemblages in Eastern Kazakhstan.

Keywords: Ancient pottery; microstructure of ceramics; X-ray microtomography; Scanning electron microscopy (SEM); Raman spectroscopy; Shagantogay archaeological site.

Received 31.08.2026. Revised 9.09.2026. Accepted 9.09.2026. Available online 30.09.2026

*the corresponding author

Introduction

The Shagantogay archaeological site is located 14 km northwest of the village of Karabulak in the Makanchi District of the Abay Region of the Republic of Kazakhstan (at the foot of the Barlyk Mountains, in the Alakol Basin). The site is a multilayered complex comprising various types of archaeological structures. A distinctive feature of this site is its location within a sand dune massif characterized by high aeolian activity. Winds shift sand masses, causing the site's surface to deflate and accumulate. This leads to the periodic exposure of archaeological features and cultural layers, followed by their subsequent re-covering with sand. As a result, the site's modern microtopography is significantly altered, making it difficult to determine the original positions of artifacts. Therefore, systematic monitoring, regular photographic recording, and the use of high-precision spatial documentation methods are required. During the 2023 field season, the Tarbagatai Archaeological Expedition (led by R.S. Zhumatayev) conducted reconnaissance work at this archaeological complex. During the survey, excavated material was collected, consisting of fragments of ceramic artifacts dating back to various historical periods. A preliminary analysis of the ceramic material recovered from the Shagantogay archaeological site suggests a high population density in this area. The local population's main economic activities included livestock breeding, agriculture, and fishing. Furthermore, the typological and technological diversity of the ceramic assemblage indicates extensive trade, economic, and cultural contacts between the site's population and border regions. Structural features may provide much-needed data for developing historical hypotheses about the methods and techniques of pottery production, clarifying ideas about trade networks, and cultural interactions between different civilizations [1].

For structural studies, samples of ceramic material from the archaeological finds from Shagantogay were selected and systematically examined using scanning electron microscopy (SEM), X-ray microtomography, and Raman spectroscopy. SEM allows for high-resolution imaging of ceramic surfaces, revealing microstructural features, particle morphology, and textural heterogeneities in the ceramic materials [2]. When combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), SEM provides localized data on elemental composition, facilitating the identification of raw materials, additives, and surface treatments. Furthermore, SEM analysis of grain boundaries and microstructural features can provide important information on production methods and firing conditions [3].

X-ray microtomography allows visualization of internal cracks, layers, and other physical features inaccessible using conventional techniques, making it particularly valuable for studying fragile objects that cannot be subjected to destructive analysis [4–6]. This technique has become indispensable for assessing production methods and the state of preservation of archaeological ceramics [7]. Raman spectroscopy offers unique possibilities for the chemical characterization of ceramic materials. The method's sensitivity to both crystalline and amorphous phases makes it particularly useful for the study of ancient ceramic materials [8].

This paper presents a comprehensive quantitative correlation between phase composition, microstructural porosity and elemental heterogeneity in Shagantogay ceramics using Raman spectroscopy, X-ray microtomography and SEM-EDS.

Materials and methods

Sample Descriptions

For structural analysis, we selected six ceramic fragments from the Shagantogay complex. The ceramic samples were designated S-1, S-2, S-3, S-4, S-5, and S-6 (Figure 1).

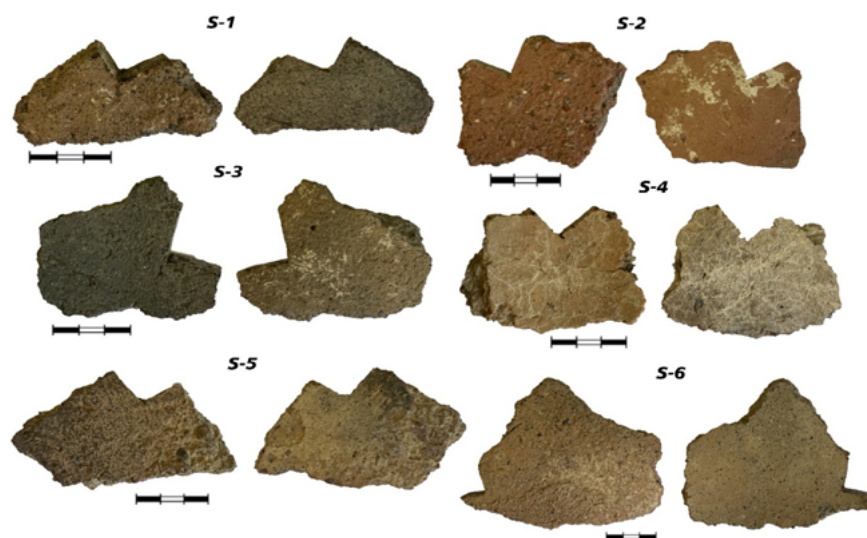


Figure 1. The photos from two sides of the ceramic fragments. The scale bar is shown 2 cm.

Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy was used for the preliminary characterization of the phase composition of the ceramic samples. The measurements were carried out using a Confotec Duo confocal Raman spectrometer (SOL Instruments GmbH, Augsburg, Germany) equipped with an optical microscope. Spectral excitation was provided by laser operating at a wavelength of 532 nm. Raman spectra were acquired under confocal conditions using a $\times 20$ microscope objective. Measurements were performed at several representative points on the surface of the investigated samples in the spectral range of 50–2000 cm^{-1} , with an acquisition time of 2–4 min per point. Phase identification was achieved by comparing the obtained Raman features with reference spectra reported in the literature [9].

X-Ray microtomography

X-ray microtomography, performed on an IMAX (PRODIS Compact) system [10], was employed to investigate the internal structure of the ceramic fragments. This technique enables the acquisition of three-dimensional images of an object without causing its destruction, allowing for the detection of internal defects (voids, inclusions, and cracks), the examination of fastener geometry, and the identification of pathways for the ingress of corrosion and contaminants into the archaeological objects under study. The X-ray microtomograph operates with a maximum spatial resolution of up to 1 μm . For the analysis of the ceramic artifacts, the X-ray tube parameters were set to 70 kV and 50 μA . The dimensions of the reconstructed voxels were $80 \times 60 \times 60 \mu\text{m}^3$. Visualization, processing, and quantitative analysis of the resulting three-dimensional data were performed using VGStudio MAX 2.2 software (Volume Graphics).

Scanning electron microscopy (SEM).

Fragments of ceramic samples were examined using a TESCAN VEGA 3 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector [11]. The SEM-EDS experiments were conducted at the Laboratory of Radiation Biology, Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna, Russia. The instrument enables elemental composition analysis by means of energy dispersive X-ray spectrometers capable of detecting elements with atomic numbers of 5 and above, beginning with boron. The method allows elemental analysis of the ceramic body, identifying such elements as aluminium (Al), silicon (Si), calcium (Ca), sodium (Na), iron (Fe), magnesium (Mg), potassium (K), and others [12]. For SEM-EDS analysis, a small fragment was cut from each ceramic sample to a diameter of 10 mm using a diamond saw. The technical parameters of the SEM-EDS system are provided (Table 1).

Table 1. Technical characteristics of the TESCAN VEGA 3 microscope during measurement

Name	Spectrum
Processing time	5 s
Accelerating voltage	15.00 kV
Working distance	15.0 mm
Take-off angle (degrees)	33.7°
Azimuth (degrees)	0.0°
Number of channels	2048
Energy range (keV)	20 keV
Energy per channel (eV)	10.0 eV
Detector ID	26
Detector type	X-Act
Window type	SATW
Sum peak correction	Successfully completed
Primary detector serial number	75042
Dwell time	5 µs

Results and discussion

Raman spectroscopy

Raman spectroscopy enables characterisation of the mineral composition of inclusions on the surface of ceramic material from the Shagantogay historical complex. Representative Raman spectra corresponding to different mineral components identified in the ceramic samples under study (Figure 2). Comparative spectral analysis allowed identification of the following mineral phases: quartz (SiO_2), anatase (TiO_2), feldspars and minor components including carbon, calcite, and hematite (Fe_2O_3) (Table 2). Quartz, detected in all samples examined, displays characteristic peaks at 127, 205, 357 and 464 cm^{-1} [13]. Feldspars were identified by characteristic bands at 290, 478, and 513 cm^{-1} in samples S-3, S-4, S-5, and S-6 [14]. The presence of anatase (TiO_2) is confirmed by a well-defined peak at 146 cm^{-1} , with a notably stronger signal observed in samples S-1, S-2, S-3, and S-5.

Of particular interest is the detection of hematite (Fe_2O_3) in sample S-6, evidenced by characteristic bands at 226, 295, 412, 612, and 1322 cm^{-1} [15], indicating oxidising firing conditions for this ceramic fragment [16]. Carbon or soot phases identified in samples S-3, S-4, S-5 and S-6 are likely associated with the use of organic temper materials – such as straw, plant stems, or grog – incorporated during ceramic manufacture [17,18]. These organic additives are consumed during the firing of ceramic vessels.

The firing temperature of ceramic vessels can be estimated from the positions of the Raman D and G bands of the carbon doublet at ~ 1340 and ~ 1570 cm^{-1} , respectively, using the HD/HG intensity ratio [17]. Sample S-3 (HD/HG ≈ 0.65) corresponds to a relatively low firing temperature (~ 700 °C), whereas samples S-5 and S-6 (HD/HG ≈ 0.80 – 0.81) indicate intermediate firing temperatures (~ 800 – 850 °C). The highest ratio was recorded for sample S-4 (HD/HG ≈ 0.86), suggesting a firing temperature approaching 900 °C (Figure 3). It should be noted that the detection of anatase in the majority of samples indicates a firing temperature below ~ 850 °C [19]. It can therefore be inferred that the ceramic fragments under study were fired at moderate temperatures in the range of ~ 700 – 900 °C. However, the localised presence of anatase, hematite, or carbon phases may reflect minor variations in firing conditions or ceramic manufacturing practices across individual vessels.

Table 2. Distribution of mineral phases in ceramic samples based on Raman spectroscopy results. The symbol “*” indicates reliable phase identification.

Sample	Phase composition					
	Quartz	Anatase	Feldspar	Carbon	Calcite	Hematite
S-1	*	*				
S-2	*	*				
S-3	*	*	*	*		
S-4	*		*	*	*	
S-5	*	*	*	*		
S-6	*	*	*	*		*

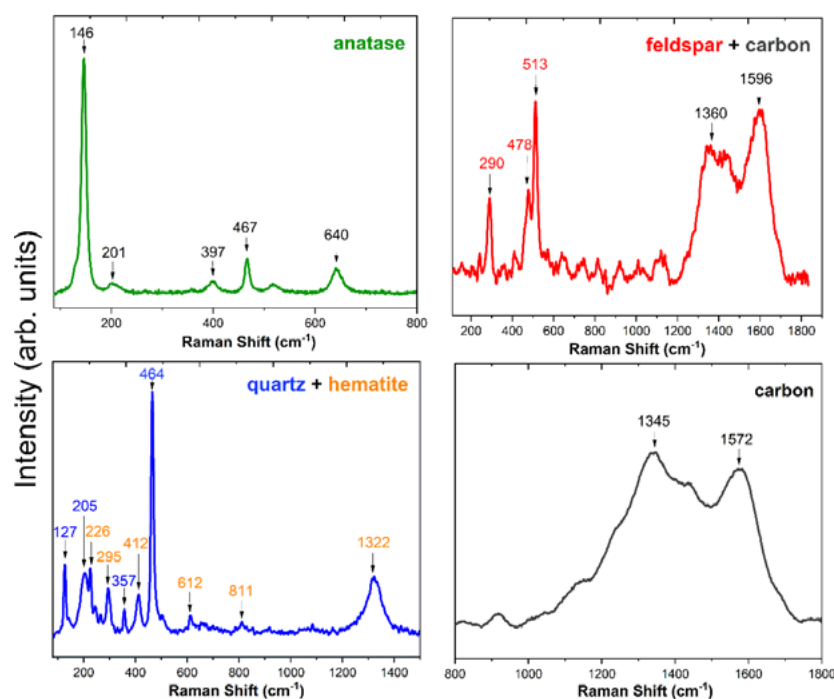


Figure 2. Characteristic Raman spectra of mineral additives identified in the investigated ceramic fragments. The positions of the Raman lines and the identified mineral components are presented.

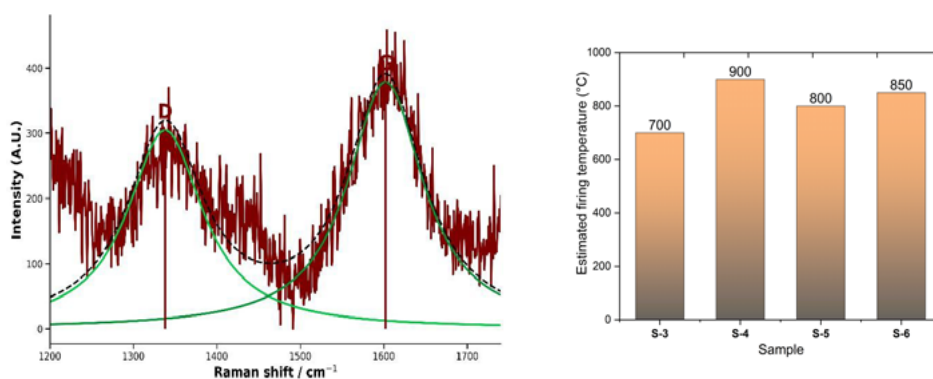


Figure 3. An example of the analysis of the positions of the carbon HD/HG doublet in a Raman spectrum. Estimation of the annealing temperatures of the investigated ceramic material—recovered from archaeological excavations at Shagantogay—based on the ratio of the HD/HG Raman peaks.

X-ray microtomography

The X-ray microtomography experiment was performed under the following conditions: an X-ray tube voltage of 70–80 kV, a current of 50 μ A, an image pixel size of 35–45 μ m, and a voxel size after reconstruction of 35 $\times$ 35 μ m². A 150 μ m-thick copper filter was used to suppress the low-energy component of the spectrum. Tomographic data were acquired in the step-by-step sample rotation mode, with up to 900 projections recorded at an angular step of 0.4°, averaging 5 frames per projection, and an exposure time of 100–400 μ s.

The spatial distribution of internal pores and mineral inclusions in six archaeological ceramic samples from the Shagantogay complex was investigated using X-ray tomography. Three-dimensional (3D) models of the studied fragments, reconstructed from the tomography data (Figure 4).

The reconstructed tomographic data of the studied ceramics was used to segment the internal components (Figure 4) [20]. The tomographic reconstruction of sample S-1 reveals a medium proportion of internal inclusions (~11.25%, Table 3) and a moderately porous internal structure without large elongated voids, which indicates relatively stable firing conditions. Sample S-2 demonstrates the highest proportion of internal inclusions among all the studied ceramics samples, approximately 17.96%, which indicates an extremely heterogeneous internal structure (Table 3). The reconstructed data of sample S-3 revealed spiral voids and a large volume of internal pores, and the calculated relative volume of inclusions reaches values of up to ~15.86%. The complex shape of the internal voids in sample S-3 indicates the possible use of organic additives (leaners), such as chopped straw or grass, which completely burn out during the firing of ceramic products. Organic and mineral impurities compensated for the natural shrinkage of clay during drying and firing, which reduced the likelihood of deformation and cracking of the products [21]. Tomographic reconstruction revealed a moderate volume fraction of internal inclusions (~9.50%), dispersed pores and several internal cracks in the ceramic matrix. Compared to samples S-2 and S-3, the structure of this sample appears relatively denser and less heterogeneous, indicating a comparatively higher firing intensity. Sample S-5 demonstrates a relatively compact internal structure with a moderate volume fraction of internal inclusions (~7.56%) and only slight development of large pores in tomographic sections (Figure 4, b).

The ceramic matrix appears relatively homogeneous, although it still contains small dispersed voids and minor structural heterogeneities. On the other hand, ceramic sample S-6 is distinguished by a more homogeneous structure and the lowest volume of inclusions - 6.52%.

The observed technological variability is consistent with previously described characteristics of the steppe ceramic traditions of Eastern Kazakhstan [18,22], where moderate firing temperatures, heterogeneous mineral inclusions and organic additives were widely used in small-scale ceramic production systems.

Table 3. Calculated data on the volume of components of the studied ceramic fragments from computed tomography analysis.

Sample	Total Volume, voxels	Impurities Volume, voxels	Proportion of Impurities, %
S-1	205 039 305	23 070 464	11.25%
S-2	250 416 949	44 982 776	17.96%
S-3	186 385 988	29 568 613	15.86%
S-4	172 203 072	16 356 915	9.50%
S-5	304 843 484	23 063 917	7.56%
S-6	210 874 051	13 740 851	6.52%

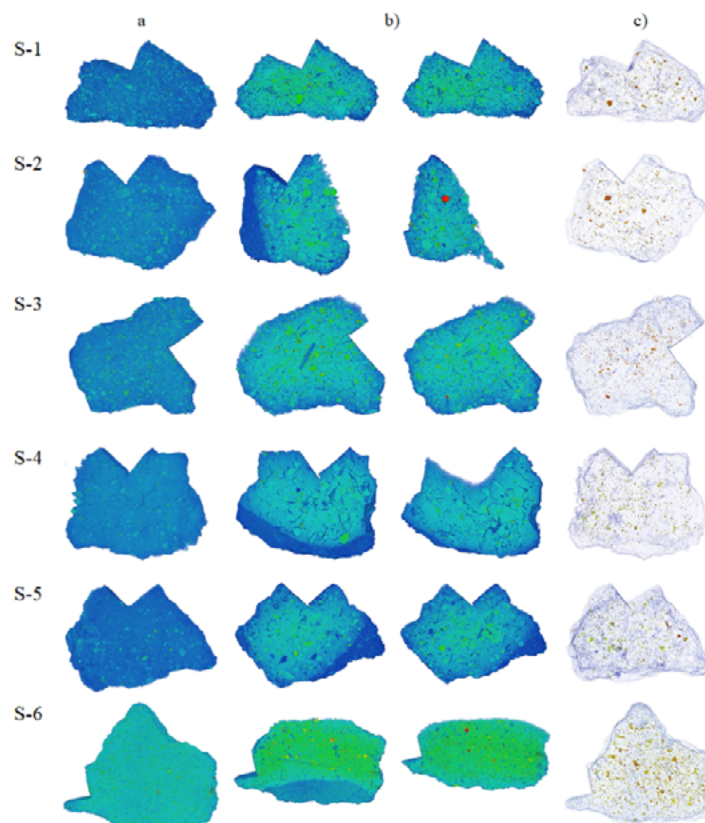


Figure 4. 3D models (a) created after tomographic reconstruction and several longitudinal slices (c) of studied ceramic fragments. Rainbow coloring shows the degree of X-ray absorption from low (blue) to high (red). The highlighted internal inclusions inside ceramic fragment volumes (b).

Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy combined with energy-dispersive spectroscopy was used to study the morphology, microstructure, and chemical composition of ceramic samples S-1, S-2, S-3, S-4, S-5, and S-6. The analysis was performed at multiple surface points (from 16 to 55 measurements depending on the sample), which made it possible to evaluate both the average values of the elemental composition and its spatial variability. The average values of the percentage content of elements for all measured points (table 4). In all studied samples, the main elements are oxygen (O), silicon (Si), and aluminum (Al), indicating the dominance of the aluminosilicate matrix characteristic of clay materials. The content of these elements varies within relatively narrow limits, indicating the overall stability of the basic composition and the homogeneity of the clay base.

Element mass fraction distribution diagrams for all studied samples (Figure 5). This type of visualization allows for the simultaneous evaluation of median values, interquartile ranges, ranges of variation, and outliers reflecting extreme values. In almost all samples, the elements O, Si, and Al are characterized by narrow interquartile ranges, stable median values, and minimal outliers. This confirms that they form the main matrix of the material. In contrast, the elements Ca, Fe, and Ti exhibit a wide range of values, extensive variations, and numerous outliers. This pattern indicates the presence of localized mineral inclusions that differ in composition from the main matrix. Extreme values for individual elements are associated with the electron beam hitting individual mineral grains, process additives, or impurities.

Table 4. Average values of elemental composition (wt%) of ceramic samples according to SEM-EDS data

Element	S-1 (n = 28)		S-2 (n = 48)		S-3 (n = 16)	
	Average, wt.%	±SD	Average, wt.%	±SD	Average, wt.%	±SD
O	58.97	4.92	55.02	6.50	56.23	6.18
Na	1.37	1.42	1.42	1.17	1.25	1.47
Mg	2.05	1.44	1.85	1.65	1.39	1.25
Al	6.89	1.99	8.93	3.47	8.35	3.91
Si	18.20	4.76	20.36	6.93	18.68	7.41
P	0.92	0.83	0.42	0.31	0.35	0.11
S	0.45	0.30	0.32	0.12	—	—
K	1.91	1.24	2.26	1.25	2.29	1.14
Ca	5.64	5.49	3.86	7.86	2.87	4.63
Ti	0.30	0.09	1.70	6.74	3.22	7.50
Mn	0.43	0.10	1.04	0.03	1.14	0.73
Fe	3.53	1.92	5.61	7.36	7.11	9.41
Element	S-4 (n = 23)		S-5 (n = 54)		S-6 (n = 27)	
	Average, wt.%	±SD	Average, wt.%	±SD	Average, wt.%	±SD
O	58.77	5.77	55.60	3.91	60.42	3.77
Na	0.64	0.26	2.42	2.44	1.31	1.86
Mg	1.67	0.59	1.10	0.49	1.33	0.44
Al	9.48	10.43	9.09	3.36	7.86	2.49
Si	16.32	7.09	23.29	6.26	20.31	3.99
P	3.16	5.71	0.26	0.08	2.10	2.45
S	0.38	0.13	0.45	0.17	—	—
K	1.68	0.66	2.11	1.12	1.67	0.85
Ca	7.61	8.94	4.38	6.68	2.78	2.78
Ti	1.19	3.08	0.53	0.85	0.58	1.08
Mn	0.37	0.00	—	—	0.44	0.00
Fe	3.85	5.06	2.89	1.78	3.17	2.40

Note: “—” means the element was not detected in this sample; SD means standard deviation.

In sample S-1, the base is an aluminosilicate matrix (O ~45–65%, Si ~10–23%, Al ~5–10%) with a stable presence of Na, K, and Mg reflecting the admixture of feldspar material. A characteristic feature of the sample is the variability of the Ca content: in most points 3–8%, but in some points it increases to ~15–22% in combination with S ~0.5–1.2%, which indicates the presence of calcium sulfate phases (gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or anhydrite CaSO_4), associated with post-depositional alteration or with the use of lime lean agent. Iron (Fe) is present at a moderate level (1–8%) without significant outliers. Sample S-2 is characterized by the most homogeneous aluminosilicate composition among the studied samples: median values of Si (~21%) and Al (~9%) are stable, and the interquartile range for the major elements is minimal.

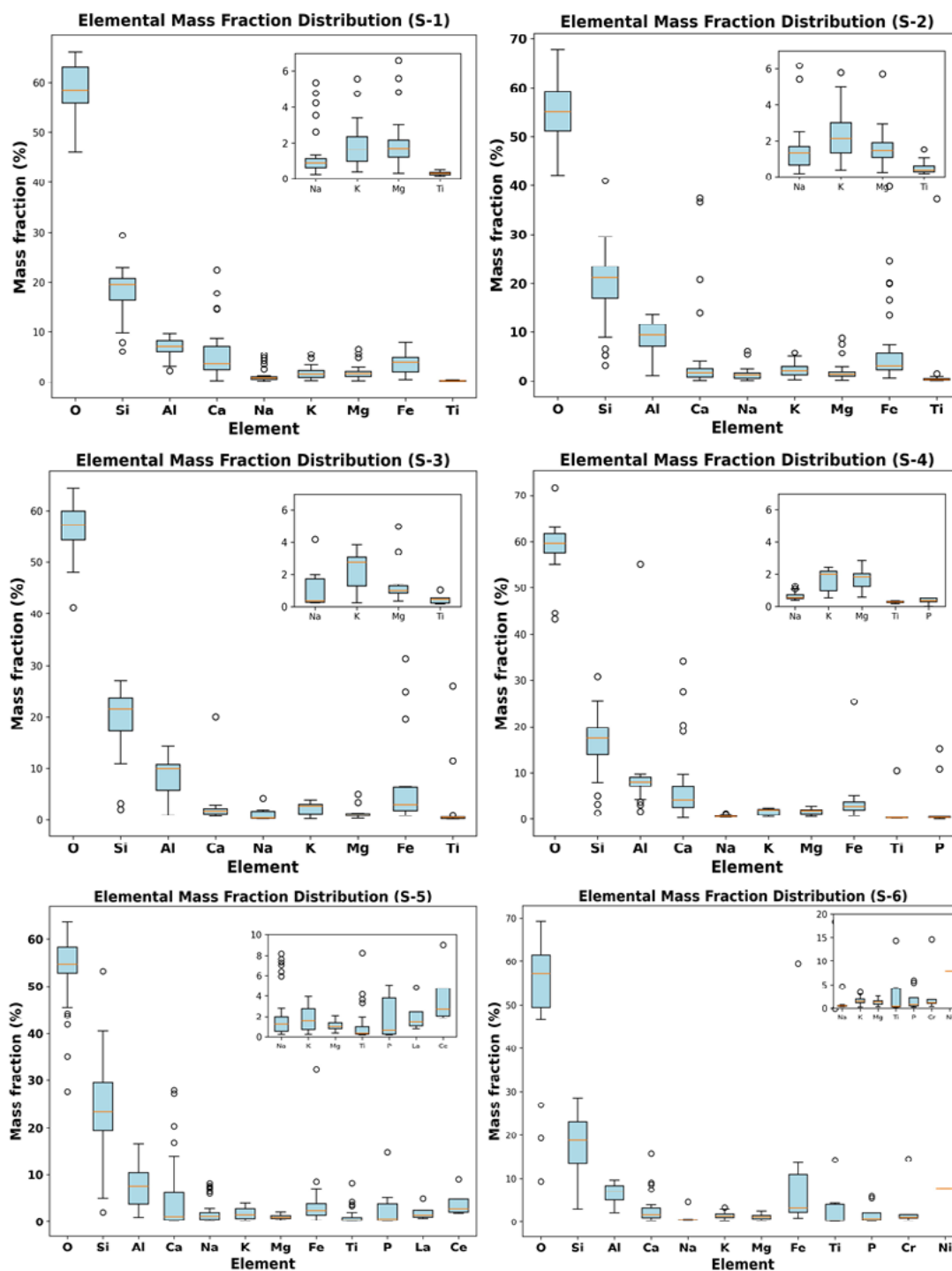


Figure 5. Scatter of elemental mass fractions (wt.%) in the investigated ceramic samples, based on SEM-EDS data, presented as a boxplot. Outliers are indicated by open white circles. The inset panels illustrate the distribution of elements with low concentrations (0–10 wt.%).

Anomalous elemental concentrations were recorded at isolated points in sample S-2. One spectrum showed a high Fe content (~40%) accompanied by low Si and Al concentrations, which is consistent with the presence of an Fe-rich oxide phase, possibly corresponding to magnetite (Fe_3O_4) or hematite (Fe_2O_3). Another spectrum showed a high Ti content (~37%), with an elemental composition close to that expected for a TiO_2 -rich phase, possibly rutile. The Fe- and Ti-rich inclusions are interpreted as accessory mineral components. The identification of hematite

and anatase by Raman spectroscopy provides independent mineralogical evidence for the occurrence of Fe- and Ti-bearing phases in the studied ceramics. The high Ca content ($\sim 37.46\%$) combined with elevated O ($\sim 50\%$) and the absence of P and negligible S identifies this spectrum as a calcite (CaCO_3) inclusion, most likely derived from limestone temper or a calcareous clay raw material.

Sample S-3 contains individual microinclusions enriched in Fe and Ti (Figure 5). The most interesting measurement is Spectrum 81 (Figure 6), with a high concentration of both elements in equal proportions: Ti $\sim 26\%$, Fe $\sim 25\%$, while Si $\sim 3\%$ and Al $\sim 1\%$ are low. This elemental composition is consistent with an Fe-Ti-rich oxide phase and is possibly compatible with ilmenite (FeTiO_3). However, because SEM-EDS alone does not provide definitive crystallographic phase identification, this assignment should be considered tentative. The next measurement point (Figure 6), with a lower Ti content of $\sim 11.4\%$ and a high Fe content of $\sim 31.3\%$, is consistent with an Fe-rich oxide phase, possibly hematite (Fe_2O_3) with a minor Ti contribution (no Si). The presence of hematite is independently supported by the Raman spectroscopy results for the studied ceramic assemblage. At one point in ceramic sample S-4, the elemental composition is characterized by the dominance of aluminum (55.08%) with a high oxygen content (43.21%) and minor amounts of silicon (1.40%) and calcium (0.30%). This elemental composition is consistent with an Al-rich oxide phase, with a composition approaching Al_2O_3 . The same sample also exhibits localized calcium content maxima (up to $\sim 35\%$), which correlate with the presence of carbonate or calcium silicate phases. Furthermore, at individual points in samples S-4 and S-5, areas enriched in calcium and phosphorus (up to $\sim 15\%$) were identified, indicating the presence of microphases interpreted as calcium phosphate compounds similar in composition to apatite.

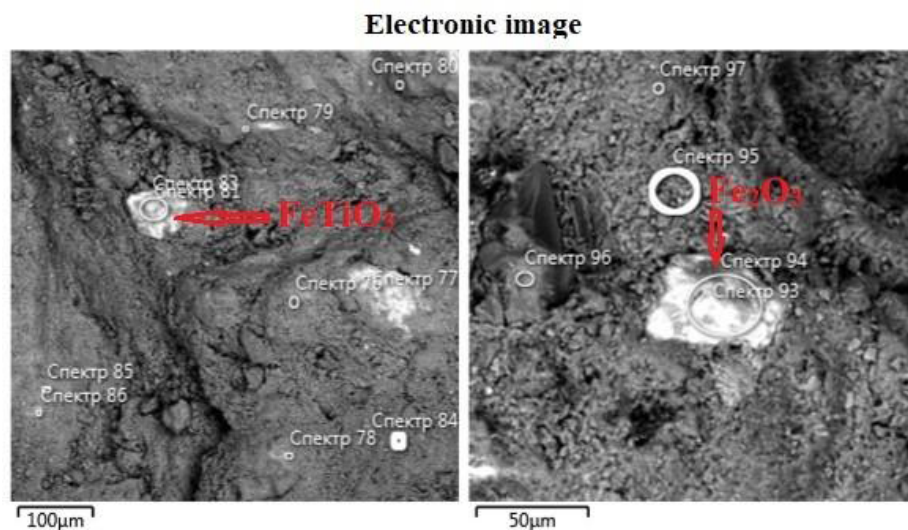


Figure 6. SEM images for sample S-3. (Спектр-Spectrum).

S-5 is also characterized by a pronounced multicomponent structure and a high degree of chemical heterogeneity. A distinctive feature of this sample is the presence of the rare earth elements La ($\sim 0.7\text{--}4.8\%$) and Ce ($\sim 1.8\text{--}9.0\%$), the distribution of which is discrete and associated with individual mineral inclusions. Minor elements with low relative concentrations: Na, K, Mg, P, Cr, Ni, and others. Of particular interest is sample S-6, which recorded values of Cr $\approx 14.6\%$ and Ni $\approx 7.8\%$, which may indicate the presence of rare minerals (e.g., spinels), or that these minerals are part of the contaminants (Figure 5). Sample S-6 exhibits the highest degree of chemical heterogeneity of all the samples studied. The matrix is also composed of an aluminosilicate (O $\sim 50\text{--}65\%$, Si $\sim 15\text{--}30\%$, Al $\sim 5\text{--}14\%$), but the element distribution is characterized by extreme values. In particular, the Fe content varies from $\sim 1\%$ to $\sim 60\%$, and Ti from a fraction of a percent to $\sim 70\%$, indicating the presence of individual iron-bearing phases and titanium-bearing minerals (Figure 5, S-6).

It should also be taken into account that local analytical effects (the influence of surface topography and the electron beam interaction volume) are possible during SEM-EDS analysis, which can introduce certain uncertainties in determining the concentrations of individual elements.

As an example, the authors conducted EDS mapping of sample S-1 (Figure 7). The dominant elements O, Si, and Al exhibit a relatively uniform distribution over the entire surface of the fragment, while Ca and Fe are concentrated in localized areas, indicating the heterogeneous nature of the inclusions.

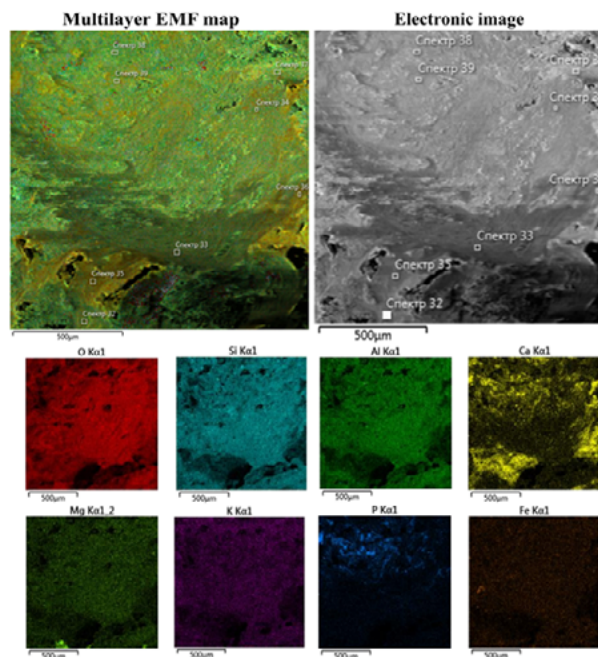


Figure 7. Microphotographs of ceramic sample S-1. The multilayer map displays the distribution of these elements, where color intensity corresponds to the mass fraction of the element in various regions of the sample (Спектр-Spectrum).

A detailed analysis of eight selected points (Spectra 32–39, Table 5) allows us to clarify the nature of this heterogeneity. Six of the eight points (Spectra 32–34, 37–39) reflect the typical composition of an aluminosilicate matrix: O ~55–59%, Si ~15–20%, Al ~7–8%, K ~2–3%, Fe ~4–7%, which corresponds to the clayey base of the sample.

Table 5. Results of elemental analysis of sample S-1 from different selected points of the microscopic image (Figure 7).

Element	32		33		34		35	
	Wt.,%	σ ,%	Wt.,%	σ ,%	Wt.,%	σ ,%	Wt.,%	σ ,%
O	57.9	0.2	59.1	0.2	58.5	0.2	65.3	0.2
Na	0.3	0.1	0.7	0.1	0.8	0.1		
Mg	6.6	0.1	1.9	0.1	1.7	0.1	0.8	0.0
Al	5.6	0.1	7.9	0.1	7.3	0.1	2.3	0.1
Si	16.3	0.1	19.1	0.1	19.5	0.1	6.1	0.1
P			0.3	0.0	0.9	0.0	0.2	0.0
S	0.2	0.0	0.3	0.0	0.2	0.0	0.9	0.0
K	1.4	0.1	2.2	0.1	2.3	0.1	0.7	0.0
Ca	4.1	0.1	3.4	0.1	4.3	0.1	22.3	0.2
Ti	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1		
Mn								
Fe	7.2	0.2	4.9	0.2	4.2	0.1	1.5	0.1

Element	36		37		38		39	
	Wt.,%	σ ,%	Wt.,%	σ ,%	Wt.,%	σ ,%	Wt.,%	σ ,%
O	66.0	0.2	57.5	0.2	55.4	0.2	57.3	0.2
Na	0.3	0.1	0.9	0.1	1.1	0.1	0.8	0.1
Mg	0.9	0.1	2.1	0.1	2.1	0.1	1.6	0.1
Al	3.1	0.1	8.3	0.1	8.3	0.1	7.0	0.1
Si	7.9	0.1	19.2	0.1	19.5	0.1	15.4	0.1
P	0.2	0.0	0.4	0.0	1.3	0.1	3.2	0.1
S	1.1	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0
K	0.8	0.1	2.7	0.1	3.4	0.1	2.0	0.1
Ca	17.8	0.1	3.1	0.1	3.7	0.1	7.8	0.1
Ti			0.4	0.1	0.3	0.1	0.4	0.1
Mn			0.3	0.1				
Fe	1.9	0.1	4.8	0.2	4.5	0.2	4.2	0.2

High concentrations of calcium, especially at some points (Spectra 35, 36), as well as its weak correlation with other elements ($r < 0.3$) according to the Pearson correlation coefficient (Table 6), may indicate the presence of limestone mineral admixtures (gypsum or anhydrite). It is noteworthy that Ti is not detected in spectra 35 and 36, whereas it is consistently present at levels of ~ 0.3 – 0.4 wt% in the other locations, further confirming the distinct mineralogical nature of these regions. Phosphorus (P) is recorded at low concentrations (0.2–1.3%) at several locations, reaching a maximum in spectrum 39 (3.2%), which is consistent with the presence of dispersed phosphate micro inclusions also found in other samples of the complex.

Table 6. A correlation matrix is presented showing the relationship between the chemical elements of ceramic samples. Pearson correlation coefficient (r) values range from -1 to 1, with positive values indicating a direct relationship and negative values indicating an inverse relationship.

Element	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
O	1.00	0.66	-0.89	-0.56	-0.64	-0.98	0.72	0.80	-0.19
Na	0.66	1.00	-0.92	0.03	0.06	-0.72	0.04	0.96	0.48
Mg	-0.89	-0.92	1.00	0.20	0.24	0.92	-0.34	-0.96	-0.25
Al	-0.56	0.03	0.20	1.00	0.84	0.53	-0.94	-0.23	0.83
Si	-0.64	0.06	0.24	0.84	1.00	0.52	-0.95	-0.15	0.86
Ti	0.80	0.96	-0.96	-0.23	-0.15	-	-	1.00	-

The strongest positive correlation was demonstrated by Ti and Na ($r = 0.96$), which may indicate a similar geochemical origin. Meanwhile, Si and Ca showed a strong negative correlation ($r = -0.95$), indicating possible differences in phase composition.

Statistical analysis of elemental composition data

The obtained SEM-EDS data and their comprehensive analysis in combination with multivariate Principal Component Analysis (PCA and k-means clustering) statistics allow for a detailed statistical analysis of the results [23]. Before applying PCA, the data are often centered (mean subtracted) and normalized so that the features have the same scale (mean 0, variance 1). Normalization:

(1)

where $\bar{x}$ – average value for each feature, σ – standard deviation.

Principal component analysis (PCA) of SEM-EDS point spectra ($n = 196$) obtained from six ceramic fragments (Figure 8) showed that the first (PC1, 24.5%) and second (PC2, 19.6%) principal components jointly explained

44.1% of the total variance in the chemical composition. The remaining 55.9% of the variance is distributed among higher-order principal components and reflects additional compositional variability that is not represented in the two-dimensional PC1–PC2 projection. Therefore, the PC1–PC2 biplot is used primarily to visualize the major compositional trends and the principal compositional groups, rather than to represent the complete variance of the dataset. The interpretation of the compositional groups was additionally supported by k-means clustering ($k = 3$). K-means clustering ($k = 3$; value optimized using the elbow method and silhouette coefficient) allowed us to distinguish three distinct geochemical groups. Cluster 2, which covers the majority of the spectra, represents an aluminosilicate clay matrix (Si–Al–K), characteristic of all samples and indicative of a single clay source. Cluster 1 reflects inclusions enriched in Ca and P, corresponding to carbonate and phosphate phases; Cluster 3, in turn, corresponds to oxide minerals of Fe and Ti (ilmenite, iron oxides), present as accessory inclusions. The distribution pattern of individual samples on the PCA biplot in particular, the overlap of samples S-1, S-2, and S-5 within Cluster 2 – indicates technological similarities in the selection of the source material; sample S-4, however, demonstrates a more pronounced affinity with Cluster 1, which is consistent with the elevated Ca content recorded in the average chemical composition data for this sample.

All ceramic samples (Table 7) share a similar aluminosilicate clay matrix (Cluster 2, 78–90% of the spectra), which suggests the use of compositionally similar raw materials. However, the present SEM-EDS, Raman spectroscopy, and micro-CT data are insufficient to conclusively establish a common clay source. The main clay matrix is characterized by a stable positive correlation between Si and Al, confirming the preservation of the aluminosilicate structure. Differences between the samples reflect varying proportions of secondary mineral inclusions: sample S-4 has a higher content of carbonate and phosphate inclusions (Cluster 1: 17.4%), while samples S-3 and S-6 are characterized by a higher proportion of Fe–Ti oxide grains (Cluster 3: 12.5% and 11.1%, respectively). No Fe–Ti phases were detected in samples S-1 and S-4. The Fe–Ti-enriched cluster identified by PCA corresponds well to the hematite and anatase phases detected by Raman spectroscopy, particularly in samples S-3 and S-6, indicating oxidative annealing conditions and the presence of accessory iron and titanium minerals. Similarly, the Ca–P-enriched cluster correlates with calcite-containing regions observed in Raman spectra and calcium-rich inclusions detected by SEM-EDS, particularly in sample S-4.

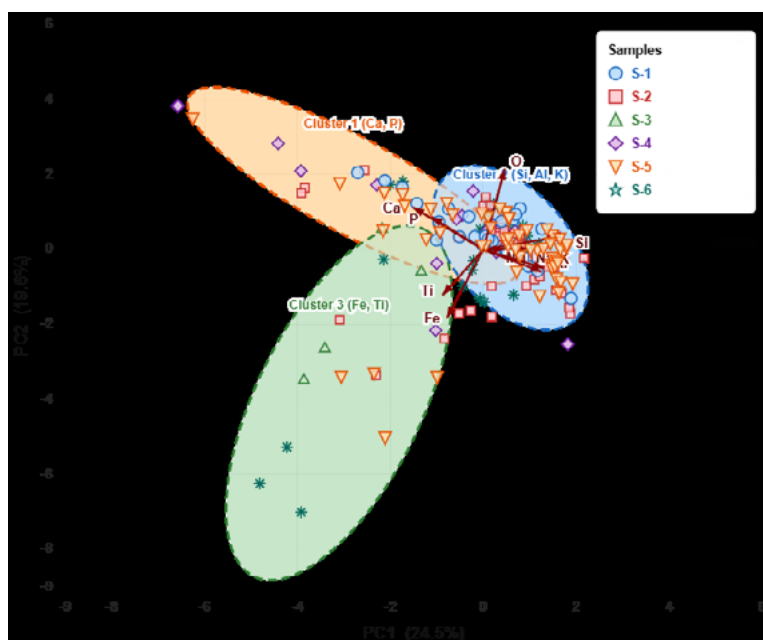


Figure 8. Principal Component Analysis (PCA) biplot of SEM-EDS point spectra ($n = 196$) from six archaeological ceramic fragments (S-1–S-6). Each marker represents a single EDS spectrum; marker shape denotes the sample. Dashed ellipses represent 95% confidence regions of three compositional groups identified by k-means clustering ($k = 3$): Cluster 1 – Ca, P-enriched spectra (carbonate and phosphate inclusions); Cluster 2 – Si, Al, K-dominant aluminosilicate matrix; Cluster 3 – Fe, Ti-enriched spectra (oxide mineral inclusions). Cluster 1 – Ca, P-enriched spectra (carbonate and phosphate inclusions); Cluster 2 – Si, Al, K-dominant aluminosilicate matrix; Cluster 3 – Fe, Ti-enriched spectra (oxide mineral inclusions).

Table 7. Distribution of SEM-EDS spectra across three k-means compositional clusters for each ceramic sample (S-1, S-2, S-3, S-4, S-5, S-6), expressed as percentage of total spectra per sample.

Sample	n total	Cluster 1 (Ca, P)	Cluster 2 (Si, Al, K)	Cluster 3 (Fe, Ti)
S-1	28	14.3% (4)	85.7% (24)	-
S-2	48	6.2% (3)	89.6% (43)	4.2% (2)
S-3	16	6.2% (1)	81.2% (13)	12.5% (2)
S-4	23	17.4% (4)	82.6% (19)	-
S-5	54	13% (7)	79.6% (43)	7.4% (4)
S-6	27	11.1% (3)	77.8% (21)	11.1% (3)

Conclusion

This paper presents a comprehensive study of Shagantogay ceramics using Raman spectroscopy, X-ray microtomography, SEM-EDS elemental mapping, and multivariate statistical analysis to reconstruct ceramic production technology in Eastern Kazakhstan. The analytical methods show good agreement. Raman spectroscopy identified quartz, feldspar, anatase, hematite, calcite, and carbonaceous phases, while SEM-EDS confirmed Si–Al, Ti, Fe, and Ca enrichment. Tomography revealed differences in porosity and internal structural heterogeneity. The preservation of calcite in sample S-4 indicates firing below the CaCO_3 decomposition threshold, whereas hematite in sample S-6 suggests oxidizing conditions and higher firing intensity. Raman carbon band intensity ratios (HD/HG) indicate firing temperatures of approximately 700–900°C. Samples with higher carbonate or organic inclusion contents show greater pore connectivity and heterogeneity, while denser aluminosilicate matrices correspond to the dominant Si–Al–K PCA cluster. PCA and k-means clustering confirm that mineralogical differences are reflected in ceramic composition. Overall, the results indicate that technological factors, including temper addition, homogenization, and

temperature control, play an important role in determining the structural variability of the ceramics. The observed similarity of the aluminosilicate matrices may suggest the use of compositionally similar raw materials; however, the available data do not allow a definitive assessment of differences or similarities in clay provenance.

Acknowledgements

This work was supported by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under Grant No. AP23490652.

The contribution of the authors

Zhomartova A.Zh.: Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – Original Draft; **Zhumatayev R.S.:** Investigation, Visualization, Resources; **Nazarov K.M.:** Investigation; **Kenessarín M.:** Investigation; **Mukhametuly B.:** Project administration, Supervision, Funding acquisition; **Saprykin E.A.:** Investigation; **Myrzabekova E.:** Investigation; **Kichanov S.E.:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing;

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest related to the publication of this article.

References

1. G. Eramo, A. Mangone, *Archaeometry of ceramic materials*. Physical Sciences Reviews 4(11), (2019). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0014>
2. C. Knappett, D. Pirrie, M.R. Power, I. Nikolakopoulou, J. Hilditch, G.K. Rollinson, *Mineralogical analysis and provenancing of ancient ceramics using automated SEM-EDS analysis (QEMSCAN®): a pilot study on LB I pottery from Akrotiri*, Theoretical Journal of Archaeological Science 38(2), p. 219–232 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.08.022>
3. L. Ghergari, C. Stâncel, *A mineralogical study of Late Bronze Age ceramics from Palatca (Transylvania, Romania)*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Geologia 57(1), p. 13–21 (2012). <http://doi.org/10.5038/1937-8602.57.1.2>
4. F. Brun, Massimi L., M. Fratini, D. Dreossi, F. Billé, A. Accardo, R. Pugliese, A. Cedola, *SYRMEP Tomo Project: a graphical user interface for customizing CT reconstruction workflows*, Advanced Structural and Chemical Imaging 3 (4), (2017). <https://doi.org/10.1186/s40679-016-0036-8>
5. P.-R. Thomson, R. Ellis, D. Chiarella, S. Hier-Majumder, *Microstructural Analysis From X-Ray CT Images of the Brae Formation Sandstone, North Sea*, Frontiers in Earth Science 8, (2020). <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00246>
6. A.Zh. Zhomartova, M. Kenessarín, K. Nazarov, S.E. Kichanov, R.S. Zhumatayev, J.-M. Deom, A. Smat, B. Mukhametuly, *Microstructural and mineralogical analysis of Urysay-2 ceramics by X-ray microtomography and Raman spectroscopy*, Recent Contributions to Physics 97(2), p. 73–83 (2026). <https://doi.org/10.26577/RCPH97220267>
7. J. Kozatsas, K. Kotsakis, D. Sagris, K. David, *Inside out: Assessing pottery forming techniques with micro-CT scanning. An example from Middle Neolithic Thessaly*, Journal of Archaeological Science, p. 102–119 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.10.007>
8. Ph. Colomban, *Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses*, Applied Physics A: Materials Science & Processing 79, p. 167–170 (2004). <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2512-6>
9. B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, N. Stone, *The power of databases: The RRUFF project*. In: Armbruster T, Danisi RM (eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography*, De Gruyter Brill, p. 1–30 (2015). <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
10. I. Chuprakov, K. Nazarov, B. Mukhametuly, A. Bekbayev, Y. Arynbeke, M. Kenessarín, Y. Bazarbayev, E. Myrzabekova, A. Nazarova, B. Abdurakhimov, I. Zel, *IMAX – A COMPACT X-RAY MICROTOMOGRAPHY INSTRUMENT FOR MATERIAL RESEARCH*. Herald of the Kazakh-British Technical University 22(1), p. 298–306 (2025). <https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-1-298-306>
11. Electronic resource. URL: <https://tescan.com/product-portfolio/sem/vega>
12. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, New York, 290 (2018). <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>

13. N. Buzgar, A.I. Apopei, A. Buzatu, *Characterization and source of Cucuteni black pigment (Romania): vibrational spectrometry and XRD study*, *Journal of Archaeological Science* 40(4), p. 2128–2135 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.12.034>
14. J.J. Freeman, A. Wang, K.E. Kuebler, B.L. Jolliff, L.A. Haskin, Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration, *The Canadian Mineralogist* 46 (6), p. 1477–1500 (2008). <https://doi.org/10.3749/canmin.46.6.1477>
15. L. Medeghini, P.P. Lottici, C. De Vito, S. Mignardi, D. Bersani, Micro-Raman spectroscopy and ancient ceramics: applications and problems, *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (11–12), p. 1244–1250 (2014). <https://doi.org/10.1002/jrs.4583>
16. K.F. McCarty, M. Monti, S. Nie, D.A. Siegel, E. Starodub, F. El Gabaly, A.H. McDaniel, A. Shavorskiy, T. Tyliczszak, H. Bluhm, N.C. Bartelt, J. De la Figuera, Oxidation of Magnetite (100) to Hematite Observed by in Situ Spectroscopy and Microscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (34), p. 19768–19777 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp5037603>
17. D. Deldicque, J.-N. Rouzaud, B. Velde, A Raman-HRTEM study of the carbonization of wood: A new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry, *Carbon* 102, p. 319–329 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.042>
18. B.A. Bakirov, A.Zh. Zhomartova, S.E. Kichanov, R.S. Zhumatayev, A.T. Toleubayev, K.M. Nazarov, D.P. Kozlenko, A.M. Nazarova, Non-destructive neutron structural studies of ancient ceramic fragments of the cultural heritage of the Republic of Kazakhstan, *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 6 (1), p. 56–70 (2022). <https://doi.org/10.32523/ejpfm.2022060106>
19. D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science* 46 (4), p. 855–874 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
20. M. Mednikova, I. Saprykina, S. Kichanov, D. Kozlenko, The reconstruction of a bronze battle axe and comparison of inflicted damage injuries using neutron tomography, manufacturing modeling, and X-ray microtomography data, *Journal of Imaging* 6 (6), p. 45 (2020). <https://doi.org/10.3390/jimaging6060045>
21. A.A. Bobrinskii, Aktualnye problemy izucheniya drevnego goncharstva: kollektivnaya monografiya [Current issues in the study of ancient pottery: a collective monograph]. Publishing House of Samara State Pedagogical University, Samara, 232 (1999). <https://archaeolog.ru/el-bib/el-cat/el-books/el-books-1999/bobrinskiy> [in Russian]
22. A.Zh. Zhomartova, B.A. Bakirov, S.E. Kichanov, R.S. Zhumatayev, A.T. Toleubayev, S. Shakenov, D.P. Kozlenko, Non-destructive structural studies of ceramic fragments of ancient tribes of Kazakhstan, *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 7 (2), p. 79–90 (2023). <https://doi.org/10.32523/ejpfm.2023070201>
23. M. Sadeghi, P. Casey, E.J.M. Carranza, E.P. Lynch, Principal components analysis and K-means clustering of till geochemical data: Mapping and targeting of prospective areas for lithium exploration in Västernorrland Region, Sweden, *Ore Geology Reviews* 167, 106002 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106002>

**А.Ж. Жомартова^{1,2}, Р.С. Жұматаев³, Қ.М. Назаров^{1,2,3}, М. Кенесарин^{1,2,3}, Б. Мұхаметұлы^{1,2,3},
Е.А. Сапрыкин², Э. Мырзабекова^{1,2,3}, С.Е. Кичанов²**

¹Ядролық физика Институты, Алматы, Қазақстан

²Біріккен ядролық зерттеу институты, Дубна, Ресей

³Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

(E-mail: zhomartova@jinr.ru, zhumatayevr@gmail.com, k.nazarov@inp.kz, *muratkenessar@inp.kz, bagdaulet_m@inp.kz, netherilpayments@gmail.com, e.myrzabekova@mail.ru, ekich@nf.jinr.ru)

Шығыс Қазақстаннан табылған ежелгі керамиканың фазалық құрамы және микроқұрылымдық гетерогенділігі: раман спектроскопиясы, рентгендік микротомография және сканирлеуші электрондық микроскопия

Аңдатпа. Бұл зерттеу Шағантоғай археологиялық ескерткішінен (Мақаншы ауданы, Абай облысы, Қазақстан Республикасы) табылған керамика сынықтарын заманауи бұзбайтын талдау әдістерін — Раман спектроскопиясын, рентгендік микротомографияны және энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопиясы бар сканирлеуші электрондық микроскопияны (SEM-EDS) қолдана отырып, кешенді зерттеу нәтижелерін ұсынады. Раман спектроскопиясы керамиканың минералдық құрамының гетерогенді екенін көрсетті, оған кварц, анатаз, дала шпаттары және карбонат фазалары кіреді. Рентгендік томографиялық зерттеу керамика үлгілерінің ішкі құрылымында айтарлықтай айырмашылықтардың бар екенін көрсетті — тығыз әрі біртекті құрылымнан бастап, органикалық тектес қосындылары бар жоғары кеуекті құрылымға дейін. SEM-EDS деректері анықталған минералдық фазалармен сәйкес келетін элементтік құрамның вариативтілігін растады. Бұл әдістерді кешенді түрде қолдану керамикалық материалды бірнеше деңгейде — фазалық құрамы, ішкі құрылысы және элементтердің таралуы бойынша — артефактілерге барынша аз әсер ете отырып зерттеуге мүмкіндік берді. Алынған деректер Шағантоғай археологиялық ескерткішінің керамикасының сазды негізінің құрамы мен құрылымдық ерекшеліктерін сипаттайды және Шығыс Қазақстанның керамикалық кешендерімен одан әрі салыстырмалы жұмыс жүргізуде пайдалы болуы мүмкін.

Түйін сөздер: Ежелгі керамика; керамиканың микроқұрылымы; рентгендік микротомография; сканирлеуші электрондық микроскопия (SEM); раман спектроскопиясы; Шағантоғай археологиялық ескерткіші

**А.Ж. Жомартова^{1,2}, Р.С. Жұматаев³, Қ.М. Назаров^{1,2,3}, М. Кенесарин^{1,2,3}, Б. Мұхаметұлы^{1,2,3},
Е.А. Сапрыкин², Э. Мырзабекова^{1,2,3}, С.Е. Кичанов²**

¹*Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*

²*Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

³*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

(E-mail: zhomartova@jinr.ru, zhumatayevr@gmail.com, k.nazarov@inp.kz, *muratkenessar@inp.kz, bagdaulet_m@inp.kz, netherilpayments@gmail.com, e.myrzabekova@mail.ru, ekich@nf.jinr.ru)

Фазовый состав и микроструктурная неоднородность древней керамики из восточного Казахстана: рамановская спектроскопия, рентгеновская микротомография и сканирующая электронная микроскопия

Аннотация. Данное исследование представляет результаты комплексного изучения фрагментов керамики с археологического памятника Шағантоғай (Мақаншинский район, область Абай, Республика Казахстан) с использованием современных неразрушающих аналитических методов: рамановской спектроскопии, рентгеновской микротомографии и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС). Рамановская спектроскопия выявила гетерогенный минеральный состав керамики, включающий кварц, анатаз, полевые шпаты и карбонатные фазы. Рентгенотомографическое исследование продемонстрировало значительные различия во внутренней структуре образцов керамики — от плотной и однородной до высокопористой с включениями органического происхождения. Данные СЭМ-ЭДС подтвердили вариативность элементного состава, которая коррелирует с выявленными минеральными фазами. Применение этих методов в комплексе позволило изучить керамический материал на нескольких уровнях — фазовый состав, внутреннее строение и распределение элементов — при минимальном воздействии на артефакты. Полученные данные описывают состав глинистой основы и структурные особенности керамики археологического памятника Шағантоғай и могут быть полезны для дальнейшей сравнительной работы с керамическими комплексами Восточного Казахстана.

Ключевые слова: Древняя керамика; микроструктура керамики; рентгеновская микротомография; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ); рамановская спектроскопия; археологический памятник Шағантоғай

Information about the authors:

Zhomartova A.Zh. – PhD, senior researcher, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan.

Zhumatayev R.S. – PhD, head of the Department of Archaeology, Ethnology and Museology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Nazarov K.M. – PhD, head of laboratory of neutron physics, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan.

Kenessarin M. – the corresponding author, MSc, junior researcher, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan.

Mukhametuly B. – PhD, senior researcher, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan.

Saprykin E.A. – MSc, junior researcher, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia.

Myrzabekova E. – MSc, Researcher, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan.

Kichanov S.E. – Doctor of Technical Sciences, head of DN-12 group, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia.

Жомартова А.Ж. – PhD, Аға ғылыми қызметкер, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан.

Жұматаев Р.С. – PhD, Археология, этнология және мұражайтану кафедрасының меңгерушісі, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

Назаров Қ.М. – PhD, Нейтрон физикасы зертханасының меңгерушісі, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан.

Кенесарин М. – хат-хабар авторы, MSc, кіші ғылыми қызметкер Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан.

Мұхаметұлы Б. – PhD, аға ғылыми қызметкер, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан.

Сапрыкин Е.А. – MSc, кіші ғылыми қызметкер, Біріккен ядролық зерттеулер институты, Дубна, Ресей.

Мырзабекова Е. – MSc, ғылыми қызметкер Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан.

Кичанов С.Е. – техника ғылымдарының докторы, НД-12 тобының жетекшісі, Біріккен ядролық зерттеулер институты, Дубна, Ресей.

Жомартова А.Ж. – PhD, старший научный сотрудник, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан.

Жуматаев Р.С. – PhD, заведующий кафедрой археологии, этнологии и музеологии, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

Назаров К.М. – PhD, заведующий лабораторией нейтронной физики, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан.

Кенесарин М. – автор для корреспонденции, магистр, младший научный сотрудник Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан.

Мухаметұлы Б. – PhD, старший научный сотрудник, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан.

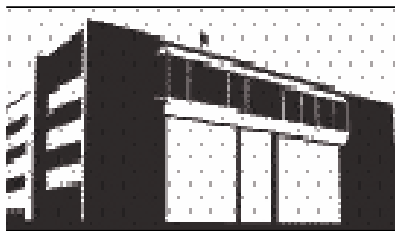
Сапрыкин Е.А. – магистр, младший научный сотрудник, Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия.

Мырзабекова Е. – магистр, научный сотрудник, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан.

Кичанов С.Е. – доктор технических наук, руководитель группы НД-12, Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Vertical epicyclic stability and dissipative settling in a weakly deformed q-metric spacetime

A. Muratkhan¹ , A.S. Taukenova¹ , A.A. Dalelkhankyzy² , A.T. Orazymbet^{*1} 

¹Department of Theoretical and Nuclear Physics, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Department of Physics, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: muratkhan.array@kaznu.kz, liya_tauken@mail.ru, dalelkhankyzy.a@qyzpu.edu.kz,
*ayazhan.orazymbet@kaznu.edu.kz

Abstract. We investigate the motion of massive test particles close to the equatorial plane of a weakly deformed q-metric spacetime. Working to first order in the dimensionless quadrupole parameter q , we derive the orbital angular velocity and the vertical epicyclic frequency for equatorial circular orbits while keeping the physical monopole mass fixed. The Schwarzschild limit is recovered at $q = 0$, whereas a nonzero quadrupole removes the degeneracy between the vertical and azimuthal frequencies already at $O(q)$.

A small phenomenological damping term is then introduced into the linearized vertical equation to describe the gradual approach of a perturbed orbit toward the equatorial plane. In the conservative case, the particle continues to oscillate about this plane without any decrease in amplitude. With damping, the amplitude decays exponentially. The quadrupolar deformation changes the vertical oscillation frequency and, consequently, the number of cycles completed before a specified settling threshold is reached. It does not, however, set the decay timescale, which follows from the adopted damping prescription. Since the coordinate-time damping coefficient is kept fixed in our numerical examples, the trajectories share the same exponential envelope but oscillate at different frequencies.

The comparison with the exact q-metric also provides a direct check of the first-order approximation. Over the sampled domain $|q| \leq 0.1$ and $6 \leq r/M \leq 20$, the relative error in the vertical frequency remains below 0.34%, while the corresponding frequency ratio is reproduced to better than 0.10%. These results show explicitly how the quadrupolar geometry modifies vertical orbital dynamics within a model in which dissipative settling is introduced independently.

Keywords: q-metric; quadrupole deformation; circular geodesics; vertical epicyclic frequency; dissipative settling.

Received 30.07.2026. Revised 21.08.2026. Accepted 31.08.2026. Available online 30.09.2026

*the corresponding author

Introduction

The Schwarzschild solution provides the standard reference geometry for a static spherical source. Owing to spherical symmetry, all orbital planes are equivalent, and the vertical epicyclic frequency of a circular orbit coincides with its azimuthal frequency. A static quadrupolar deformation breaks this degeneracy without introducing frame dragging. It therefore provides a useful setting in which the effects of nonsphericity can be separated from those associated with rotation.

The q -metric, also known as the Zipoy–Voorhees or γ -metric, is an exact static and axisymmetric vacuum solution [1, 2]. In the convention adopted here, $q=0$ gives the Schwarzschild spacetime, whereas $q \neq 0$ introduces a mass quadrupole together with a modified higher-multipole structure [3, 4]. Its singularity structure, geodesic motion, and circular-orbit properties have been studied in several contexts [5–9].

Epicyclic frequencies characterize the response of a circular geodesic to small radial or vertical perturbations. They also enter particle-based models of oscillations in accretion discs and slender tori [10–17]. Beyond the test-particle description, deformations of the central source can modify both the equilibrium structure of surrounding relativistic fluids and the properties of thin accretion discs [18, 19]. More general relations between the spacetime geometry, its multipole moments, and the epicyclic frequencies are known for broad classes of axisymmetric spacetimes [20–22]. Geodesic observables have also been expressed directly in terms of multipole moments in extended theories of gravity [23].

Exact orbital and epicyclic frequencies in the γ -metric, together with their expansions around the Schwarzschild limit, have already been obtained in Ref. [24]. We therefore do not claim a new derivation of the complete exact-frequency structure. The contribution of the present work is instead fourfold. First, the linear corrections are reformulated at fixed physical monopole mass M , rather than at fixed metric parameter m , thereby separating the quadrupolar deformation from a simultaneous change in the monopole scale. Second, the ratio Ω_θ/Ω is used as a dimensionless and scale-independent measure of the quadrupole-induced splitting between the vertical and azimuthal frequencies. Third, the $O(q)$ expressions are compared directly with the exact q -metric results, allowing the accuracy domain of the linear approximation to be quantified for $|q| \leq 0.1$ and $6 \leq r/M \leq 20$. Finally, the resulting vertical frequency is incorporated into a minimal weak-damping model that separates the geometrical modification of the oscillation phase from the dissipative timescale governing the decay of the amplitude.

We assume $|q| \ll 1$ and retain terms through first order in q . The line element is

$$\begin{aligned}
 ds^2 = & \left(1 - \frac{2m}{r}\right) \left[1 + q \ln\left(1 - \frac{2m}{r}\right)\right] dt^2 \\
 & - r^2 \left[1 - q \ln\left(1 - \frac{2m}{r}\right)\right] \sin^2\theta d\phi^2 \\
 & - \left[1 + q \ln\left(1 - \frac{2m}{r}\right) - 2q \ln\left(1 - \frac{2m}{r} + \frac{m^2}{r^2} \sin^2\theta\right)\right] \\
 & \times \left[\frac{dr^2}{1 - \frac{2m}{r}} + r^2 d\theta^2\right] + O(q^2)
 \end{aligned} \tag{1}$$

We use the signature $(+ - - -)$ and geometrized units $G=c=1$. Setting $q=0$ removes all deformation terms and recovers the Schwarzschild line element in standard spherical coordinates. Throughout the paper, physical shifts are measured relative to this spherical baseline. The exact q -metric is employed only to assess the truncation error of the $O(q)$ approximation.

A stable vertical perturbation does not by itself produce irreversible settling. In a conservative spacetime, a particle displaced from the equatorial plane continues to oscillate about it. A gradual decrease in inclination requires an additional interaction, such as drag from surrounding matter or radiation. To keep this dissipative input separate from the geometric restoring force, we introduce a weak linear damping term rather than specifying a microscopic mechanism. The q -metric then determines the vertical oscillation frequency, while the adopted damping coefficient sets the decay timescale. More detailed covariant descriptions of radiation forces and drag are available [25, 26], but require additional assumptions about the surrounding medium, radiation field, and relative motion that are outside the scope of the present local analysis.

Research Methodology

Weakly deformed q-metric

First-order metric and multipole moments

We use the short notation

$$f(r) = 1 - \frac{2m}{r}, H(r, \theta) = f(r) + \frac{m^2}{r^2} \sin^2 \theta \quad (2)$$

To first order in q , the nonzero metric components are

$$g_{tt} = f(1 + q \ln f) \quad (3)$$

$$g_{rr} = -\frac{1}{f}(1 + q \ln f - 2q \ln H) \quad (4)$$

$$g_{\theta\theta} = -r^2(1 + q \ln f - 2q \ln H) \quad (5)$$

$$g_{\varphi\varphi} = -r^2 \sin^2 \theta (1 - q \ln f) \quad (6)$$

Every product is understood consistently through $O(q)$. Thus, after an intermediate calculation, all terms proportional to q^2 or higher must be discarded.

For the standard q -metric convention used in Refs. [3, 4], the first two nonzero mass moments are:

$$M_0 = m(1 + q), M_2 = -\frac{m^3}{3} q(1 + q)(2 + q) \quad (7)$$

Their linearized forms are:

$$M \equiv M_0 = m(1 + q) + O(q^2), M_2 = -\frac{2}{3} m^3 q + O(q^2) \quad (8)$$

Thus q controls the leading departure from spherical symmetry, although it also changes the monopole mass if the metric parameter m is held fixed.

Some papers use $\delta=1+q$ or an opposite sign for the deformation parameter. We keep the convention in Eq. (7) throughout.

The approximation is not uniform arbitrarily close to $r=2m$. Although q may be small, terms such as $q \ln f$ grow when $f \rightarrow 0$. A practical condition is therefore:

$$|q \ln f(r)| \ll 1, |q \ln H(r, \theta)| \ll 1 \quad (9)$$

All plots and numerical examples must be restricted to a radial interval where these inequalities are satisfied. This limitation is more informative than the statement $|q| \ll 1$ alone.

Schwarzschild limit and physical mass

Setting in Eqs. (3)–(6) gives

$$ds^2 = f dt^2 - \frac{dr^2}{f} - r^2 d\theta^2 - r^2 \sin^2 \theta d\varphi^2 \quad (10)$$

which is the Schwarzschild line element with mass parameter m . This check is also useful for finding missing angular factors or inconsistent signs.

There are two possible comparisons. The first keeps m fixed and varies q . It is algebraically simple and will be used for the derivations below. In that comparison, however, the physical mass $M=m(1+q)$ changes along with the quadrupole. The second comparison keeps M fixed. Then:

$$m = \frac{M}{1+q} = M(1 - q) + O(q^2) \quad (11)$$

Substituting Eq. (11) into a result obtained at fixed m separates the deformation from a simple change of the monopole scale. Numerical comparisons will therefore be presented in terms of r/M and $M\Omega_r$.

Equatorial circular geodesics

Conserved quantities

The particle Lagrangian is:

$$2\mathcal{L} = g_{\mu\nu}\dot{x}^\mu\dot{x}^\nu \quad (12)$$

where a dot denotes differentiation with respect to proper time τ . For a massive particle, $2\mathcal{L}=1$. Stationarity and axial symmetry give two constants of motion,

$$E = g_{tt}\dot{t}, L = -g_{\varphi\varphi}\dot{\varphi} \quad (13)$$

Here E and L are the specific energy and specific azimuthal angular momentum. Consequently,

$$\dot{t} = \frac{E}{g_{tt}}, \dot{\varphi} = -\frac{L}{g_{\varphi\varphi}} \quad (14)$$

On the equatorial plane,

$$\theta = \frac{\pi}{2}, H_{eq}(r) = \left(1 - \frac{m}{r}\right)^2 \quad (15)$$

Reflection symmetry ensures that an orbit initially tangent to this plane remains in it. For a circular orbit at $r=r_\phi$, we additionally impose $\dot{r}=r''=0$.

On the equatorial plane we define the positive functions:

$$A(r) = g_{tt}\left(r, \frac{\pi}{2}\right), C(r) = -g_{\varphi\varphi}\left(r, \frac{\pi}{2}\right) \quad (16)$$

Then the normalization condition becomes

$$At^2 - C\varphi^2 = 1 \quad (17)$$

Angular velocity

The radial geodesic equation for a circular orbit gives

$$A_{,r}t^2 - C_{,r}\varphi^2 = 0 \quad (18)$$

The angular velocity measured with respect to the coordinate time is therefore

$$\Omega^2 \equiv \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \frac{A_{,r}}{C_{,r}} = -\frac{g_{tt,r}}{g_{\varphi\varphi,r}} \Big|_{\theta=\pi/2} \quad (19)$$

The four-velocity and the constants of motion can be written without first expanding in :

$$u^t = \frac{1}{\sqrt{A-C\Omega^2}} \quad (20)$$

$$E = \frac{A}{\sqrt{A-C\Omega^2}} \quad (21)$$

$$L = \frac{C\Omega}{\sqrt{A-C\Omega^2}} \quad (22)$$

These expressions also state the timelike-existence condition

$$A - C\Omega^2 > 0 \quad (23)$$

First-order quadrupole corrections

For the metric in Eq. (1),

$$A = f(1 + q \ln f), C = r^2(1 - q \ln f) \quad (24)$$

Substitution into Eq. (19), followed by a consistent first-order expansion, gives

$$\Omega^2 = \frac{m}{r^3} \left\{ 1 + q \left[1 + 2 \ln f + \frac{m}{r-2m} \right] \right\} + O(q^2) \quad (25)$$

Equivalently,

$$\Omega = \sqrt{\frac{m}{r^3}} \left\{ 1 + \frac{q}{2} \left[1 + 2 \ln f + \frac{m}{r-2m} \right] \right\} + O(q^2) \quad (26)$$

The correction contains logarithmic and rational terms. Far from the source it vanishes only after the physical mass normalization is handled consistently. Indeed, at fixed physical mass one must use Eq. (11) before interpreting the large- r limit.

The energy and angular momentum can be expanded just as directly. With $u=m/r$, one obtains

$$E = \frac{1-2u}{\sqrt{1-3u}} \left\{ 1 + \frac{q}{2} \left[\ln(1-2u) + \frac{u(1-u)}{(1-2u)(1-3u)} \right] \right\} + O(q^2) \quad (27)$$

$$L = \frac{\sqrt{mr}}{\sqrt{1-3u}} \left\{ 1 + \frac{q}{2} \left[\frac{1-u}{1-3u} - \ln(1-2u) \right] \right\} + O(q^2) \quad (28)$$

Both expressions reduce to their Schwarzschild values when $q=0$. They are also consistent with the timelike condition in Eq. (23); the circular orbit becomes null when its denominator approaches zero.

Equations (25)–(28) were written at fixed m . For the comparison at fixed physical mass M , Eq. (11) gives, to the same order,

$$\Omega^2 = \frac{M}{r^3} \left\{ 1 + q \left[2 \ln F + \frac{M}{r-2M} \right] \right\} + O(q^2), F = 1 - \frac{2M}{r} \quad (29)$$

The constant term present in Eq. (25) disappears. This is the expected result: at large distance the leading Keplerian frequency is governed by the same physical monopole mass for all curves.

Vertical epicyclic motion

Linearized vertical equation

Consider a small displacement from an equatorial circular orbit,

$$r = r_0, \theta = \frac{\pi}{2} + \eta(\tau), |\eta| \ll 1 \quad (30)$$

At linear order we neglect coupling to a radial perturbation. This is the standard vertical epicyclic approximation; it describes the initial response of a nearly equatorial orbit, not an arbitrary large-inclination trajectory.

The θ Euler-Lagrange equation is

$$\frac{d}{d\tau} \left(g_{\theta\theta} \dot{\theta} \right) - \frac{1}{2} g_{\mu\nu,\theta} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu = 0 \quad (31)$$

Reflection symmetry gives

$$g_{\mu\nu,\theta}|_{\pi/2} = 0$$

Expanding Eq. (31) to first order in η gives

$$\eta + \omega_\theta^2 \eta = 0 \quad (32)$$

where the proper-time vertical frequency is

$$\omega_\theta^2 = - \frac{1}{2g_{\theta\theta}} \left(g_{tt,\theta\theta} \dot{t}^2 + g_{\varphi\varphi,\theta\theta} \dot{\varphi}^2 \right) \Big|_{r_0,\pi/2} \quad (33)$$

In the present metric g_{tt} is independent of θ , so only the azimuthal term contributes. Dividing by $(u^t)^2$ gives the coordinate-time frequency:

$$\Omega_\theta^2 = - \frac{g_{\varphi\varphi,\theta\theta}}{2g_{\theta\theta}} \Omega^2 \Big|_{r_0,\pi/2} \quad (34)$$

For Eqs. (5) and (6),

$$g_{\varphi\varphi,\theta\theta}|_{\pi/2} = 2r^2(1 - q \ln f) \quad (35)$$

whereas

$$g_{\theta\theta}|_{\pi/2} = -r^2[1 + q \ln f - 2q \ln H_{eq}] \quad (36)$$

It follows that

$$\Omega_\theta^2 = \Omega^2 \left[1 + 2q \ln \left(\frac{H_{eq}}{f} \right) \right] + O(q^2) \quad (37)$$

Using $H_{eq} = (1 - m/r)^2$, the ratio becomes

$$\frac{\Omega_\theta^2}{\Omega^2} = 1 + 2q \ln \left[\frac{(1 - m/r)^2}{1 - 2m/r} \right] + O(q^2) \quad (38)$$

Taking the positive root,

$$\frac{\Omega_\theta}{\Omega} = 1 + q \ln \left[\frac{(1 - m/r)^2}{1 - 2m/r} \right] + O(q^2) \quad (39)$$

This compact expression is the main analytical result of the conservative part of the paper.

Combining Eqs. (25) and (37) gives:

$$\Omega_\theta^2 = \frac{m}{r^3} \left\{ 1 + q \left[1 + 2 \ln H_{eq} + \frac{m}{r - 2m} \right] \right\} + O(q^2) \quad (40)$$

At fixed physical mass, the corresponding expression is:

$$\Omega_\theta^2 = \frac{M}{r^3} \left\{ 1 + q \left[2 \ln \left(1 - \frac{M}{r} \right)^2 + \frac{M}{r - 2M} \right] \right\} + O(q^2) \quad (41)$$

Vertical stability condition

The circular orbit is vertically stable when:

$$\Omega_\theta^2(r_0, q) > 0 \quad (42)$$

Within the first-order treatment this condition must be used together with Eq. (9). A formal sign change obtained where the correction is as large as the zeroth-order term would lie outside the controlled perturbative regime and should not be interpreted as a reliable instability boundary.

For $r > 2m$:

$$\frac{(1-m/r)^2}{1-2m/r} = 1 + \frac{m^2}{r(r-2m)} > 1 \quad (43)$$

he logarithm in Eq. (39) is therefore positive. At fixed m and within the valid weak-deformation domain, positive q increases Ω_θ/Ω , while negative q decreases it. This statement concerns the ratio of frequencies and is not affected by an overall rescaling of the mass.

Vertical stability is not the only requirement for a long-lived circular orbit. Radial stability must also be checked. Since the present article focuses on vertical motion, we restrict the numerical examples to radii safely outside the Schwarzschild marginally stable value and away from any perturbatively shifted radial boundary.

We therefore use $r_\phi = 8M$ for the settling examples. The frequency curves begin at $r=6M$ only to display the radial trend; no claim about radial stability at every point of those curves is made here.

Quadrupole-induced frequency splitting

In Schwarzschild spacetime, spherical symmetry gives:

$$\Omega_\theta = \Omega \quad (44)$$

The q -deformation removes this degeneracy. Defining:

$$\Delta_\theta = \frac{\Omega_\theta - \Omega}{\Omega} \quad (45)$$

we find:

$$\Delta_\theta = q \ln \left[\frac{(1-m/r)^2}{1-2m/r} \right] + O(q^2) \quad (46)$$

The related vertical-precession frequency may be defined as:

$$\Omega_{vp} = \Omega - \Omega_\theta \quad (47)$$

so that

$$\frac{\Omega_{vp}}{\Omega} = -q \ln \left[\frac{(1-m/r)^2}{1-2m/r} \right] + O(q^2) \quad (48)$$

There is no frame dragging in this static spacetime. The splitting in Eq. (48) is therefore caused by the quadrupolar departure from spherical symmetry rather than by rotation.

At large radius,

$$\ln \left[\frac{(1-m/r)^2}{1-2m/r} \right] = \frac{m^2}{r^2} + O\left(\frac{m^3}{r^3}\right) \quad (49)$$

and the relative splitting decays as qm^2/r^2 . It is consequently a strong-field correction, although the first-order metric must not be pushed too close to $r=2m$.

Validity of the first-order approximation

The Schwarzschild case $q=0$ remains the physical baseline for the frequency shift. The unexpanded q -metric is introduced here only as an internal validation tool: it measures the error made by dropping $O(q^2)$ and higher terms without requiring an orbit integration.

For the exact q -metric, the equatorial components relevant here are

$$A_{ex} = f^{1+q}, C_{ex} = r^2 f^{-q} \quad (50)$$

Equation (19) then gives

$$\Omega_{ex}^2 = \frac{m(1+q)}{r^3} f^{2q} \frac{r-2m}{r-(2+q)m} \quad (51)$$

The exact vertical-to-orbital ratio is

$$\frac{\Omega_{\theta,ex}^2}{\Omega_{ex}^2} = \left[\frac{(1-m/r)^2}{1-2m/r} \right]^{q(2+q)} \quad (52)$$

Expanding Eqs. (51) and (52) around $q=0$ reproduces Eqs. (25) and (38). The exact expressions will only be used to estimate the truncation error,

$$\epsilon_X(r, q) = \left| \frac{X_{O(q)} - X_{ex}}{X_{ex}} \right|, X \in \left\{ \Omega, \Omega_{\theta}, \frac{\Omega_{\theta}}{\Omega} \right\} \quad (53)$$

This comparison does not change the perturbative character of the model, it simply shows where the first-order formulas remain accurate.

For the numerical error estimates, the physical monopole mass M is held fixed. Accordingly, the metric parameter entering the exact q-metric expressions is set to $m=M/(1+q)$. The exact orbital frequency is evaluated from Eq. (51), while the exact vertical frequency is obtained by combining Eqs. (51) and (52). The first-order values are calculated from the fixed- M expressions derived above. The tabulated percentage error is

$$\epsilon^{(\%)}_X(r, q) = 100 \left| \frac{X_{O(q)} - X_{ex}}{X_{ex}} \right|, X \in \left\{ \Omega_{\theta}, \frac{\Omega_{\theta}}{\Omega} \right\}$$

Table 1 reports this quantity for $q=\pm 0.10$ at $r/M=6, 8$, and 10 . All digits displayed in the table are obtained from the unrounded frequency values; rounding is applied only to the final percentages.

Dissipative settling

Phenomenological damping model

The geodesic equation (32) conserves the vertical oscillation amplitude. To model weak energy loss, we introduce a linear damping coefficient in proper time,

$$\ddot{\eta} + 2\Gamma\dot{\eta} + \omega_{\theta}^2\eta = 0, \Gamma \geq 0 \quad (54)$$

This equation is phenomenological. It represents the local linear response of an unspecified dilute medium or weak collisional process.

The displacement η is dimensionless, whereas Γ has the dimension of inverse proper time. In geometrized units, it therefore has the dimension of inverse length or inverse mass, and ΓM is dimensionless. The coefficient Γ measures the local fractional decay rate of the oscillation amplitude per unit proper time. It is introduced independently of the vacuum q-metric and is not derived from a specific microscopic interaction. The model may represent the leading linear response of a dilute medium, weak collisions, or a sufficiently weak radiation-drag force. It is not intended as a complete model of an accretion disc.

The damping term can also be written using coordinate time when the background circular orbit is fixed. Since γ is constant at the reference orbit, Eq. (54) becomes

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\eta}{dt} + \Omega_{\theta}^2\eta = 0, \gamma = \frac{\Gamma}{u^t} \quad (55)$$

The coordinate-time coefficient γ has the dimension of inverse coordinate time, so that γM is dimensionless. Equation (55) also distinguishes two physically different comparison prescriptions. If Γ is held fixed, all configurations have the same decay envelope in proper time, $A_{\text{env}}(\tau) = A_0 e^{-\Gamma\tau}$, while the corresponding coordinate-time rate $\gamma = \Gamma/u^t(r, q)$ varies with the gravitational redshift and therefore generally depends on r and q . If γ is held fixed instead, all trajectories have the same coordinate-time envelope, $A_{\text{env}}(t) = A_0 e^{-\gamma t}$, but the associated proper-time coefficient

$\Gamma = u'(r, q)\gamma$ is not identical for different values of q . The numerical trajectories presented below use the second prescription because they are compared at the same orbital radius in the observer's coordinate time.

Analytical solution

For weak damping,

$$0 \leq \Gamma < \omega_\theta \quad (56)$$

Mathematically, $\Gamma \geq 0$ and $\gamma \geq 0$. Oscillatory settling requires the underdamped conditions $\Gamma < \omega_\theta$ and, equivalently, $\gamma < \Omega_\theta$. The weak-damping regime considered here is more restrictive, $\Gamma/\omega_\theta \ll 1$, or $\gamma/\Omega_\theta \ll 1$. In the numerical examples, $\gamma M = 0.002$, while $M\Omega_\theta \simeq 0.043\text{--}0.045$, giving $\gamma/\Omega_\theta \simeq 0.044\text{--}0.046$. The adopted value therefore lies safely within the underdamped regime and produces several oscillation cycles before the amplitude reaches the specified settling threshold.

The proper-time solution is

$$\eta(\tau) = A_0 e^{-\Gamma\tau} \cos(\omega_d \tau + \delta_0), \quad \omega_d = \sqrt{\omega_\theta^2 - \Gamma^2} \quad (57)$$

In coordinate time,

$$\eta(t) = A_0 e^{-\gamma t} \cos(\Omega_d t + \delta_0), \quad \Omega_d = \sqrt{\Omega_\theta^2 - \gamma^2} \quad (58)$$

The Schwarzschild conservative limit is recovered by setting $q=0$ and $\Gamma=0$. Setting only $\Gamma=0$ gives persistent q -dependent vertical oscillations.

For completeness, critical damping occurs at $\Gamma = \omega_\theta$, while $\Gamma > \omega_\theta$ gives overdamped motion. Those regimes are not the main focus here because the assumed physical situation is weak dissipation over several orbital cycles.

Settling diagnostics

The phrase “settling time” needs a specified threshold. We apply that threshold to the oscillation envelope, not to an instantaneous equatorial crossing. Thus, the particle is considered settled when

$$A_{env}(\tau) = A_0 e^{-\Gamma\tau} \leq \eta_f, \quad 0 < \eta_f < A_0 \quad (59)$$

The proper settling time is then

$$\tau_{set} = \frac{1}{\Gamma} \ln \left(\frac{A_0}{\eta_f} \right) \quad (60)$$

For a constant Γ , this time has no explicit q dependence. The result follows from the chosen damping law: Γ fixes the decay envelope, whereas the geometry fixes the oscillation frequency inside that envelope.

The quadrupole affects the number of vertical cycles completed before the threshold is reached. In the weak-damping limit,

$$N_{set} \simeq \frac{\omega_d \tau_{set}}{2\pi} = \frac{\omega_d}{2\pi\Gamma} \ln \left(\frac{A_0}{\eta_f} \right) \quad (61)$$

It is also useful to measure settling in orbital periods,

$$N_{orb} \simeq \frac{\Omega t_{set}}{2\pi} = \frac{\Omega}{2\pi\gamma} \ln \left(\frac{A_0}{\eta_f} \right) \quad (62)$$

The ratio

$$\frac{N_{set}}{N_{orb}} \simeq \frac{\Omega_\theta}{\Omega} \quad (63)$$

directly carries the quadrupole correction in Eq. (39).

Another simple diagnostic is the linearized vertical energy,

$$E_\theta = \frac{1}{2} \dot{\eta}^2 + \frac{1}{2} \omega_\theta^2 \eta^2 \quad (64)$$

Equation (54) gives

$$\frac{dE_\theta}{d\tau} = -2\Gamma\eta^2 \leq 0 \quad (65)$$

Thus $\omega_\theta(r, q)$ sets the restoring part of the motion, while Γ accounts for the irreversible loss of vertical energy.

Research Results

Numerical illustrations

Only a small set of plots is needed because the central results are analytical. We use the physical mass M as the unit of length and time and take the symmetric weak-deformation sample

$$q \in \{-0.10, -0.05, 0, 0.05, 0.10\} \quad (66)$$

over the interval $6 \leq r/M \leq 20$. In this domain both logarithmic corrections in Eq. (9) remain small. The lower boundary is not used as a claim about the perturbed ISCO, it only marks the beginning of the illustrative interval. The damped trajectories below are evaluated at $r_0 = 8M$, safely away from that boundary.

All numerical illustrations are obtained by direct evaluation of the analytical expressions; no numerical integration of the geodesic or damped-oscillator equations is required. The physical monopole mass M is used as the unit of length and time. In expressions that are already multiplied by q , m may consistently be replaced by M , because the difference $m - M = O(q)$ would contribute only at $O(q^2)$. For comparisons with the exact q-metric, however, we use the exact relation $m = M/(1+q)$. Figures 1 and 2 are evaluated for $q = \{-0.10, -0.05, 0, 0.05, 0.10\}$, $6 \leq r/M \leq 20$.

Figures 3 and 4 use the analytical solution (58) at $r_0 = 8M$, with $A_0 = 0.05$, $\delta_0 = 0$, and $\gamma M = 0.002$, over $0 \leq t/M \leq 1250$. Figure 4 is constructed from the same trajectories using the analytically differentiated velocity dn/dt , normalized by $\Omega_\theta(0) = \Omega_\theta(r_0, q=0)$. The calculations and plotting were performed in Wolfram Mathematica using machine-precision arithmetic.

The plotting routine used adaptive sampling of the closed analytical functions, with additional recursive refinement in regions of appreciable curvature.

Figure 1 shows

$$\frac{\Omega_\theta}{\Omega} = 1 + q \ln \left[\frac{(1-m/r)^2}{1-2m/r} \right] \quad (67)$$

as a function of r/M . It isolates the loss of spherical degeneracy without being dominated by the overall Keplerian decrease of both frequencies.

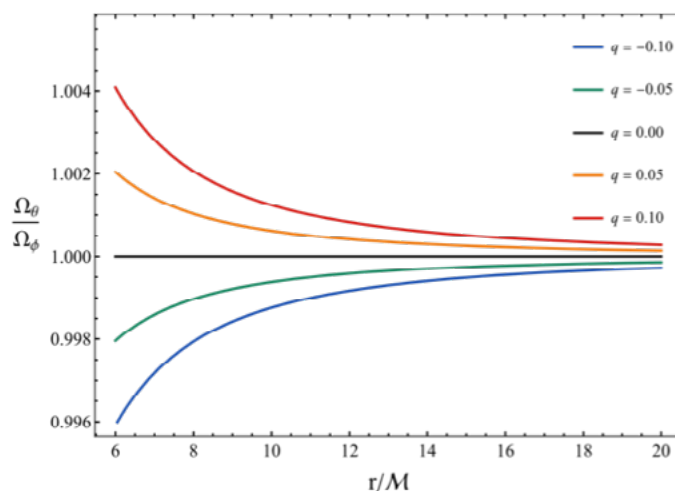


Figure 1. Ratio as a function of for the weak-deformation sample in Eq. (66). The Schwarzschild curve is the spherical baseline; positive and negative shift the ratio to opposite sides of unity.

The second panel shows the normalized vertical-precession frequency Ω_{vp}/Ω . We then compare $\eta(t)$ for several values of q at fixed $r_0=8M$, $A_0=0.05$, $\delta_0=0$, and $\gamma M=0.002$. Here γ , rather than Γ , is deliberately held fixed. All trajectories therefore share the same coordinate-time envelope, while their accumulated phases differ. The final panel shows the corresponding phase portrait.

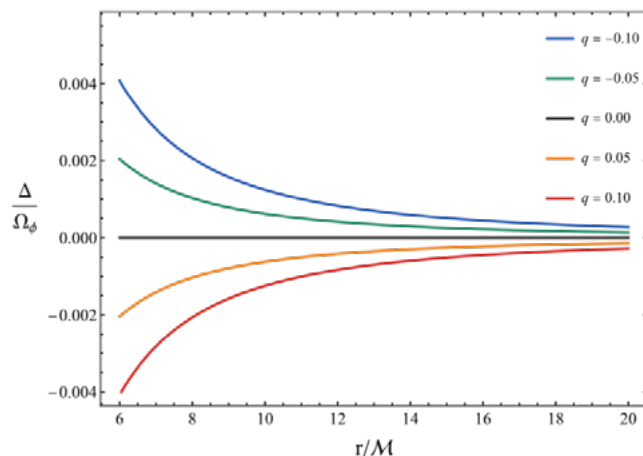


Figure 2. Normalized vertical-precession frequency $\Omega_{vp}/\Omega=(\Omega-\Omega_\theta)/\Omega$. The splitting vanishes for $q=0$ and approaches zero at large radius.

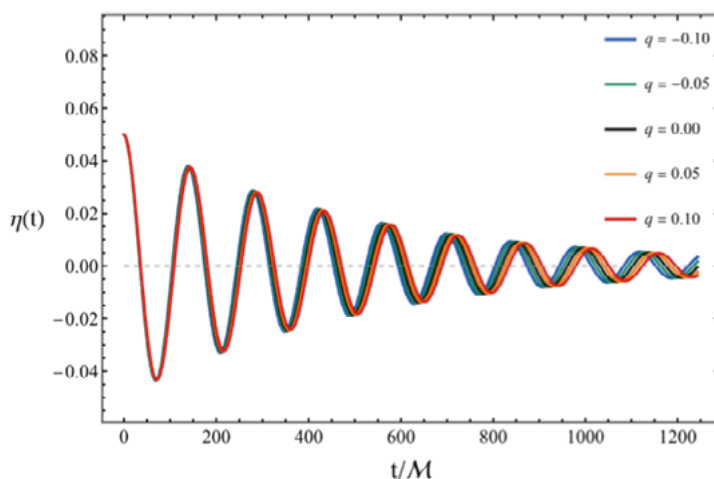


Figure 3. Damped vertical displacement at $r_0=8M$ for $\gamma M=0.002$, $A_0=0.05$, and $\delta_0=0$. Holding γ fixed gives the same exponential envelope for every q , the deformation changes the phase accumulated inside that envelope.

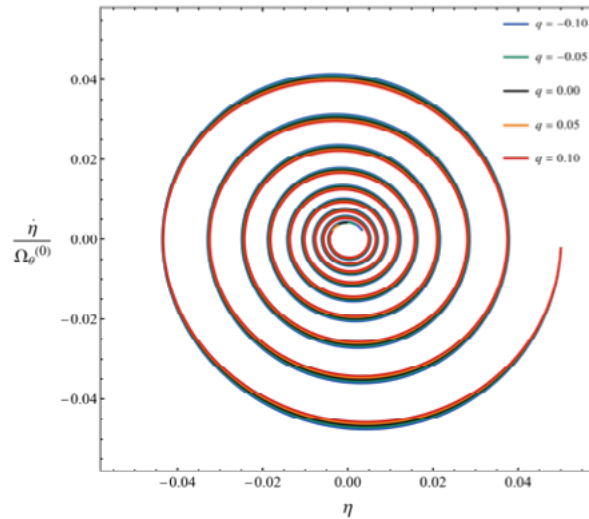


Figure 4. Phase portrait for the trajectories in Fig. 3. The vertical velocity is normalized by $\Omega_\theta^{(0)} \equiv \Omega_\theta(r_0, q=0)$. The inward spirals show the loss of vertical energy in the phenomenological damping model.

Table 1 compares the first-order and exact formulas at the ends of the chosen deformation interval. The largest error in Ω_θ is about 0.33% and occurs for $q=-0.1$ at $r=6M$. The ratio Ω_θ/Ω , which is the main frequency diagnostic, is more accurate and differs from the exact value by less than 0.10% in the same sample.

Table 1. Relative error of the first-order expressions with respect to the exact q-metric at fixed physical mass. Errors are given in percent.

q	r/M	ϵ_{Ω_θ}	$\epsilon_{\Omega_\theta/\Omega}$
-0.10	6	0.332	0.095
-0.10	8	0.247	0.044
-0.10	10	0.193	0.025
0.10	6	0.284	0.067
0.10	8	0.208	0.032
0.10	10	0.162	0.019

For the fixed- γ illustration, the envelope reaches $\eta_f=0.005$ at $t_{set}=1151.29M$. This time is common to all curves because their coordinate-time decay law is the same. The number of vertical cycles is not: it decreases from 8.237 at $q=-0.10$ to 7.939 at $q=0.10$. This small difference is the accumulated effect of the quadrupole-induced frequency shift.

Table 2. Frequency and settling diagnostics at $r_0=8M$ for $\gamma M=0.002$, $A_0=0.05$, and $\eta_f=0.005$.

q	$M\Omega$	$M\Omega_\theta$	N_{set}
-0.10	0.045088	0.044999	8.237
-0.05	0.044643	0.044598	8.164
0	0.044194	0.044194	8.090
0.05	0.043740	0.043786	8.015
0.10	0.043282	0.043375	7.939

Discussion and conclusions

We have examined vertical motion near equatorial circular orbits in the q -metric, working to first order in the deformation parameter. The spherical case $q=0$ serves as the physical reference throughout, while the exact q -metric is used to assess the accuracy of the linear approximation. The main conservative result is Eq. (39), which describes the $O(q)$ splitting between the vertical epicyclic and orbital frequencies at fixed physical monopole mass.

With the convention adopted here, the sign of the shift is determined by the logarithmic term in Eq. (39). This term is positive for $r > 2m$, so that positive q increases Ω_θ/Ω , while negative q decreases it. In the far-field limit, the splitting falls off as qm^2/r^2 and becomes small. The first-order expansion is not reliable arbitrarily close to $r = 2m$, however, because the logarithmic corrections cease to be perturbative there.

A stable vertical perturbation remains oscillatory in the conservative system; the quadrupolar geometry alone does not cause the orbit to settle onto the equatorial plane. Irreversible decay appears only after the phenomenological damping term is added. For a constant proper-time damping coefficient, the amplitude decays at the corresponding proper-time rate. In the numerical examples, we instead hold the coordinate-time coefficient γ fixed. The resulting trajectories therefore have the same coordinate-time decay envelope, although their oscillation frequencies differ.

The deformation consequently changes the phase accumulation and the number of vertical cycles completed before a prescribed near-equatorial threshold is reached. It does not alter the imposed exponential envelope at fixed γ . This distinction is important: the q -metric supplies the restoring frequency, whereas dissipation enters as a separate physical assumption.

The analysis is deliberately local and has several limitations. The damping law is phenomenological, radial motion is frozen at linear order, and the exterior q -metric is not matched to a particular material source. The model therefore does not describe the formation of an accretion disc or a self-gravitating ring. In a more realistic setting, the drag coefficient would depend on the properties of the surrounding medium and on the particle's relative velocity. Allowing simultaneous radial drift would also make the vertical frequency evolve along the trajectory, changing both the decay history and the accumulated phase.

A medium-specific drag law would generally replace the constant coefficient by a function such as $\Gamma = \Gamma(r, q, \rho, v_{rel}, \dots)$, where ρ and v_{rel} characterize the local medium and the particle's motion relative to it. The decay envelope would then be determined by $A_{env}(\tau) = A_0 e^{-\int \Gamma(\tau) d\tau}$, and the settling condition would become $\int_0^\tau \Gamma(\tau) d\tau = \ln(A_0/\eta_f)$. Consequently, the settling time could acquire an additional dependence on q through the gravitational redshift, the orbital velocity, the properties of the surrounding medium, or a simultaneous radial drift. Such model-dependent effects are intentionally excluded from the present minimal treatment, in which the geometrical frequency shift is isolated from the independently prescribed damping rate.

General curvature-based relations for epicyclic frequencies are already known [20, 21], and exact frequency expressions for the γ -metric have been reported previously. The present calculation adds a fixed-physical-mass form of the weak-deformation frequency shift, identifies Ω_θ/Ω as a scale-independent measure of the splitting, and tests the accuracy of the $O(q)$ approximation directly against the exact q -metric. It also shows how this conservative shift enters the settling diagnostics of Eqs. (61)–(63). At the points sampled in Table 1, the differences between the linear and exact results remain within the reported bounds.

These first-order expressions provide a useful reference for weakly deformed q -metric configurations. A natural extension would be to replace the constant damping coefficient by a drag law derived from a specified matter or radiation environment and to evolve the radial and vertical motions simultaneously.

Acknowledgments

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Zhas Galym 2025–2027, Grant No. AP25795219).

Author contributions

A. Muratkhan — performed the analytical calculations, analyzed the results, and prepared the manuscript.

A.S. Taukenova — developed the research methodology, verified the calculations, and scientifically edited the text.

A. Dalelkhan — performed the numerical calculations and prepared the graphs and tables.

A.T. Orazymbet — developed the research concept, coordinated the work, and edited the final version of the manuscript.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest related to the publication of this article.

References

1. D. M. Zipoy, *Topology of some spheroidal metrics*, J. Math. Phys. 7, 1137–1143 (1966). <https://doi.org/10.1063/1.1705005>.
2. B. H. Voorhees, *Static axially symmetric gravitational fields*, Phys. Rev. D 2, 2119–2122 (1970). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.2.2119>.
3. H. Quevedo, S. Toktarbay, and Y. Aimuratov, *Quadrupolar gravitational fields described by the q -metric*, Int. J. Math. Phys. 3(2), 133–139 (2012). <https://ijmph.kaznu.kz/index.php/kaznu/article/view/56>.
4. F. Frutos-Alfaro, H. Quevedo, and P. A. Sánchez, *Comparison of vacuum static quadrupolar metrics*, R. Soc. Open Sci. 5, 170826 (2018). <https://doi.org/10.1098/rsos.170826>.
5. K. S. Virbhadra, *Directional naked singularity in general relativity*, arXiv/9606004 (1996). <https://arxiv.org/abs/gr-qc/9606004>.
6. Z. Stuchlík and J. Schee, *Optical effects in the external field of the gamma metric*, Class. Quantum Grav. 30, 075012 (2013). <https://doi.org/10.1088/0264-9381/30/7/075012>.
7. K. Boshkayev, E. Gasperín, A. C. Gutiérrez-Piñeres, H. Quevedo, and S. Toktarbay, *Motion of test particles in the field of a naked singularity*, Phys. Rev. D 93, 024024 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.93.024024>.
8. S. Toktarbay, H. Quevedo, M. Abishev, and A. Muratkhan, *Gravitational field of slightly deformed naked singularities*, Eur. Phys. J. C 82, 382 (2022). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-022-10230-2>.
9. Idrissov, K. Boshkayev, K. F. Dialektopoulos, A. Urazalina, and D. Utepova, *Geodesic deviation in the q -metric*, Eur. Phys. J. C 85, 319 (2025). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-025-13969-6>.
10. N. Aliev and D. V. Gal'tsov, *Radiation from relativistic particles in nongeodesic motion in a strong gravitational field*, Gen. Relativ. Gravit. 13, 899–912 (1981). <https://doi.org/10.1007/BF00756068>.
11. T. Okazaki, S. Kato, and J. Fukue, *Global trapped oscillations of relativistic accretion disks*, Publ. Astron. Soc. Jpn. 39, 457–473 (1987). <https://doi.org/10.1093/pasj/39.3.457>.
12. M. A. Nowak and R. V. Wagoner, *Diskoseismology: Probing accretion disks. I. Trapped adiabatic oscillations*, Astrophys. J. 353, 247–266 (1990). <https://doi.org/10.1086/168612>.
13. M. A. Abramowicz and W. Kluźniak, *A precise determination of black hole spin in GRO J1655–40*, Astron. Astrophys. 374, L19–L20 (2001). <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20010791>.
14. W. Kluźniak and M. A. Abramowicz, *Strong-field gravity and orbital resonance in black holes and neutron stars—kHz quasi-periodic oscillations (QPO)*, Acta Phys. Pol. B 32, 3605–3612 (2001).
15. G. Török and Z. Stuchlík, *Radial and vertical epicyclic frequencies of Keplerian motion in the field of Kerr naked singularities*, Astron. Astrophys. 437, 775–788 (2005). <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20052825>.
16. P. J. Montero, O. Zanotti, J. A. Font, and L. Rezzolla, *Oscillations of vertically integrated relativistic tori—I. Axisymmetric modes in a Schwarzschild spacetime*, Mon. Not. R. Astron. Soc. 354, 1040–1052 (2004). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2004.08265.x>.
17. E. Rubio-Herrera and W. H. Lee, *Oscillations of thick accretion discs around black holes—II. Effect of the angular momentum distribution*, Mon. Not. R. Astron. Soc. 362, 789–798 (2005). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2005.09357.x>.
18. S. Faraji, A. Trova, and H. Quevedo, *Relativistic equilibrium fluid configurations around rotating deformed compact objects*, Eur. Phys. J. C 82, 1149 (2022). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-022-11075-5>.

19. S. Faraji, *The impact of compact object deformation on thin accretion disk properties*, Eur. Phys. J. C 85, 148 (2025). <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-025-13794-x>.
20. R. S. S. Vieira, W. Kluźniak, and M. A. Abramowicz, *Curvature dependence of relativistic epicyclic frequencies in static, axially symmetric spacetimes*, Phys. Rev. D 95, 044008 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.95.044008>.
21. J. F. M. Delgado, C. A. R. Herdeiro, and E. Radu, *Epicyclic frequencies for a generic ultracompact object*, Phys. Rev. D 106, 064054 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.106.064054>.
22. F. D. Ryan, *Gravitational waves from the inspiral of a compact object into a massive, axisymmetric body with arbitrary multipole moments*, Phys. Rev. D 52, 5707–5718 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.52.5707>.
23. G. Pappas and T. P. Sotiriou, *Geodesic properties in terms of multipole moments in scalar–tensor theories of gravity*, Mon. Not. R. Astron. Soc. 453, 2862–2876 (2015). <https://doi.org/10.1093/mnras/stv1819>.
24. Toshmatov, D. Malafarina, and N. Dadhich, *Harmonic oscillations of neutral particles in the γ -metric*, Phys. Rev. D 100, 044001 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.100.044001>.
25. Bini, R. T. Jantzen, and L. Stella, *The general relativistic Poynting–Robertson effect*, Class. Quantum Grav. 26, 055009 (2009). <https://doi.org/10.1088/0264-9381/26/5/055009>.
26. V. De Falco, P. Bakala, E. Battista, D. Lančová, M. Falanga, and L. Stella, *The three-dimensional general relativistic Poynting–Robertson effect I: Radial radiation field*, Phys. Rev. D 99, 023014 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.99.023014>.

А. Мұратхан¹, А.С. Тәукенова¹, А. Дәлелхан², А.Т. Оразымбет*¹

¹Теориялық және ядролық физика кафедрасы, әл-Фараби атындағы

Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Физика кафедрасы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті,

Физика кафедрасы, Алматы, Қазақстан

(E-mail: muratkhan.aray@kaznu.kz, liya_tauken@mail.ru, dalelkhankyzy.a@qyzpu.edu.kz,

*ayazhan.orazymbet@kaznu.edu.kz)

Әлсіз деформацияланған q–метрика кеңістік-уақытындағы вертикаль эпициклдік орнықтылық және диссипативтік орнығу

Аңдатпа. Біз әлсіз деформацияланған q–метрика кеңістік-уақытының экваторлық жазықтығына жақын аймақтағы массалы сынақ бөлшектерінің қозғалысын зерттейміз. Өлшемсіз квадруполь параметрі бойынша бірінші реттік жуықтауда жұмыс істей отырып және физикалық монопольдік массаны тұрақты сақтай отырып, экваторлық шеңберлік орбиталар үшін орбиталық бұрыштық жылдамдық пен вертикаль эпициклдік жиілікті қорытып шығарамыз. кезінде Шварцшильд шегі қалпына келеді, ал нөлден өзгеше квадруполь вертикаль және азимуттық жиіліктер арасындағы дегенерацияны деңгейінің өзінде жояды.

Одан кейін ауытқыған орбитаның экваторлық жазықтыққа біртіндеп жақындауын сипаттау үшін сызықтандырылған вертикаль теңдеуге шағын феноменологиялық демпфирлеу мүшесі енгізіледі. Консервативтік жағдайда бөлшек осы жазықтықтың маңында амплитудасы кемімей тербелуін жалғастырады. Демпфирлеу болған кезде амплитуда экспоненциалды түрде кемиді. Квадрупольдік деформация вертикаль тербеліс жиілігін және соның салдарынан берілген орнығу шегіне жеткенге дейін орындалатын циклдер санын өзгертеді. Алайда ол сөнудің уақыт масштабын анықтамайды, өйткені бұл масштаб қабылданған демпфирлеу тәсілінен туындайды. Біздің сандық мысалдарымызда координаталық уақыт бойынша демпфирлеу коэффициенті тұрақты сақталғандықтан, траекториялардың экспоненциалдық ораушысы бірдей, бірақ олардың тербеліс жиіліктері әртүрлі болады.

Дәл q–метрикамен салыстыру бірінші реттік жуықтауды тікелей тексеруге де мүмкіндік береді. Қарастырылған және аймағында вертикаль жиіліктің салыстырмалы қателігі 0.34%-дан аспайды, ал сәйкес жиіліктер қатынасы 0.10%-дан төмен қателікпен беріледі. Бұл нәтижелер диссипативтік орнығу тәуелсіз

түрде енгізілген модель аясында квадрупольдік геометрияның вертикаль орбиталық динамикасы қалай өзгертетінін айқын көрсетеді.

Түйін сөздер: q -метрика; квадрупольдік деформация; шеңберлік геодезиялық орбиталар; вертикаль эпидиклдік жиілік; диссипативтік орнығу.

А. Муратхан¹, А.С. Таукенова¹, А. Дәлелхан², А.Т. Оразымбет^{*1}

¹*Кафедра теоретической и ядерной физики, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Кафедра физики, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан*

(E-mail: muratkhan.aray@kaznu.kz, liya_tauken@mail.ru, dalelkhankyzy.a@qyzpu.edu.kz,
*ayazhan.oraizymbet@kaznu.edu.kz)

Вертикальная эпидиклическая устойчивость и диссипативное оседание в пространстве-времени слабо деформированной q -метрики

Аннотация. В данной работе исследуется движение массивных пробных частиц вблизи экваториальной плоскости пространства-времени слабо деформированной q -метрики. В приближении первого порядка по безразмерному квадрупольному параметру, при сохранении фиксированной физической монополярной массы, выводятся орбитальная угловая скорость и вертикальная эпидиклическая частота для экваториальных круговых орбит. При восстановливается предел Шварцшильда, тогда как ненулевой квадруполь устраняет вырождение между вертикальной и азимутальной частотами уже в порядке.

Затем в линеаризованное уравнение вертикального движения вводится малый феноменологический член затухания, предназначенный для описания постепенного приближения возмущённой орбиты к экваториальной плоскости. В консервативном случае частица продолжает совершать колебания относительно этой плоскости без уменьшения амплитуды. При наличии затухания амплитуда уменьшается экспоненциально. Квадрупольная деформация изменяет частоту вертикальных колебаний и, следовательно, количество циклов, совершаемых до достижения заданного порога оседания. Однако она не определяет временной масштаб затухания, который задаётся принятой моделью демпфирования. Поскольку в численных примерах коэффициент демпфирования по координатному времени сохраняется постоянным, траектории имеют одинаковую экспоненциальную огибающую, но колеблются с различными частотами.

Сравнение с точной q -метрикой также обеспечивает непосредственную проверку приближения первого порядка. В исследованной области и относительная погрешность вертикальной частоты остаётся ниже 0.34%, тогда как соответствующее отношение частот воспроизводится с точностью лучше 0.10%. Полученные результаты наглядно показывают, каким образом квадрупольная геометрия изменяет вертикальную орбитальную динамику в рамках модели, в которой диссипативное оседание вводится независимо.

Ключевые слова: q -метрика; квадрупольная деформация; круговые геодезические орбиты; вертикальная эпидиклическая частота; диссипативное оседание.

Information about the authors:

Muratkhan Aray – PhD, Senior Lecturer, Department of Theoretical and Nuclear Physics, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Taukenova Aliya – PhD, Associate Professor, Department of Theoretical and Nuclear Physics, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Dalelkhankyzy Anar – Department of Physics, Kazakh National Women’s Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan.

Orazymbet Ayazhan – Master of Science, Lecturer, Researcher, National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Мұратхан Арай – PhD, аға оқытушы, Теориялық және ядролық физика кафедрасы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

Тәукенова Әлия – PhD, қауымдастырылған профессор, Теориялық және ядролық физика кафедрасы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

Далелханқызы Анар – Физика кафедрасы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.

Оразымбет Аяжан – жаратылыстану ғылымдарының магистрі, оқытушы, Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхананың ғылыми қызметкері, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

Муратхан Арай – PhD, старший преподаватель кафедры теоретической и ядерной физики, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

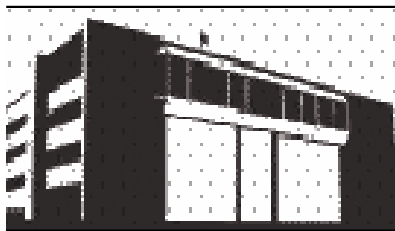
Таукенова Алия – PhD, ассоциированный профессор кафедры теоретической и ядерной физики, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

Далелханқызы Анар – кафедра физики, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан.

Оразымбет Аяжан – магистр естественных наук, преподаватель, научный сотрудник национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



ХҒТАР 29.19.16; 29.19.22
Ғылыми мақала

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-235-247>

Графен оксидімен модификацияланған хитозан негізіндегі биоүйлесімді композиттік трек мембраналарын дайындау және олардың құрылымын, биоүйлесімділігі мен тасымалдау қасиеттерін кешенді зерттеу

Жумабаев А.М.^{*1,2} , Ракишева С.Р.¹ , Есенгалиева Н.Б.¹ , Бабенова А.М.¹ ,
Қойшыбайқызы Т.² , Иванов И.А.¹ , Шокаев А.М.² 

¹ Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің
Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан.

² Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

E-mail: *a.zhumabayev@inp.kz, s.rakisheva@inp.kz, n.esengalieva@inp.kz,
aigerimbabenova@gmail.com, tkoishybaikyzy04@gmail.com, i.ivanov@inp.kz, ,
aibek.shokayev@gmail.com

Аңдатпа. Хитозан негізінде графен оксидімен (GO) модификацияланған биоыдырайтын композиттік тректік мембраналар дайындалды. SRIM әдісі арқылы ауыр иондармен сәулелендірудің қажетті параметрлері анықталды. Одан кейін химиялық өңдеу жағдайларын оңтайландыру шарттары таңдалып, толық өтетін кеуекті құрылым қалыптастырылды. Қалыптастырылған мембраналардың құрылымы мен құрамын зерттеу үшін РФЭС және СЭМ әдістері қолданылды, ал олардың термиялық қасиеттері термогравиметриялық талдау арқылы зерттелді. Зерттеу нәтижелері мембраналардың графен оксидімен жақсы модификацияланғанын, тректік кеуектердің түзілгенін және композиттердің термиялық тұрақтылығының артқанын растады. Биоүйлесімділікті зерттеу нәтижесінде 1,0 мг/мл концентрацияда мембрана экстракттарының жасушаларға деген кері әсері байқалмады. Электрохимиялық импеданстық спектроскопия зерттеуіне сәйкес, графен оксидін қосу мембрананың көлемдік кедергісін төмендетіп, иондық өткізгіштігін арттырғаны анықталды. Оның ең жоғарғы мәні GO мөлшері 0,5 масс.%. болған кезде байқалды. Зерттеу барысында мембраналарды дайындау, олардың құрылымын сипаттау, биоүйлесімділігін бағалау және электрохимиялық қасиеттерін анықтау кезеңдері бірізді түрде жүргізілді. Бұл зерттеу мембраналардың әртүрлі қасиеттерін жүйелі түрде сипаттауға мүмкіндік берді. Дайындалған мембраналарды толық

Жіберілді 24.08.2026. Өзгертілді 9.09.2026. Қабылданды 10.09.2026. Онлайн қол жетімді 30.09.2026.

*Хат-хабар авторы

қатты күйдегі суперконденсаторларға арналған гель-полимерлі электролиттердің матрицалары ретінде қолданудың келешегі зор.

Түйін сөздер: трек мембраналары; хитозан; графен оксиді; биоүйлесімділік; гель-полимерлі электролит; толық қатты күйдегі суперконденсаторлар.

Кіріспе

Тасымалды электронды құрылғылардың, иілгіш сенсорлар мен имплантацияланатын медициналық құрылғылардың қарқынды дамуы энергияны жинақтауға арналған жинақы, қауіпсіз және механикалық тұрғыдан иілгіш жүйелерге деген сұранысты арттыруда. Ең перспективалы шешімдердің бірі ретінде жоғары меншікті қуатымен, жылдам зарядталуымен, ұзақ қызмет ету мерзімімен және сұйық электролиттің болмауына байланысты жоғары қауіпсіздік деңгейімен сипатталатын толық қатты күйдегі суперконденсаторлар қарастырылуда [1,2]. Мұндай құрылғылардың маңызды бөліктерінің бірі — иондардың тасымалдануын, құрылғы беріктігінің сақталуын және электродтардың бір-бірінен бөлінуін қатар қамтамасыз ететін гель-полимерлі электролиттер.

Табиғи биоыдырайтын полимерлер гель-полимерлі электролиттердің матрицалары ретінде барған сайын үлкен қызығушылық тудыруда. Хитозан биоүйлесімділігімен және үлдір түзу қабілетімен және уытсыздығымен ерекшеленеді. Сонымен қатар оның құрамында химиялық модификация жүргізуге мүмкіндік беретін амин және гидроксил топтары көп болғандықтан, перспективалы материалдардың бірі болып саналады [3]. Дегенмен, хитозанның ісінуі жоғары, механикалық беріктігі төмен және иондық өткізгіштігі салыстырмалы түрде аз. Бұл қасиеттері оның практикалық қолданысын шектейді. Осыған байланысты хитозан негізіндегі композиттік материалдарды жасауға қызығушылық артып отыр [4].

Хитозанды модификациялаудың тиімді тәсілдерінің бірі — меншікті бетінің ауданы жоғары және құрамында оттегі бар функционалдық топтары көп графен оксидін (GO) енгізу [5,6]. Осы қасиеттерінің арқасында GO-ны хитозан құрамына енгізу полимер арасындағы өзара әрекеттесуді күшейтіп, материалдың механикалық қасиеттерін жақсартуға және иондардың қозғалысын жеңілдетуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, тректік өңдеу әдісін қолдану арқылы мембранада реттелген кеуектер түзіп, оның тасымалдау қасиеттерін жақсартуға болады. Бұл әдіс кеуектерінің өлшемі мен тығыздығы бақыланатын мембраналарды алуға мүмкіндік береді [7]. Хитозан-графенді композиттерге деген қызығушылық жоғары болғанымен, олардан тректік мембраналар алу бойынша зерттеулер әлі де аз.

Осыған байланысты бұл жұмыстың мақсаты - графен оксидімен модификацияланған хитозан негізіндегі биоыдырайтын композиттік тректік мембраналарды әзірлеу, оларды қалыптастыру жағдайларын оңтайландыру, сондай-ақ, құрылымын, термиялық тұрақтылығын, биоүйлесімділігі мен тасымалдау қасиеттерін кешенді зерттеп, гель-полимерлі электролиттердің матрицалары ретінде қолдану мүмкіндігін бағалау.

Әдістеме

Зерттеу барысында молекулалық массасы 150-350 кДа болатын хитозан (Ch) (Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd, Үндістан), 2-5 қабатты графен оксиді (GO) (Nanografi, Түркия), сондай-ақ Sigma Aldrich (Германия) өндірісіндегі сірке қышқылы, мочевина және натрий гидроксиді қолданылды. Барлық ерітінділерді дайындау үшін деиондалған су пайдаланылды.

Хитозан негізінде ТМ алу

Үлдірлерді дайындау үшін массасы 0,5 г бастапқы хитозан ұнтағы 2%-дық сірке қышқылының 25 мл сулы ерітіндісінде ерітілді. Қоспа полимер толық ерігенге дейін 40 °C температурада шейкерде 12 сағат бойы ұсталды. Алынған ерітінді шыны субстратқа құйылып, TMAX-MS-ZN320B жайылғыш машинасының көмегімен қажетті қалыңдыққа дейін жайылды. Кейін үлгілер бөлме температурасында 24 сағат бойы кептірілді.

Композиттік үлгілерді дайындау кезінде бастапқы хитозан ерітіндісіне ерітінді құрамындағы GO 0,1 масс.%, 0,2 масс.%, 0,5 масс.%, 1 масс.% болатындай мөлшерде графен оксиді қосылды. GO кон-

центрациясының (0,1–1,0 масс.%) диапазоны әдебиет деректері мен алдын ала жүргізілген тәжірибелер бойынша таңдалды. Бұл таңдалған аралық GO-тің шамадан тыс агрегациялануын болдырмай, оның хитозан матрицасында таралуын бағалауға мүмкіндік береді. Қоспаның гомогенділігін арттыру үшін дайындалған ерітінділер шейкерде 5 тәулік бойы араластырылды, бұл хитозанның ерітіндіде толық гидратациялануына және GO бөлшектерінің біркелкі таралуына жағдай жасады. Араластырудан кейін GO нанобөлшектерінің дисперсиясын жақсарту үшін ерітінділерге қосымша ультрадыбыстық өңдеу жүргізілді.

SRIM есептеулерінің (1-кесте) нәтижелерін ескере отырып, қалыңдығы 15–20 мкм болатын хитозан үлдірлері ДЦ-60 үдеткішінде ауыр иондармен сәулелендірілді. Үлдірлер 1,75 МэВ/нуклон энергиясы бар үдетілген $^{84}\text{Kr}^{15+}$ иондарының шоғырымен сәулелендірілді, ал сәулелендіру флюенсі $1,5 \times 10^7 - 5,0 \times 10^7$ ион/см² аралығында өзгертілді.

Сәулелендіруден кейінгі кеуектердің тығыздығы Marker бағдарламасының көмегімен ПЭТФ негізіндегі бақылау үлдірлерін пайдалану арқылы анықталды. Талдау барысында сәулелендірілген бақылау үлгілерінің ені мен ұзындығы бойынша кемінде 5 үлгі қарастырылды. Нәтижесінде ГПЭ ТМ-дегі кеуектердің тығыздығы $4,12 \times 10^7$ пор/см² құрады.

Сәулелендірілген үлдірлерді химиялық өңдеу мочевины (Urea) мен натрий гидроксиді негізіндегі ерітіндіде жүргізілді [8,9]. Химиялық өңдеу ерітіндісіндегі компоненттердің қатынасы келесі аралықта өзгертіліп отырды: NaOH:Urea, M= 2:1; 2:1,5; 1:1. Өңдеу температурасы -15-тен 0 °C-қа дейін өзгертілді. Химиялық өңдеуден кейін үлдірлердің pH мәні бейтарап деңгейге жеткенге дейін деиондалған сумен бірнеше рет жуылып кейін 20 °C температурада вакуумдық кептіру шкафында 12 сағат бойы кептірілді. Зерттелетін мембраналардың кеуек өлшемі Хагена–Пуазейль теңдеуін (1) пайдалана отырып, манометриялық әдіспен анықталды. Әрбір үлгі үшін кемінде үш тәуелсіз өлшеу жүргізілді.

$$Q = \frac{8\pi}{6MRT} \sqrt{\frac{n \cdot r^2}{\Delta p \cdot l}} \quad (1)$$

мұндағы, Δp – құралдағы қысымдар айырмасы, МПа; M – газдың молекулалық массасы, дин×см⁻²; R – әмбебап газ тұрақтысы, эрг/(моль К); n – мембрананың 1 см² ауданындағы кеуектердің тығыздығы, кеуек/; l – мембрананың қалыңдығы, см; T – температура, К.

ТМ құрылымы мен құрамын талдау

Бет морфологиясы мен кеуектер құрылымын зерттеу үшін сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі қолданылды. СЭМ кескіндері Phenom ProX үстел үсті сканерлеуші электрондық микроскопының (Thermo Scientific, Массачусетс, АҚШ) көмегімен үдеткіш кернеуі 15 кэВ болғанда және 1000 есе ұлғайтуда алынды.

Химиялық құрам рентгендің фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС) әдісімен Thermo Scientific K-Alpha (Уолтем, Массачусетс, АҚШ) Al K α (1486,6 эВ) монохроматтық сәулелену көзін пайдалана отырып зерттелді. Жалпы шолу спектрлері мен жоғары ажыратымдылықтағы спектрлер сәйкесінше 200 және 30 эВ өткізу энергиясында 1,0 және 0,1 эВ қадаммен тіркелді. Өлшеулер 100 мс экспозиция уақытында, 90° шолу бұрышында, $\leq 2 \times 10^{-9}$ Тор қысымында және 400 мкм дақ өлшемінде жүргізілді.

ТМ биологиялық үйлесімділігін зерттеу

Эксперименттік үлгілер екі жағынан 30 минуттан ультракүлгін сәулемен стерильдендірілді. Экстракттарды алу үшін үлгілер сарысуы DMEM ортасында (200 мг/мл) 37°C температурада 24 сағат бойы инкубацияланды. Центрифугалаудан кейін (20 000 g, 40 мин) супернатантқа соңғы концентрациясы 10% болатындай фетальді бұқа сарысуы (FBS) қосылды. Жұмыс ерітінділері материалдың 1,0 және 5,0 мг/мл концентрацияларында дайындалды.

Зерттеуде NIH3T3 (CRL-1658, ATCC) тышқан фибробласттарының жасушалық желісі пайдаланылды. Жасушалар құрамында 10% FBS және 1% пенициллин/стрептомицин бар DMEM (Gibco) қоректік ор-

тасында 37°C температурада және 5% CO₂ атмосферасында өсірілді.

Жасушалардың өміршеңдігі талдау.

Жасушалардың өміршеңдігі Cell Counting Kit-8 (ССК-8, Sigma-Aldrich) әдісімен бағаланды. NIH3T3 жасушалары 96 ұяшықты планшеттерге (1×10^4 жасуша/ұяшық) себіліп, үлгілердің экстракттарымен 24 сағат бойы инкубацияланды. Одан кейін әрбір ұяшыққа 10 мкл ССК-8 реагенті қосылып, 1 сағат бойы инкубацияланды. Содан соң Synergy Hybrid H1 микропланшеттік ридерінде (BioTek, АҚШ) 450 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздық өлшенді. Жасушалардың өміршеңдігі 100% деп қабылданған бақылау үлгісіне қатысты есептелді.

Барлық эксперименттер үш тәуелсіз қайталанымда ($n = 3$) жүргізілді. Нәтижелер орташа мән $\pm$ стандартты ауытқу ($M \pm SD$) түрінде ұсынылды. Айырмашылықтардың статистикалық маңыздылығы $p \leq 0,05$ кезінде Стьюденттің тәуелсіз таңдауларға арналған t-критерийі арқылы бағаланды.

Электрохимиялық талдау

Барлық өлшеулер бөлме температурасында VersaSTAT 3 потенциостатының (AMETEK Scientific Instruments, АҚШ) көмегімен жүргізілді.

Электрохимиялық импеданстық спектроскопия (ЭИС) заряд тасымалдануының көлемдік кедергісін Ω бағалау және гель-полимерлі электролиттердің меншікті иондық өткізгіштігін Ω есептеу үшін қолданылды. ЭИС өлшеулері 100 кГц-тен 0,1 Гц-ке дейінгі жиілік диапазонында жүргізілді. Ол үшін қатты күйдегі өлшеулер кезінде тығыз жанасуды қамтамасыз ететін тот баспайтын болаттан жасалған арнайы екі электродты ұяшық-ұстағыш пайдаланылды.

Диаметрі 16 мм болатын дискілер түрінде кесіп алынған үлгілердің иондық өткізгіштігі (2) формула бойынша анықталды:

$$\sigma = \frac{L}{A \times R} \quad (2)$$

мұндағы, L — үлдір қалыңдығы (см); A — жанасу ауданы (см²); иондық өткізгіштікті есептеу үшін $R=R_b$ — Найквист диаграммасынан анықталатын көлемдік кедергі қолданылады.

Нәтижелер мен талқылау

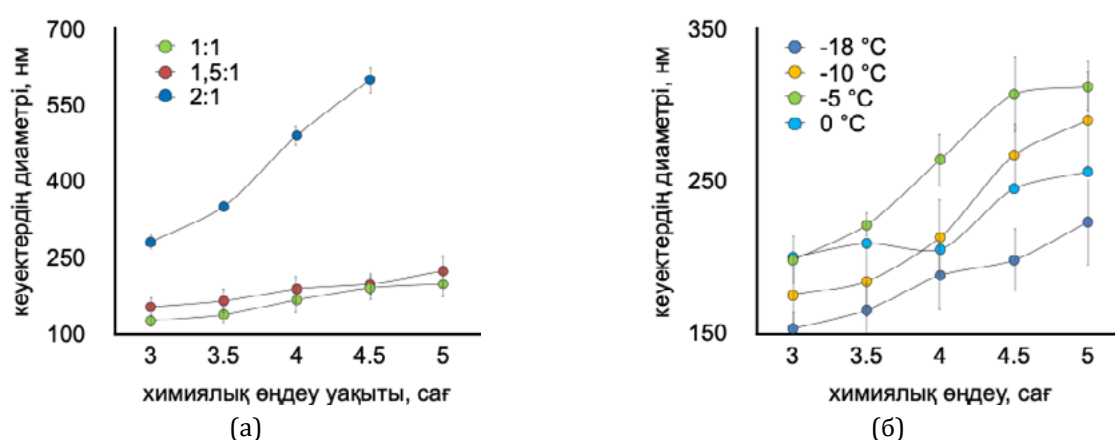
1. *Ch_OG TM алу және оларды химиялық өңдеудің оңтайлы шарттарын анықтау.*

Қосымша ақпарат файлында ұсынылған SRIM есептеу нәтижелерін талдау графен оксидінің хитозан матрицасындағы мөлшерінің өзгеруі үдетілген ауыр криптон иондарының материалмен өзара әрекеттесу сипатына іс жүзінде әсер етпейтінін көрсетті. GO мөлшері 0-ден 1,0 масс.% дейін артқан кезде электрондық энергия шығындарының (dE/dx) мәні аз ғана өзгереді: 147 МэВ энергия кезінде ол 57,08–57,03 кэВ/мкм аралығын құрайды, ал ядролық тежеудің үлесі шамамен 0,11 кэВ/мкм деңгейінде сақталады. Бұл латентті тректердің түзілу процесі негізінен электрондық тежелумен анықталатынын және графен толтырғышының аз мөлшерінде іс жүзінде тәуелді еместігін көрсетеді. Ұқсас заңдылық иондардың жалпы жүру қашықтығы үшін де байқалады: 147 МэВ энергия кезінде бұл көрсеткіш 24,80 мкм-ден 24,57 мкм-ге дейін ғана өзгереді. Графен оксиді мөлшерінің артуына байланысты иондардың жүру қашықтығының, сондай-ақ, жүргізілген есептеулер барысында бойлық және көлденең стрэгглинг мәндерінің аздап төмендеуі байқалды. Мұны композит құрамына GO енгізілуіне байланысты материалдың орташа тығыздығының шамалы өсуімен байланыстыруға болады. Дегенмен, аталған өзгерістердің шамасы 1-2%-дан аспайды, сондықтан олар латентті тректердің түзілуіне айтарлықтай ықпал етпейді. Осыған байланысты GO мөлшерінің өзгеруі қолданылатын сәулелендіру жағдайларын қайта қарауды қажет етпейді және барлық зерттелген үлгілерді бірдей параметрлерде сәулелендіруге мүмкіндік береді.

SRIM бағдарламасында жүргізілген есептеу нәтижелерінің негізінде кейінгі тректік мембраналарды қалыптастыру үшін 1,75 МэВ/нуклон (147 МэВ) энергиясы бар ⁸⁴Kr¹⁵⁺ иондары таңдалды. Бұл энергия

иондардың шамамен 25 мкм толық жүру қашықтығын қамтамасыз етеді. Осы көрсеткішке сәйкес мембраналардың қалыңдығы 15-20 мкм болатын үлдірлер дайындалды, бұл ауыр иондардың материалдың бүкіл қалыңдығы арқылы өтуіне және өтпелі латентті тректердің түзілуіне қолайлы жағдай жасайды.

Хитозанның сілтілі ерітінділердің басым бөлігіндегі жоғары ерігіштігі бүкіл полимерлік матрицаның тез бұзылуына әкеледі, соның салдарынан латентті тректерді селективті түрде өңдеу іс жүзінде мүмкін болмайды. Осыған байланысты хитозан негізіндегі тректік мембраналарды алуға арналған зерттеулердің саны әлі де өте шектеулі болып отыр. Әдебиет деректерін талдау негізінде натрий гидроксиді мен мочевиінаға (NaOH/Urea) негізделген өңдеу жүйесі таңдалды [8,9], бұл жүйе полимер матрицасының жалпы еруін баяулата отырып, радиациялық зақымданған аймақтарды өңдеуге мүмкіндік береді. Химиялық өңдеу жағдайларын анықтау кезінде NaOH пен мочевиінаның қатынасы, ерітінді температура-сы және өңдеу уақыты негізгі өзгермелі параметрлер ретінде қарастырылды. Осы параметрлердің кеуек түзілу процесіне әсері зерттелді. (1) теңдеу бойынша есептелген кеуектердің орташа диаметрінің өзгеру нәтижелері 1-суретте көрсетілген.



1-сурет. Ch_OG TM кеуектерінің диаметрінің NaOH:Urea өңдеу ерітіндісі компоненттерінің арақатынасына тәуелділігі (температура -18,0 °C, химиялық өңдеу уақыты - 4 сағат) (а) және химиялық өңдеу температурасына байланысты (NaOH:Urea = 1,5:1 қатынасында) (б)

1а-суреттен өңдеу ерітіндісі компоненттерінің арақатынасы кеуектердің қалыптасу жылдамдығына тікелей әсер ететіні байқалады. NaOH:Urea = 2:1 қатынасында өңдеу ең жоғары жылдамдықпен жүреді. Бес сағаттық өңдеуден кейін кеуектердің орташа диаметрі шамамен 600 нм-ге дейін ұлғайған. Сонымен бірге, бұл жағдайда ерітінді тек сәулелену нәтижесінде өзгерген аймақтарға ғана емес, үлдірдің жалпы бетіне де белсенді әсер етеді. Сондықтан өңдеудің таңдамалылығы төмендеп, хитозан матрицасының артық еру қаупі жоғарылайды. Компоненттердің арақатынасы 1:1 болған кезде, керісінше, кеуек түзілу процесі баяулайды. Өңдеу 5 сағатқа созылғанның өзінде олардың диаметрі 200 нм шамасынан аспайды. Мұндай жағдай латентті тректерді қажетті деңгейде ашу үшін өңдеу қарқындылығының жеткіліксіз екенін көрсетеді. Оңтайлы нәтиже NaOH:Urea=1,5:1 қатынасында байқалды, мұнда полимер матрицасының еру процесі күрт жеделдемей, кеуектер диаметрінің бақыланатын түрде ұлғаюы қамтамасыз етіледі. Мұндай нәтижесі сәулелену кезінде бұзылған аймақтардың сілтілік гидролизі мен мочевиінаның хитозан матрицасына тигізетін әсерінің өзара үйлесуімен түсіндіруге болады. Яғни, өңдеу жағдайлары латентті тректердің ашылуына жеткілікті болғанымен, қоршаған полимердің шамадан тыс еруіне жол бермейді. Осы нәтижелерді ескере отырып, келесі тәжірибелерде NaOH:Urea = 1,5:1 қатынасы қолданылды. Аталған құрам кеуек өлшемін қажетті шекте біртіндеп өзгертуге және өңдеу нәтижелерінің тұрақтылығын қамтамасыз етуге мүмкіндік берді.

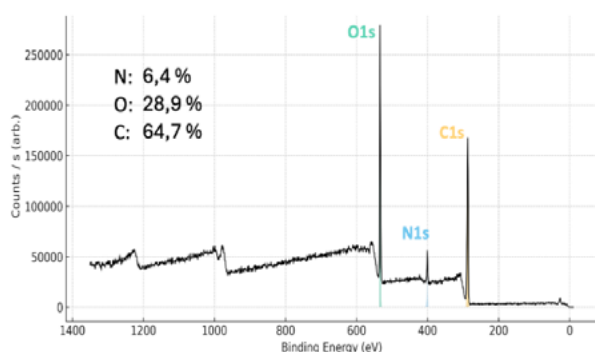
Өңдеу температурасының жоғарылауы гидроксид-иондарының диффузиясын және хитозан матрицасының сәулелену әсерінен деструкцияланған аймақтарындағы β -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидтік байланыстар-

дың сілтілік гидролизін жеделдетеді. Бұл латентті тректердің селективті еру жылдамдығының артуына, соның нәтижесінде кеуектердің орташа диаметрінің заңды түрде ұлғаюына әкеледі [10,11].

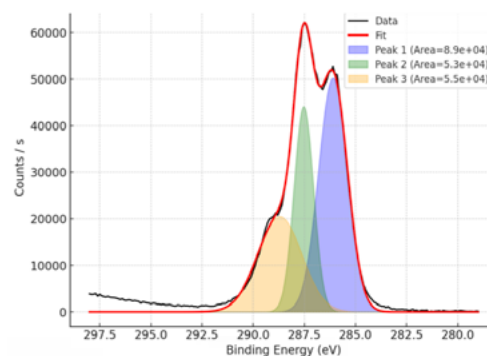
2. Ch_GO TM құрылымы мен химиялық құрамын талдау

Әзірленген Ch_GO TM тректік мембраналарының (TM) беттік қабатының элементтік құрамын және ондағы элементтердің химиялық күйін анықтау мақсатында рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС) жүргізілді. Шолу спектрінен хитозанға тән көміртек (C), оттегі (O) және азот (N) элементтері анықталды. Спектрде қосымша тректерді қалыптастыру және кейінгі өңдеу кезеңдерінен соң мембрананың айтарлықтай өзгермегенін көрсетеді.

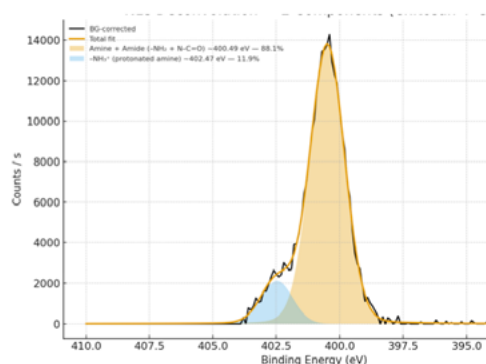
N1s спектрінде аминдік, амидтік және протондалған амин топтарына сәйкес келетін компоненттер анықталды. Бұл модификациядан кейін хитозанның функционалдық топтарының сақталғанын растайды. O1s спектрінде гидроксил, эфир, карбонил және карбоксил топтарына жататын оттегі түрлері анықталды. Аталған топтардың болуы хитозан құрамымен қатар, GO енгізілгенін де көрсетеді. C1s спектрінде C-C/C-H, C-N/C-O және O-C=O байланыстарына сәйкес келетін компоненттер анықталды. Бұл хитозан матрицасы мен графен оксиді арасында молекулааралық өзара әрекеттесулердің түзілгенін дәлелдейді. Алынған нәтижелер әзірленген тректік мембраналар бетінің графен оксидімен сәтті модификацияланғанын көрсетеді.



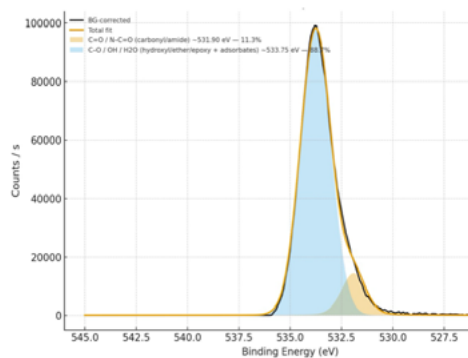
(а)



(б)



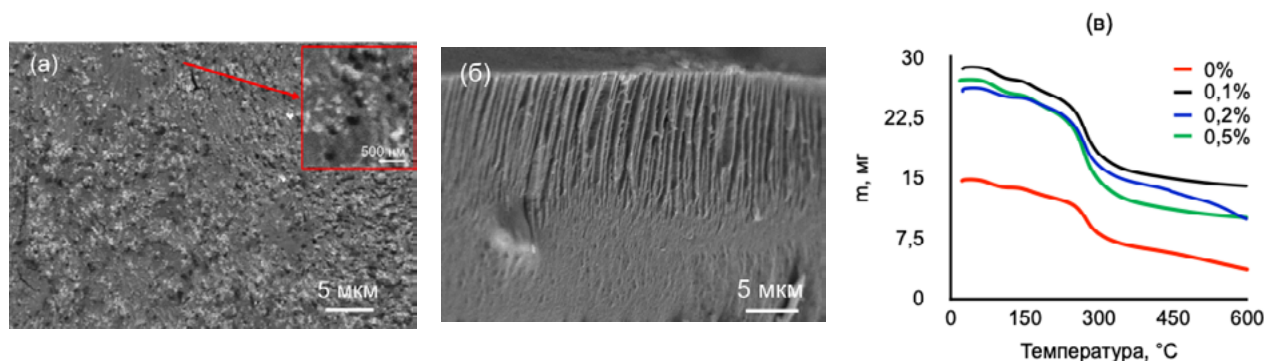
(в)



(г)

2-сурет. Ch_GO (0,2 масс.% GO) үлгісінің XPS шолу спектрі, онда C, N және O элементтеріне тән шыңдар көрсетілген. Кірістірме шолуда сканерлеу нәтижесінде есептелген беттік атомдардың концентрациялары (а), сондай-ақ Ch_GO TM үшін C 1s (б), O 1s (в) және N 1s (г) аймақтарындағы жоғары ажыратымдылықтағы спектрлер келтірілген.

Химиялық өңдеу нәтижесінде мембранада кеуекті құрылымның пайда болғанын анықтау үшін үлгілерге сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) арқылы талдау жүргізілді (3-сурет). Зерттеу барысында графен оксиді қосылған хитозан мембраналарының электрондық шоққа сезімтал екені анықталды.



3-сурет. Ch_GO (GO 0,2 масс.%) ТМ бетінің (а) және көлденең сынған қимасының (б) электрондық микрофотосуреттері, GO мөлшеріне байланысты Ch ТМ термогравиметриялық талдау (ТГА) қисықтары (в).

Электрондық шоқтың қарқындылығы барынша төмен болған жағдайда да үлгі бетінде сәулеленуге байланысты айқын өзгерістер орын алды. Атап айтқанда, жекелеген аймақтардың бұзылуы және бастапқы морфологиялық құрылымның өзгеруі байқалды. Осы ерекшелік жоғары үлкейтуде мембрана бетінің толық морфологиялық сипаттамасын алуға мүмкіндік бермеді. Сондықтан кеуектердің құрылымын жақсырақ көрсету үшін СЭМ кескіндеріне қосымша үлкейтілген аймақтар енгізілді (3а-сурет, inset). Бұл фрагменттер электрондық шоқтың әсерінен үлгі құрылымының айтарлықтай өзгеруінсіз кеуектердің орналасуын және олардың пішінін анық көруге мүмкіндік береді.

Ch_GO ТМ термиялық тұрақтылығын зерттеу

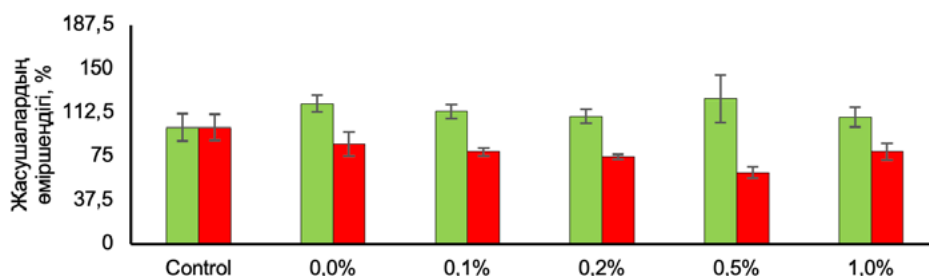
Зв-суретте бастапқы хитозан мембранасының (Ch) және құрамында 0,1 масс.%; 0,2 масс.% және 0,5 масс.% графен оксиді бар Ch_GO композиттік мембраналарының термогравиметриялық қисықтары көрсетілген. Зерттелген барлық үлгілер үшін масса жоғалуының екі сатылы сипаты байқалады. Алғашқы өзгеріс 50-120 °C аралығында жүреді және үлгі құрамындағы физикалық байланысқан әрі адсорбцияланған судың бөлуімен байланысты. Одан кейінгі 250-400 °C аралығында тіркелетін негізгі масса жоғалуы хитозанның полимерлік тізбектерінің термиялық ыдырауымен сипатталады.

Зерттелген концентрациялар диапазонында (0,1–0,5 масс.%) графен оксидін енгізу термиялық ыдырау сипатына және негізгі температуралық ауысулардың орналасуына елеулі әсер етпейді. Сонымен қатар, барлық Ch_GO композиттік мембраналары бастапқы хитозан мембранасымен салыстырғанда көміртекті қалдықтың жоғары шығымымен сипатталады. Бұл олардың термиялық тұрақтылығының артқанын көрсетеді. Құрамында 0,1 және 0,2 масс.% GO бар үлгілер үшін ең ұқсас термогравиметриялық қисықтар байқалды. Ал графен оксидінің мөлшерін 0,5 масс.% дейін және одан әрі арттыру композиттердің термогравиметриялық мінез-құлқында айқын өзгерістерге әкелмейді. Алынған нәтижелер әдебиет деректерімен сәйкес келеді. Оларға сай хитозан-графен оксиді композиттерінің термиялық тұрақтылығының жоғарылауы фазаралық сутектік байланыстардың түзілуімен, полимер тізбектерінің қозғалғыштығының шектелуімен және термиялық деструкция өнімдерінің ұшқыш компоненттерінің диффузиясына кедергі келтіретін графен оксидінің тосқауылдық әсерімен түсіндіріледі [12,13].

3. Ch ТМ биологиялық үйлесімділігін зерттеу

Дайындалған биополимерлі ТМ суда жақсы еритін болғандықтан және культуралық ортамен жанасқан кезде құрылымдық тұтастығын біртіндеп жоғалтатындықтан, цитоуыттылықты тікелей жанасу әдісімен бағалауды жүргізу қайталай алатын жағдайларды қамтамасыз етуге мүмкіндік бермейді. ISO 10993-5 және ISO 10993-12 талаптарына сәйкес, мұндай материалдар үшін осы зерттеуде материалдың экстракттарын алдын ала алу және кейіннен оны жасуша культурасына әсеріне негізделген экстракциялық әдіс қолданылды [14,15].

Үлгілердің биологиялық үйлесімділігін бағалау мақсатында NIN3T3 жасушаларының культу-
расында цитоуыттылық сынақтары жүргізілді. Зерттеу құрамында 0,1-1,0 масс.% GO бар Ch_OG TM үл-
гілерінің экстракттарын пайдалана отырып, 1,0 және 5,0 мг/мл концентрацияларында жүргізілді. NIN3T3
жасушаларының культу-расында жүргізілген зерттеу нәтижесінде 1,0 мг/мл концентрациясында барлық
үлгі топтарының цитоуытты әсер көрсетпейтіні анықталды (4-сурет). Модификацияланбаған Ch TM
(120%) және Ch_GO (GO 0,5 масс.%) тобында (124,6%) жасушалардың өміршеңдігінің жоғарылауына жал-
пы тенденция байқалды. Алайда, бақылау тобымен салыстырғандағы бұл айырмашылық статистикалық
тұрғыдан маңызды болмады (p -value >0.05).

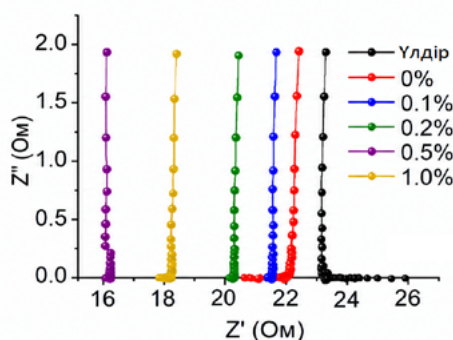


4-сурет. Ch_GO TM экстракттарының 24 сағаттық әсерінен кейінгі NIN3T3
фибробласттарының өміршеңдігі.

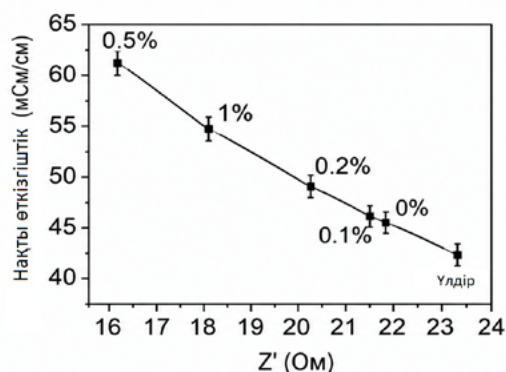
Осы нәтижелерге сүйене отырып, алынған композиттік тректік мембраналардың 1,0 мг/мл кон-
центрациядағы экстракты жасушалармен жақсы үйлесімділік көрсеткенін айтуға болады. Ал экстракт
концентрациясын 5,0 мг/мл-ге дейін арттырған кезде жасушалардың өміршеңдігі төмендеген. Бұл нәти-
же биодырайтын материалдардың медициналық қолданылу мүмкіндігін бағалау барысында олардың
экстракттарының концентрациясын ескерудің маңыздылығын көрсетеді.

4. Ch_GO TM электрохимиялық импеданстық спектроскопиясы

Найквист диаграммаларын талдау (5а-сурет) бастапқы тұтас хитозан үлдірінің (Ch film) ең жоға-
ры көлемдік кедергісімен сипатталатынын көрсетеді. Тректік құрылым қалыптасқаннан кейін кедергі
төмендейді. Бұл мембрана арқылы иондарының тиімдірек тасымалдануын қамтамасыз ететін өтпелі ке-
уктер жүйесінің түзілуімен байланысты болуы мүмкін [16].



(a)



(б)

5-сурет. Ch_GO TM негізіндегі ГПЭ үшін Найквист диаграммалары (a)
және GO мөлшерінің ГПЭ TM иондық өткізгіштігіне әсері (б).

Тректік мембраналарды графен оксидімен модификациялау көлемдік кедергінің одан әрі төмен-
деуімен қатар жүреді. R_b мәнінің ең төмен көрсеткіші құрамында 0,5 масс.% GO бар үлгіде байқалды, бұл

зерттелген мембраналар арасындағы иондық өткізгіштіктің ең жоғары мәніне сәйкес келеді. Алынған әсер, мүмкін, дамыған кеуекті құрылым мен графен оксидінің құрамында оттегі бар функционалдық топтарының бірлескен әсерімен байланысты. Бұл топтар полимер матрицасындағы иондарының тасымалдануын жеңілдетуі мүмкін [17]. GO мөлшерін 1,0 масс.% дейін одан әрі арттырған кезде көлемдік кедергінің біршама жоғарылауы байқалады. Болжам бойынша, бұл жоғары концентрацияларда толтырғыштың матрица ішінде таралуының өзгеруімен байланысты, соның нәтижесінде иондардың миграциясы үшін қолайлы жағдайлар нашарлайды.

Әзірленген толықтай қатты күйдегі электролит ашық дереккөздерде ұсынылған биополимерлік аналогтармен салыстырғанда бәсекеге қабілетті сипаттамаларды көрсетеді, әсіресе булануға және ағып кетуге бейім сұйық пластификаторлардың болмауын ескергенде (1-кесте).

1-кесте. Хитозан мен GO негізіндегі ГПЭ-нің иондық өткізгіштігін салыстырмалы бағалау

Электролит құрамы	Иондық өткізгіштік, См/см	Дереккөз
Ch_GO TeMs (GO 0.5%)	$6,15 \times 10^{-5}$	Осы зерттеу
Ch-CL	$\sim 3.50 \times 10^{-5}$	[18]
PEO/GO (1 wt %)	1.54×10^{-5} См/см	[19]
PEO/GO-IL (1%)	1.80×10^{-5} См/см	[20]
PEO-LiClO ₄ /0.3%GO	4.01×10^{-5} См/см	[21]
PEO/PVA/FGO(2)	5.20×10^{-5} См/см	[22]

Қорытынды

Зерттеу барысында хитозан мен графен оксиді негізінде кеуек өлшемін бақылауға болатын биоыдырайтын композиттік тректік мембраналар алынды. Ауыр иондармен сәулелендіргеннен кейін химиялық өңдеу әдісі арқылы оларды қалыптастырудың оңтайлы шарттары анықталды. РФЭС, СЭМ және термогравиметриялық талдау нәтижелері графен оксидінің хитозан матрицасына енгізілгенін, химиялық өңдеуден кейін кеуекті құрылымның түзілгенін және композиттердің термиялық сипаттамаларының жақсарғанын көрсетті. Биологиялық үйлесімділікті зерттеу нәтижелері 1,0 мг/мл концентрациясында экстракттардың цитоутты әсерінің жоқ екенін көрсетті. Электрохимиялық импеданстық спектроскопия нәтижелері бойынша графен оксидін енгізу көлемдік кедергінің төмендеуіне және иондық өткізгіштіктің жоғарылауына әкелді. Иондық өткізгіштіктің ең жоғары мәні GO мөлшері 0,5 масс.% болатын мембраналарды байқалды. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, Ch_GO тректік мембраналарын толық қатты күйдегі электрохимиялық құрылғыларда қолдануға арналған гель-полимерлі электролиттер үшін негіз ретінде пайдаланудың мүмкіндігі бар деп қарастыруға болады.

Қосымша материал: қосымша берілген файлда ұсынылған.

Алғыс айту

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылыми комитеті қаржыландыратын AP23487226 ГФ және BR28713053 ПЦФ жобалары шеңберінде орындалды.

Авторлардың үлесі

Концептуализация, **Жумабаев А.М.**; әдістеме, **Жумабаев А. М.**; бағдарламалық қамтамасыз ету, **Иванов И.А.**; Ракишева С. Р. валидация, **Жумабаев А.М.**, **Ракишева С.Р.**, формалды талдау, **Есенғалиева Н.Б.**, **Жумабаев А.М.**, **Бабенова А.М.**, **Қойшыбайқызы Т.**; зерттеу жүргізу, **Есенғалиева Н.Б.**, **Жумабаев А.М.**, **Ракишева С.Р.**, **Шокаев А.М.**, **Бабенова А.М.**, **Қойшыбайқызы Т.**; ресурстармен қамтамасыз ету, **Ракишева С.Р.**; деректерді басқару, **Жумабаев А.М.**; жазу - бастапқы қолжазба жобасын дайындау, **Жумабаев**

А.М., Есенгалиева Н.Б., Бабенова А.М., Қойшыбайқызы Т.; жазу — рецензиялау және өңдеу, **Есенгалиева Н.Б., Жумабаев А.М., Бабенова А.М.;** визуализация, **Жумабаев А.М.;** жетекшілік, **Жумабаев А.М** және **Ракишева С.Р.,** жобаны басқару, **Жумабаев А.М** және **Ракишева С.Р.;** қаржыландыруды алу, **Жумабаев А.М** және **Ракишева С.Р.** Барлық авторлар қолжазбаның жарияланған нұсқасын оқып, келісімін берді.

Мүдделер қақтығысы

Авторлар мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

Қолжазбаны дайындау процесінде генеративті ЖИ және ЖИ пайдаланатын технологияларды пайдалану туралы мәлімдеме

Осы қолжазбаны дайындау барысында авторлар қазақ және ағылшын тілдеріндегі мәтіннің грамматикасын тексеру, тілдік рәсімделуін жақсарту және деректерді талдау, нәтижелерді интерпретациялау және қорытындыларды тұжырымдау жұмыстары толығымен авторлар тарапынан орындалды. Аталған құралдарды пайдаланғаннан кейін авторлар алынған мәтінді мұқият тексеріп, оқылымдылығын арттыру мақсатында Grammarly және ChatGPT-4o құралдарын пайдаланды. Мақаланың ғылыми мазмұны, деректерді талдау нәтижелерді интерпретациялау және қорытындыларды тұжырымдау жұмыстары толығымен авторлар тарапынан орындалды. Аталған құралдарды пайдаланғаннан кейін авторлар алынған мәтінді мұқият тексеріп түзетті және осы жарияланымның мазмұнына толық жауапты болады.

Әдебиеттер тізімі

1. N. A. Aimanova, A. A. Almanov, S. Alipoori, M. Barsbay, A. M. Zhumabayev, D. T. Nurpeisova, & A. A. Mashentseva, *Development of the all-solid-state flexible supercapacitor membranes via RAFT-mediated grafting and electrospun nanofiber modification of track-etched membranes*, RSC Advances, 15 (8), 6260–6280 (2025). <https://doi.org/10.1039/D4RA08055F>
2. G. Behzadi Pour, H. Nazarpour Fard, & L. Fekri Aval, *A Comparison of the Electrical Properties of Gel Polymer Electrolyte-Based Supercapacitors: A Review of Advances in Electrolyte Materials*, Gels, 10 (12), 803 (2024). <https://doi.org/10.3390/GELS10120803>
3. M. S. K. Chowdury, Y. J. Cho, S. B. Park, & Y. Park, *Review—Functionalized Graphene Oxide Membranes as Electrolytes*, Journal of The Electrochemical Society, 170 (3), 033503 (2023). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ACC35E>
4. B. Eslami, I. Ghasemi, & M. Esfandeh, *Using Pegylated Graphene Oxide to Achieve High Performance Solid Polymer Electrolyte Based on Poly(ethylene oxide)/Polyvinyl Alcohol Blend (PEO/PVA)*, Polymers, 15 (14), 3063 (2023). <https://doi.org/10.3390/POLYM15143063>
5. S. Gruber, & A. Nickel, *Toxic or not toxic? The specifications of the standard ISO 10993-5 are not explicit enough to yield comparable results in the cytotoxicity assessment of an identical medical device*, Frontiers in Medical Technology, 5, 1-14 (2023). <https://doi.org/10.3389/FMEDT.2023.1195529>
6. D. Han, L. Yan, W. Chen, & W. Li, *Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state*, Carbohydrate Polymers, 83 (2), 653–658 (2011). <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.08.038>
7. Z. Hu, X. Zhang, J. Liu, & Y. Zhu, *Ion Liquid Modified GO Filler to Improve the Performance of Polymer Electrolytes for Li Metal Batteries*, Frontiers in Chemistry, 8, 232 6. (2020). <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.00232>
8. K. H. Khan, Y. Golitsyn, D. Reichert, J. Kressler, & H. Hussain, *Graphene Oxide-Grafted Hybrid Diblock Copolymer Brush (GO-graft-PEG6k-block-P(MA-POSS)) as Nanofillers for Enhanced Lithium Ion Conductivity of PEO-Based Nanocomposite Solid Polymer Electrolytes*, The Journal of Physical Chemistry. B, 127 (9), 2066–2082 (2023). <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.2C07699>
9. Z. Lu, L. Zou, X. Zhou, D. Huang, & Y. Zhang, *High strength chitosan hydrogels prepared from NaOH/urea aqueous solutions: the role of thermal gelling*, Carbohydrate Polymers, 297, 120054 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2022.120054>

10. S. M. Mousavi, S. A. Hashemi, M. Y. Kalashgrani, A. Gholami, M. Binazadeh, W. H. Chiang, & M. M. Rahman, *Recent advances in energy storage with graphene oxide for supercapacitor technology*, Sustainable Energy & Fuels, 7 (21), 5176–5197 (2023). <https://doi.org/10.1039/D3SE00867C>
11. N. F. Nur, K. S. Loh, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, & K. L. Lim, *Sintesis dan pencirian membran biokomposit kitosan-selulosa untuk aplikasi sel bahan Api*, Malaysian Journal of Analytical Sciences, 20 (4), 885–891 (2016). <https://doi.org/10.17576/MJAS-2016-2004-24>
12. M. M. Rahman Khan, & N. Chakraborty, *Conducting Polymer-Based Gel Materials: Synthesis, Morphology, Thermal Properties, and Applications in Supercapacitors*, Gels, 10 (9), 553 (2024). <https://doi.org/10.3390/GELS10090553/S1>
13. R. Ramakrishnan, & A. C. Daly, *Revisiting ISO 10993-5 In Vitro Cytotoxicity Standard Tests for Evaluation of Extracellular Matrix-Based Biomaterials*, International Journal of Biomaterials, 1, 1-27 (2026). <https://doi.org/10.1155/IJBM>
14. P. R. Rege, & L. H. Block, *Chitosan processing: influence of process parameters during acidic and alkaline hydrolysis and effect of the processing sequence on the resultant chitosan's properties*, Carbohydrate Research, 321 (3–4), 235–245 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(99\)00172-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(99)00172-X)
15. M. S. Rostami, & M. M. Khodaei, *Recent advances of chitosan-based nanocomposites for supercapacitor applications: Key challenges and future research directions*, Journal of Energy Storage, 72, 108344 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108344>
16. P. K. Sahoo, N. Kumar, A. Jena, S. Mishra, C. P. Lee, S. Y. Lee, & S. Park, *Recent progress in graphene and its derived hybrid materials for high-performance supercapacitor electrode applications*, RSC Advances, 14 (2), 1284–1303 (2024). <https://doi.org/10.1039/D3RA06904D>
17. C. Thambiliyagodage, M. Jayanetti, A. Mendis, G. Ekanayake, H. Liyanaarachchi, & S. Vigneswaran, *Recent Advances in Chitosan-Based Applications—A Review*, Materials, 16 (5), 2073 (2023). <https://doi.org/10.3390/MA16052073>
18. J. Wen, Q. Zhao, X. Jiang, G. Ji, R. Wang, G. Lu, J. Long, N. Hu, & C. Xu, *GrapheneOxide Enabled Flexible PEO-Based Solid PolymerElectrolyte for All-Solid-State Lithium Metal Battery*, ACS Applied Energy Materials, 4 (4), 3660–3669 (2021). <https://doi.org/10.1021/ACSAEM.1C00090>
19. X. Xue, L. Wan, W. Li, X. Tan, X. Du, & Y. Tong, *A Self-Healing Gel Polymer Electrolyte, Based on a Macromolecule Cross-Linked Chitosan for Flexible Supercapacitors*, Gels, 9 (1), 8 (2022). <https://doi.org/10.3390/GELS9010008>
20. C. Yu, H. Sun, L. Yao, & Y. Weng, *NaOH/Urea-Compatible Chitosan/Carboxymethylcellulose Films: Orthogonal Optimization of Packaging Properties*, Molecules, 30 (11), 2279 (2025). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES30112279>
21. Zhang, W., & Xia, W. *Dissolution and stability of chitosan in a sodium hydroxide/urea aqueous solution*, Journal of Applied Polymer Science, 131 (3). (2014). <https://doi.org/10.1002/APP.39819>
22. P. P. Zuo, H. F. Feng, Z. Z. Xu, L. F. Zhang, Y. L. Zhang, W. Xia, & W. Q. Zhang, *Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films*, Chemistry Central Journal, 7 (1), 39 (2013). <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-39>

**Жумабаев А.М.^{*1,2}, Ракишева С.Р.¹, Есенгалиева Н.Б.¹, Бабенова А.М.¹,
Қойшыбайқызы Т.², Иванов И.А.¹, Шокаев А.М.²**

¹Институт ядерной физики Агентства Республики Казахстан
по атомной энергии, Алматы, Казахстан

² Евразийский Национальный университет им. Л. Н. Гумилёва, Астана, Казахстан
(E-mail: *a.zhumbayev@inp.kz, s.rakisheva@inp.kz, n.esengalieva@inp.kz, aigerimbabenova@gmail.com,
tkoishybaikyzy04@gmail.com, i.ivanov@inp.kz, aibek.shokayev@gmail.com)

**Разработка биосовместимых композитных трековых мембран на основе хитозана,
модифицированного оксидом графена, и комплексное исследование их структуры,
биосовместимости и транспортных свойств**

Аннотация. Разработаны биоразлагаемые композитные трековые мембраны на основе хитозана, модифицированного оксидом графена. Методом SRIM определены параметры облучения тяжелыми ионами, а оптимизация условий химического травления обеспечила формирование сквозной пористой структуры. Для исследования структуры и состава сформированных мембран использованы методы РФЭС и СЭМ, а термические свойства исследованы методом термогравиметрического анализа. Полученные результаты подтвердили успешную модификацию мембран оксидом графена, формирование трековых пор и повышение термической стабильности композитов. Исследование биосовместимости показало отсутствие цитотоксического действия экстрактов мембран при концентрации 1,0 мг/мл. По данным электрохимической импедансной спектроскопии введение оксида графена способствовало снижению объемного сопротивления и увеличению ионной проводимости, максимальной при содержании GO 0,5 мас.%. Разработанные мембраны перспективны в качестве матриц гель-полимерных электролитов для полностью твердотельных суперконденсаторов. В ходе исследования последовательно проведены этапы получения мембран, исследования их структуры, оценки биосовместимости и определения электрохимических свойств. Это позволило систематически охарактеризовать различные свойства разработанных композитных мембран и подтвердить результаты проведенных исследований.

Ключевые слова: трековые мембраны; хитозан; оксид графена; биосовместимость; гель-полимерный электролит; полностью твердотельные суперконденсаторы.

**Zhumabayev A.M.^{*1,2}, Rakisheva S.R.¹, Yessengaliyeva N.B.¹, Babenova A.M.¹,
Koishybaikyzy T.², Ivanov I.A.¹, Shokayev A.M.²**

*The Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan
for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan*

Eurasian National University named after L. N. Gumilyov, Astana, Kazakhstan

*(E-mail: *a.zhumabayev@inp.kz, s.rakisheva@inp.kz, n.esengaliyeva@inp.kz, aigerimbabenova@gmail.com,
tkoishybaikyzy04@gmail.com, i.ivanov@inp.kz, aibek.shokayev@gmail.com)*

Development of Biocompatible Composite Track-Etched Membranes Based on Graphene Oxide-Modified Chitosan and Comprehensive Investigation of Their Structure, Biocompatibility, and Transport Properties

Abstract. Biodegradable composite track membranes based on chitosan modified with graphene oxide (GO) were developed. The parameters of heavy-ion irradiation were determined using the SRIM method, and optimization of the chemical etching conditions ensured the formation of a through porous structure. The structure and composition of the developed membranes were studied using XPS and SEM, while their thermal properties were investigated by thermogravimetric analysis. XPS, SEM, and thermogravimetric analysis confirmed the successful modification of the membranes with graphene oxide, the formation of track pores, and an increase in the thermal stability of the composites. Biocompatibility studies showed no cytotoxic effect of membrane extracts at a concentration of 1.0 mg/mL. According to electrochemical impedance spectroscopy, the introduction of graphene oxide contributed to a decrease in volume resistance and an increase in ionic conductivity, which was maximal at a GO content of 0.5 wt.%. The developed membranes are promising as matrices for gel-polymer electrolytes for fully solid-state supercapacitors.

Keywords: track-etched membranes; chitosan; graphene oxide; biocompatibility; gel polymer electrolyte; all-solid-state supercapacitors.

Авторлар туралы мәлімет:

Жумабаев А. М. – хат-хабар авторы, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институты, Ибрагимов көшесі, 1, 050032, Алматы, Қазақстан.

Ракишева С.Р. – PhD, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институты, Ибрагимов көшесі, 1, 050032, Алматы, Қазақстан.

Есенғалиева Н.Б. – Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институты, Ибрагимов көшесі, 1, 050032, Алматы, Қазақстан.

Бабенова А.М. - Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институты, Ибрагимов көшесі, 1, 050032, Алматы, Қазақстан.

Қойшыбайқызы Т. - Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

Иванов И.А. - Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институты, Ибрагимов көшесі, 1, 050032, Алматы, Қазақстан.

Шокаев А.М. - Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сатбаев көшесі, 1, 050032, Астана, Қазақстан.

Жумабаев А. М. – автор для корреспонденции, Институт ядерной физики АРКАЭ, ул. Ибрагимова, 1, 050032, Алматы, Казахстан.

Ракишева С.Р. – PhD, Институт ядерной физики АРКАЭ, ул. Ибрагимова, 1, 050032, Алматы, Казахстан.

Есенғалиева Н.Б. – Институт ядерной физики АРКАЭ, ул. Ибрагимова, 1, 050032, Алматы, Казахстан.

Бабенова А.М. – Институт ядерной физики АРКАЭ, ул. Ибрагимова, 1, 050032, Алматы, Казахстан.

Қойшыбайқызы Т. – университет им. Л. Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 1, 050032, Астана, Казахстан.

Иванов И.А. – Институт ядерной физики АРКАЭ, ул. Ибрагимова, 1, 050032, Алматы, Казахстан.

Шокаев А.М. – университет им. Л. Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 1, 050032, Астана, Казахстан.

Zhumabaev A. M. – the corresponding author, The Institute of Nuclear Physics of the ARKAE, 1 Ibragimov str., 050032, Almaty, Kazakhstan.

Rakisheva S. R. - PhD, The Institute of Nuclear Physics of the ARKAE, 1 Ibragimov str., 050032, Almaty, Kazakhstan.

Esengalieva N. B. - The Institute of Nuclear Physics of the ARKAE, 1 Ibragimov str., 050032, Almaty, Kazakhstan.

Babenova A. M. - The Institute of Nuclear Physics of the ARKAE, 1 Ibragimov str., 050032, Almaty, Kazakhstan.

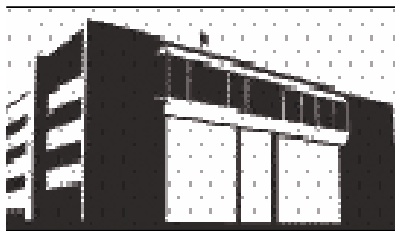
Koishybaikyzy T. – The L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.

Ivanov I.A. - The Institute of Nuclear Physics of the ARKAE, 1 Ibragimov str., 050032, Almaty, Kazakhstan.

Shokayev A.M. – The L. N. Gumilyov Eurasian National University, Satpayev street, 1, 050032, Astana, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



Структура и электрохимические свойства катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$

А.А. Ногай¹ , Э.А. Ногай¹ , Д.Д. Айкимбаева¹ , А.С. Ногай¹ ,
Г.Г. Таткеева^{*1} , Н.Ф. Зикриллаев² , А.Б. Утегулов¹ , Н.Е. Турлыбеков¹ 

¹ Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского
университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан

² Факультет электроники и автоматики Ташкентского государственного технического
университета им. Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан

E-mail: artur.n00@mail.ru, ep-55@mail.ru, darkhan_s05@mail.ru, as.nogay@gmail.com,
*tetkeeva@mail.ru, zikrillaevnurulla@gmail.com, utegulov76@mail.ru, M84315@kazatu.edu.kz

Аннотация. В статье дана сравнительная оценка структур и электрохимических свойств поликристаллов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, полученных твердофазным методом синтеза. Целью работы является повышение удельных емкостей катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ путем допирования атомами углерода. Актуальность работы связана с поиском эффективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Для определения удельных емкостей катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ проводили с помощью органических электролитов в двухэлектродной ячейке типа «Т-cell». Установлено, что в результате допирования углеродом структуры твердых растворов внедрения $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ изменяют симметрию и параметры элементарных ячеек относительно структуры $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Показано, что удельные емкости твердых растворов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ заметно выше, чем $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Причем, с повышением концентрации атомов углерода в катодных материалах $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ возрастает удельная емкость НИА, хотя при этом снижается их структурная стабильность к циклированию.

Заключено, что оптимальными катодными материалами для использования в НИА являются составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$), т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода может повышать его удельную емкость и может на приемлемом уровне сохранять его устойчивость к процессам циклирования. Поэтому составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) могут быть использованы в качестве катодных материалов в НИА, т.к. удельная емкость батареи при этом улучшается, а структурная стабильность катодов будет обеспечиваться на приемлемом уровне.

Поступила 8.08.2026. После доработки 31.08.2026. Принята к печати 31.08. 2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

Ключевые слова: поликристаллы, легирование, твердофазный синтез, проводимость, удельная емкость.

Введение

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) используются в качестве перезаряжаемых батарей: в электромобилях, в альтернативных источниках тока (как накопители энергии) и т.д. Востребованные, но дорогие по стоимости ЛИА в ближайшей перспективе могут быть заменены более дешевыми натрий-ионными аккумуляторами (НИА). Однако более низкие энергоемкости НИА, чем в ЛИА, требуют повышения их энергетических параметров [1-3]. В перспективе конкурентно-способностью НИА может повыситься благодаря огромной доступности натрия, если будут разработаны эффективные НИА с более высокими удельными емкостями [2-5]. Среди орто-фосфатов с каркасной структурой известны катодные материалы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ для НИА [6, 7]. Оба материала относятся к структурному типу NASICON, обладающих обширными полостями, образующих трехмерные каналы проводимости. Эти катодные материалы обладают хорошей структурной устойчивостью при циклировании в НИА. Хотя $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обладают большими удельными емкостями в НИА, чем $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, но они содержат в составе более дорогой материал ванадий. Несмотря на структурную устойчивость катодных материалов на основе $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при циклировании, в НИА были установлены невысокие удельные емкости в электрохимических системах [8]. Причиной небольших удельных емкостей катодов на основе $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является его низкая проводимость в низкотемпературной α -фазе из-за моноклинного искажения ромбоэдрического кристаллического каркаса [9]. Поэтому необходимы разработки новых технологий, способных повысить электрохимические свойства $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Поскольку $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает хорошей ионной проводимостью, но отсутствием электронной проводимости, то для повышения энергоемкости НИА вместо катодного материала $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ были синтезированы композиты $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ путем допирования углерода [10 - 12]. Для создания материалов подобного типа, потребуются знания структуры, а также механизмы генерации переноса носителей в этих материалах. Наиболее широко используемым электропроводящим наполнителем для создания электропроводящих композитов является сажа (технический углерод). Кристаллическая решетка графита состоит из набора плоскостей, в каждой из которых углеродные атомы образуют сетку правильных шестиугольников. Известно, что графит обладает высокими электронными проводимостями в плоскости слоев σ_a и достигает величины $10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [13, 14]. Проводимость $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ тоже носит исключительно ионный характер. Учитывая высокую электронную проводимость графита, можно ожидать повышения проводимости композитных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$. Однако испытания электрохимических свойств катодов, сформированных на основе составов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ не проводились.

Целью данной работы является сравнительное исследование структуры и удельных емкостей катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$), для оценки критериев эффективности их применения.

Методология

Структурные исследования поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ были осуществлены с помощью дифрактометра 8D(CuK_α - излучение) (фирмы Bruker).

Электрохимические исследования поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ проводили в органических электролитах, в двухэлектродной ячейке типа «T-cell». Металлический натрий служил в качестве анода, исследуемый материал в качестве катода. 1М NaClO_4 в смеси растворителей EC:DMC (1:1) использовался в качестве электролита, в качестве мембраны использовали коммерческий сепаратор Celgard 2500. Средняя масса активного материала на изготовленном электроде варьировалась от 2 до 4 мг. При средней массе активного материала 2-4 мг и теоретической емкости равной $C_{\text{теор}} = 105 \text{ мАч/г}$. Ток при скорости 0,1 С составляет 21 $\mu\text{А}$ – 42 $\mu\text{А}$. Для каждого электрода ток рассчитывался индивидуально, в зависимости от его активной массы. Электрохимические измерения проводились при комнатной температуре, катодный материал готовили путем смешивания 80 мас.% синтезированного материала, 10 мас.% углерода Timical

С45 в качестве проводящего порошка и 10 мас.% раствора 3 масс% поливинилиденфторида (PVdF) в н-метилпиrolлидоне (NMP), использующегося в качестве связующего. В качестве подложки для катодов использовали графитовую фольгу (thingraphfoil). Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) проводилась с помощью потенциостата/гальваностата BioLogic CP-300. Все измерения проводились относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Результаты и обсуждение

Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$) получены путем твердофазного метода синтеза. В качестве исходных реактивов были использованы Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ все марки ОСЧ и технический углерод (или сажа). Перед синтезом исходную шихту подвергали термической обработке при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Затем получали прекурсор путем помола термообработанной шихты, прессования в таблетку и обжига при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 7 часов. Для получения поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ прекурсор снова мололи, прессовали в таблетку и повторно обжигали при $T=750^\circ\text{C}$. Для получения $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ прекурсор добавляли технический углерод в количестве $x=0.5$ и $x=1.5$ от молекулярной массы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и несколько капель жидкого глицерина. После помола смеси прекурсора с техническим углеродом и глицерином, прессования их в таблетки и обжига при $T=750^\circ\text{C}$ в течение 7 часов получали $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$ и $x=1.5$). Отметим, что в процессе синтеза термообработка образцов происходила в муфельных печах в среде аргона.

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов, на которых имеются четкие пики при соответствующих углах. Фазовый состав полученных материалов определяли методом рентгеновской дифракции.

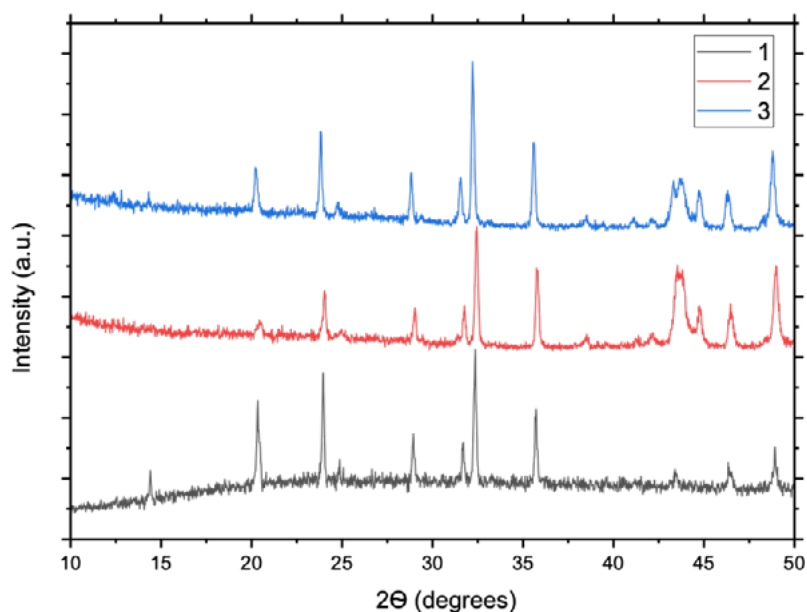


Рисунок 1. Дифрактограммы поликристаллов: 1) $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$; 2) $x=0.5$; 3) $x=1.5$.

В целом пики на дифрактограммах $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, соответствующие пикам поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, совпадают, но появление дополнительных пиков на углах 42° и 44° указывает на их расщепление. Вероятно, расщепление пиков на углах 44° может быть связано внедрением углерода в структуру поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, приводящего к модификации структурных искажений (пр. гр. C2). С помощью программы ориджин проведено индентифицирование дифрактограмм полученных образцов, а расчетные данные приведены в таблице 1.

Таблице 1. Параметры структуры поликристаллов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$ и $x=1.5$)

Составы образцов	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки образцов					
		a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$							
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$C2/m$	15.1230	8.7168	21.5963	90.00	90.37	90.00
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ $x_1=0.5 \text{ C}$	$C2$	15.1664	8.7152	21.6102	90.00	89.77	90.00
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ $x_2=1.5 \text{ C}$	$C2$	15.1327	8.7238	21.5707	90.00	90.11	90.00

Трансформация симметрии моноклинного искажения $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ с пр. гр. $C2/m$ на симметрию $C2$, а также изменение параметров элементарных ячеек может быть связано с допированием атомов углерода в кристаллиты $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$.

Электрохимические свойства катодов на основе поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Все измерения зарядно-разрядных гальваностатических кривых с неводными электролитами проводились в ячейке с натриевым анодом и катодом на основе поликристаллов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$) в перчаточном боксе с инертной атмосферой (Ar) с содержанием кислорода и воды 0.01 ppm.

На рисунке 2 приведены зарядно-разрядные гальваностатические кривые, полученные в ячейке с натриевым анодом и катодом на основе образцов

$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$)

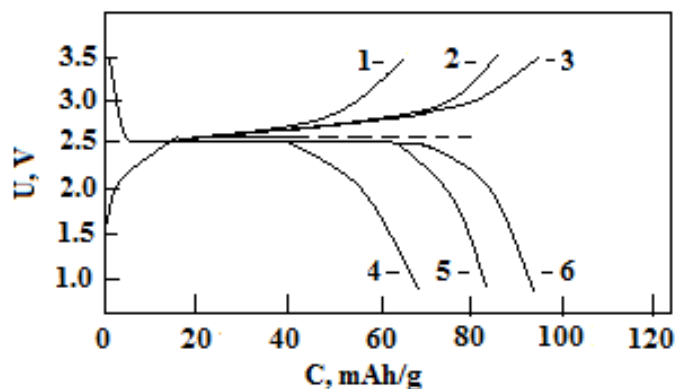


Рисунок 2. Зарядно-разрядные гальваностатические кривые в неводном электролите катодных материалов на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$), полученных твердофазным методом (кривые 1 и 4 для образцов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ (кривые 2, 5 для образцов $x=0.5$; кривые 3, 6 для образцов $x=1.5$).

На рис. 3 приведены зарядно-разрядные характеристики удельной емкости ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) в зависимости от числа циклов при испытании в неводном электролите катодных материалов на основе образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$:

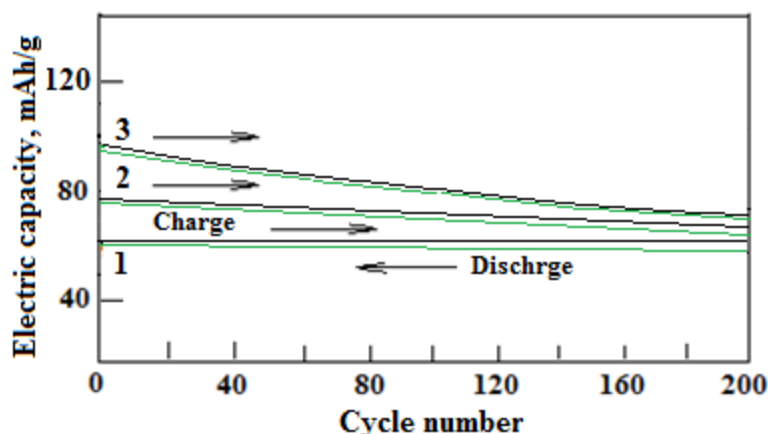


Рисунок 3. Кривые заряда/разряда удельной емкости ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) в зависимости от числа циклов при испытании в неводном электролите катодных материалов:
1- кривые заряда/разряда удельной емкости катодных материалов на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; Кривая заряда/разряда удельной емкости катодных материалов на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($2-x=0.5$); 3 - $x=1.5$) соответственно.

Из зарядно-разрядных гальваностатических кривых, представленных на рис. 2 видно, что удельные емкости (катодных материалов для составов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($2-x=0.5$; $3-x=1.5$) заметно выше, чем для поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Однако на рис. 3 показано, что по мере роста числа циклов удельные емкости катодных материалов для составов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ (кривые 2 - $x=0.5$ и кривые 3 - $x=1.5$) заметно снижаются, что указывает на их структурную неустойчивость к процессам циклирования. Причем, с повышением концентрации допантов деградация структур катодных материалов увеличивается. Если снижение удельной емкости катодных материалов для состава $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$) составляла 10 %, то при увеличении концентрации допантов до $x=1.5$ увеличивает структурную деградацию материала до 25 %. Более устойчивым к процессам циклирования является $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, т.к. снижение удельной емкости составляет не более 5 %.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что допирование в небольших концентрациях атомов углерода (при x меньше или равно 0.5) приводит к получению катодных материалов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, которые могут повышать удельную емкость НИА и сохранять приемлемую устойчивость к процессам циклирования.

Таким образом, можно заключить, что оптимальными катодными материалами для использования в НИА являются составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$), т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода может повышать его удельную емкость, но может на приемлемом уровне сохранять его устойчивость к процессам циклирования.

Перенос заряда в рассматриваемой электрохимической системе может быть описан уравнением Нернста, который связывает потенциал окислительно-восстановительного процесса (E) со стандартным восстановительным потенциалом (E^0) и логарифмом коэффициента реакции, выраженного активностями вовлеченных частиц, т.е. катионов железа [13].

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1)$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - число Фарадея; $a_{\text{Fe}^{3+}}$ и $a_{\text{Fe}^{2+}}$ - коэффициенты реакции, отражающие активность катионов железа в окисленной и восстановленной процессах. Причем, стандартный восстановительный потенциал (E) определяется сопряженной парой Ox и Red «окислитель-восстановитель», т.е. эта величина определяется так:



где v , n v' - заряды до и после реакции окисления-восстановления; n - число электронов.

По значениям удельной емкости образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($2-x=0.5$); $3-x=1.5$, приведенных на рис. 2 можно рассчитать количество носителей заряда (n), участвовавших в электрохимических процессах заряда/разряда по формуле:

$$n = \frac{CM}{F} \quad (3)$$

где C - значения емкости электрохимической ячейки; M - молярная масса катодного материала; F - число Фарадея. Данные по электрохимическим испытаниям образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и расчетам параметра n приведены в таблице 3. После длительных испытаний были получены зарядно-разрядные кривые и посчитаны средние емкости заряда/разряда (табл. 3).

Таблица 2. Данные по электрохимическим испытаниям поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$

Типы образцов	Средние значения емкости заряда/разряда мАч/г	Количество носителей заряда в процессах заряда/разряда (n)	Число электронов проводимости (n_e)
Поликристалл $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	64	556	0
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$)	80	695	139
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=1.5$)	95	825	269

Емкость НИА обусловлена числом носителей зарядов катодных материалов, которые участвуют в процессах заряда-разряда.

Заключение

1. Структура поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, синтезированных твердофазным методом, отличаются между собой симметрией моноклинного искажения кристаллического каркаса и параметрами элементарных ячеек (см. табл.1), что может быть связано с частичным внедрением атомов углерода в кристаллиты твердых растворов.

2. Катоды, изготовленные на основе составов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, показывают более высокие удельные емкости в НИА, чем при использовании катодов, сформированных из $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Вероятно, доминирующая роль в повышении удельной емкости НИА с катодами на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ принадлежит электронам, входящим в состав атомов углерода.

3. Катоды на основе поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуются хорошей стабильностью зарядно-разрядных характеристик при их работе. Составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) могут быть использованы в качестве катодных материалов в НИА, т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода повышает удельную емкость аккумулятора и способны сохранять свою устойчивость к процессам циклирования на приемлемом уровне.

Однако оптимальными катодными материалами для использования в НИА являются составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$), т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода повышает их удельную емкость, позволяя на приемлемом уровне сохранять устойчивость к процессам циклирования.

Благодарности

Данная работа была профинансировано проектом ИРН №AP26104305 Комитета науки и высшего образования Республики Казахстан.

Вклад авторов

А.А. Ногай, Э.А. Ногай, Д.Д. Айкимбаева - сбор, анализ или интерпретация результатов работы,
А.С. Ногай - согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.
А.С. Ногай, Н.Ф. Зикриллаев - написание текста и/или критический пересмотр его содержания,
Г.Г. Таткеева - утверждение окончательного варианта статьи для публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Список литературы

1. Y. Cao, Y. Liu, T. Chen, et al., *Sol-gel synthesis of porous $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ with enhanced sodium-ion storage capability*, Ionics, V. 25(3), P. 1-8 (2019). DOI:10.1007/s11581-018-2804-z.
2. J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Sodium-ion batteries: present and future*, Chem. Soc. Rev. V. 46, P. 3529–3614 (2017)
3. W. Lu, Z. Wang, Sh. Zhong et. al. *Sodium-ion battery technology: Advanced anodes, cathodes and electrolytes*, Journal of Physics: Conference Series 2109, V. 012004, P.1–14 (2021).
4. M. Arnaiz, J. L. Gómez-Cámer, E. Gonzalo et. al., *Exploring Na-ion technological advances: Pathways from energy to power*, V. 39, Part 3, P. 1118–1131 (2021).
5. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, et. al., *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become lowcost energy storage systems*, Energy Environ. Sci. V. 5, P. 5884–5901 (2012).
6. X. Zhang, X. Rui, D. Chen, H. Tan, D. Yang, Sh. Huang and Y. Yu, *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: an advanced cathode for sodium-ion batteries*, Nanoscale. V.11, P. 2556-2576 (2019). DOI <https://doi.org/10.1039/C8NR09391A>
7. H. Kabbour, D. Coillot, M. Colmont, Ch. Masquelier. et.al., *$\alpha\text{-Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}$): Absolute Cationic Ordering in NASICON-Type Phases*, J. Am. Chem. Soc. V. 133, P. 11900–1190 (2011).
8. Y. Liu, Y. Zhou, J. Zhang et al., *Monoclinic phase $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: Synthesis, structure, and electrochemical performance as cathode material in sodium-ion batteries*, ACS Sustain. Chem. Eng. V. 5, P. 1306–1314 (2017).
9. A.S. Nogai, A.A. Nogai, S. Yu. Stefanovich, et. al., *Dipole Ordering and the Ionic Conductivity in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ -Type NASICON-Like Structures*, Physics of the Solid State. V. 62, No. 8, P. 1216–1225 (2020).
10. T. Zhao, S. Xie, J. Liu, X. Jin. et. al., *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material with three-dimensional interconnected porous structure constructed using cotton soft tissue as carbon source*, Inorg. Chem. Communications. V.144, P. 109881 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109881>.
11. P. Feng, W. Wang, K. Wang, S. Cheng. and K. Jiang, *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized by a facile solid-phase method assisted with agarose as a high-performance cathode for sodium-ion batteries*, J. Mater. Chem. A, V.5, P.10261-10268 (2017).
12. A. Sharma, T.S. Anand, A. R. Urkude, A. Gupta, A. Ganguli, *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ in Symmetric Cells: Evaluating Anode and Cathode Performance*, J. Phys. Chem. C, V.128, № 46, P. 19499–19509 (2024).
13. *Properties of Carbon-Based Structural Materials*, Ed. V. P. Sosedov. Moscow: Metallurgiya, p. 336. (1975) [in Russian]
14. A. N. Kozitsina, A. B. Ivanova, Yu. A. Glazyrina, E.L. Gerasimova, T.S. Svalova, N.N. Malysheva, A.V. Okhokhonin, *Electrochemical methods of analysis*, Ekaterinburg, Ural Publishing House. Univ., p.128 (2017) [in Russian]

А.А. Ноғай¹, Э.А. Ноғай¹, Д.Д. Айқымбаева¹, А.С. Ноғай¹, Г.Г. Таткеева^{*1}, Н.Ф. Зикриллаев²,
А.Б. Утегулов¹, Н.Е. Тұрлыбеков¹

¹Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің
Энергетика институты, Астана, Қазақстан

² Ислам Каримов атындағы Ташкент мемлекеттік техникалық университетінің
электроника және автоматика факультеті, Ташкент, Өзбекстан
(E-mail: artur.n00@mail.ru, ep-55@mail.ru, darkhan_s05@mail.ru, as.nogay@gmail.com, *tetkeeva@mail.ru,
zikrillaevnurulla@gmail.com, utegulov76@mail.ru, M84315@kazatu.edu.kz)

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ және $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ катодты материалдардың құрылымы мен электрохимиялық қасиеттері

Аңдатпа. Мақалада қатты фазалы синтез арқылы алынған $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ және $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ поликристалдарының құрылымдары мен электрохимиялық қасиеттерінің салыстырмалы бағасы берілген. Жұмыстың мақсаты - $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ катод материалдарының меншікті сыйымдылықтарын көміртек атомдарымен легирлеу арқылы арттыру. Жұмыстың өзектілігі натрий-ионды батареялар (SIB) үшін тиімді катод материалдарын іздеумен байланысты. $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ және $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ катод материалдарының меншікті сыйымдылықтарын анықтау үшін біз екі электродты Т-ұяшықтағы органикалық электролиттерді пайдаланып өлшеулер жүргіздік. Көміртекті легирлеу $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ құрылымына қатысты бірлік ұяшықтардың симметриясы мен параметрлерін өзгерту арқылы $\text{Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ интерстициалды қатты ерітінділерінің құрылымын өзгертетіні анықталды. $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ қатты ерітінділерінің меншікті сыйымдылықтары $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ -ке қарағанда айтарлықтай жоғары екені көрсетілген. Сонымен қатар, $\text{Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ катод материалдарындағы көміртек атомдарының концентрациясының артуымен NIB-нің меншікті сыйымдылығы артады, бірақ олардың циклге құрылымдық тұрақтылығы төмендейді. NIB-де қолдануға арналған оңтайлы катод материалдары $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) құрамдары болып табылады деген қорытынды жасалды, себебі көміртек атомдарының аз концентрацияларында легирлеу оның меншікті сыйымдылығын арттыра алады және циклдік процестерге тұрақтылығын қолайлы деңгейде сақтай алады. Сондықтан $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) құрамдарын NIB-де катод материалдары ретінде пайдалануға болады, себебі батареяның меншікті сыйымдылығы жақсарады және катодтардың құрылымдық тұрақтылығы қолайлы деңгейде қамтамасыз етіледі.

Түйін сөздер: поликристалдар, легирлеу, қаттыденесинтезі, өткізгіштік, электр сыйымдылығы.

A.A.Nogai¹, E.A.Nogai¹, D. D. Aikimbayeva¹, A. S. Nogai¹, G. G. Tatkeeva^{*1},
N. F. Zikrillaev², A.B. Utegulov¹, N. E. Turlybekov¹

¹ Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan

² Faculty of Electronics and Automation, Islam Karimov Tashkent State Technical University,
Tashkent, Uzbekistan

(E-mail: artur.n00@mail.ru, ep-55@mail.ru, darkhan_s05@mail.ru, as.nogay@gmail.com, *tetkeeva@mail.ru,
zikrillaevnurulla@gmail.com, utegulov76@mail.ru, M84315@kazatu.edu.kz)

Structure and electrochemical properties of the cathode materials $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Abstract. This paper presents a comparative assessment of the structures and electrochemical properties of polycrystalline $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ and $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ synthesized via a solid-state method. The study aims to enhance the specific capacities of $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ cathode materials through carbon doping. The work is motivated by the

need to identify effective cathode materials for sodium-ion batteries (SIBs). Specific capacities for $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ and $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ cathode materials were determined using organic electrolytes in a two-electrode “T-cell” configuration. It was found that carbon doping alters the symmetry and unit cell parameters of the $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ interstitial solid solutions compared to the $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ structure. The results demonstrate that the specific capacities of $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ solid solutions are significantly higher than those of $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$. Furthermore, increasing the carbon concentration in $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ cathodes boosts the SIB’s specific capacity, albeit at the cost of reduced structural stability during cycling. It is concluded that $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ compositions (where $0 < x \leq 0.5$) are optimal cathode materials for SIBs, as low-level carbon doping enhances specific capacity while maintaining cycling stability at an acceptable level. Therefore, $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ compositions ($0 < x \leq 0.5$) are suitable for use as cathode materials in SIBs. In this case, the specific capacity of the battery improves, while the structural stability of the cathodes is maintained at an acceptable level.

Keywords: polycrystals, doping, solid-state synthesis, conductivity, electrical capacity.

Сведения об авторах:

А.А. Ногай – доктор PhD, старший преподаватель ГОП электроснабжения, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Э.А. Ногай – магистр, младший научный сотрудник, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Д.Д. Айкимбаева – PhD докторант, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

А.С. Ногай – д.ф.-м.н., профессор ГОП радиотехники, электроники и телекоммуникации, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Г.Г. Таткеева – автор для корреспонденции, Академик НАН РК., д.т.н. доцент ГОП электроснабжения, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Н.Ф. Зикриллаев – д.ф.-м.н., профессор кафедры электроники и приборостроения, Факультет электроники и автоматики Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан

А.Б. Утегулов – к.т.н., асс. профессор ГОП электроснабжения, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Н.Е. Турлыбеков – магистрант 2 курса ГОП радиотехники, электроники и телекоммуникации, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

А.А. Ногай – PhD докторы, аға оқытушы, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесі, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Э.А. Ногай – магистр дәрежесі, кіші ғылыми қызметкер, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Д.Д. Айкимбаева – PhD докторант, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

А.С. Ногай – физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, Радиотехника, электроника және телекоммуникация мемлекеттік білім беру мекемесі, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Г.Г. Таткеева – хат-хабар авторы, инженерлік ғылымдарының докторы, доцент, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесі, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Н.Ф. Зикриллаев – физика-математика ғылымдарының докторы, электроника және аспап жасау кафедрасының профессоры, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесі, Электроника және автоматика факультеті, Ислам Каримов атындағы Ташкент мемлекеттік техникалық университеті, Ташкент, Өзбекстан.

А.Б. Өтеғұлов – Техника ғылымдарының кандидаты, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесінің доценті, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің Энергетика институты, Астана, Қазақстан.

Н.Е. Тұрлыбеков – Радиотехника, электроника және телекоммуникация мемлекеттік білім беру мекемесінің екінші курс магистранты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің Энергетика институты, Астана, Қазақстан.

A.A. Nogay – PhD, Senior Lecturer, Power Supply Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

E.A. Nogay – Master's degree holder, Junior Researcher, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

D.D. Aikimbayeva – 3rd-year PhD student, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

A.S. Nogay – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Radio Engineering, Electronics, and Telecommunications Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

G.G. Tatkeyeva – the corresponding author, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Power Supply Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

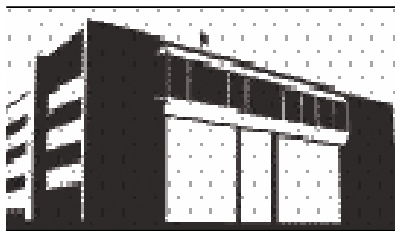
N.F. Zikrillaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Electronics and Instrumentation Department, Faculty of Electronics and Automation, Islam Karimov Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan.

A.B. Utegulov – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Power Supply Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

N.E. Turlybekov – 2nd-year Master's student, Radio Engineering, Electronics, and Telecommunications Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



МРНТИ 29.31.23
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-258-272>

Примесная люминесценция и селективное вакуумно-ультрафиолетовое возбуждение номинально нелегированного кристалла $YAlO_3$

М. Токашева , А. Бақытқызы , Ж. Карипбаев* ,
Г. Баубекова , А.Жунусбеков , А. Какимов 

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

*tokasevami@gmail.com; aizat.bakytqyzy.1@gmail.com; karipbayev_zht_1@enu.kz;
baubekova_gm@enu.kz; zhunusbekov_am@enu.kz; kakimov_ab_3@enu.kz

Аннотация. Исследованы спектр излучения номинально нелегированного монокристалла алюмината иттрия $YAlO_3$ при энергии возбуждения 7,75 эВ и спектры возбуждения девяти эмиссионных каналов при 300 К. Основные измерения выполнены на канале Р66 источника синхротронного излучения PETRA III (DESY). Совместный анализ исходных сигналов, нормированных зависимостей и межканальных отношений выявил две группы возбуждения. Для каналов 352,6, 465, 523,6 и 794,6 нм характерен общий максимум около 7,85 эВ, который интерпретируется как область эффективного межзонного возбуждения матрицы $YAlO_3$ с последующей передачей энергии на следовые примесные центры. Такая интерпретация согласуется с опубликованным для YAP при комнатной температуре значением прямой запрещённой зоны около 7,63 эВ, однако положение и амплитуда максимума не используются для количественного определения ширины запрещённой зоны или эффективности переноса энергии без независимой проверки коррекции на спектральный поток. Каналы 724,4 и 749,4 нм преимущественно возбуждаются в области 6,8-6,9 эВ и имеют коэффициент корреляции 0,982. Дублет 722,7/725,0 нм отнесён к Cr^{3+} , а последовательность линий 875,5, 884,4 и 891,9 нм и слабая группа 915-916 нм согласуются со штарковской структурой Nd^{3+} . Полученные результаты показывают эффективность ВУФ-синхротронной спектроскопии для выявления следовых непреднамеренных примесей.

Ключевые слова: $YAlO_3$; примесная люминесценция; вакуумный ультрафиолет; синхротронное излучение; спектры возбуждения; Cr^{3+} ; Nd^{3+} .

Поступила 8.09.2026. После доработки 14.09.2026. Принята к печати 14.09.2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

Введение

Алюминат иттрия YAlO_3 (YAP) представляет интерес как широкозонная оптическая матрица, в которой одновременно проявляются собственные дефекты и примесные центры. В ортогональной перовскитной структуре редкоземельные ионы могут замещать Y^{3+} , тогда как переходные металлы способны формировать центры в катионной подрешётке и в комплексах с дефектами. Вакуумно-ультрафиолетовое (ВУФ) возбуждение позволяет заселять высоколежащие состояния, практически недоступные при обычном видимом или ближнем УФ-возбуждении, и тем самым исследовать не только внутрицентровые переходы, но и процессы зарядового переноса, фотоионизации и передачи энергии от матрицы к примесным ионам [1].

Для оптически активных примесей люминесцентная спектроскопия относится к наиболее чувствительным методам диагностики твёрдых тел. Для кристаллических дефектов и примесей предел обнаружения по характерному свечению часто находится ниже 1 ppm, а в специализированных оптических экспериментах возможна регистрация значительно меньших концентраций [2, 3]. Это принципиально отличает люминесцентную диагностику от методов, ориентированных на основной химический или фазовый состав. Так, для SEM-EDS практический предел обнаружения многих элементов обычно имеет порядок 0,1 мас. % (около 10^3 ppm) [4], тогда как XRD прежде всего характеризует кристаллические фазы и структуру, а не следовое содержание отдельных оптически активных ионов. Поэтому отсутствие примеси в EDS или отсутствие отдельной фазы на дифрактограмме не исключает её спектроскопического проявления.

Термин «номинально нелегированный» означает лишь отсутствие преднамеренного введения активатора и не эквивалентен химической чистоте на ppm-уровне. Особенно важны редкоземельные примеси, которые могут сопровождать исходные соединения иттрия вследствие близости химических свойств элементов редкоземельного ряда; определение следовых RE-примесей в высокочистом Y_2O_3 само по себе является отдельной аналитической задачей [5]. Для материалов на основе иттрия показано, что даже коммерчески высокочистые образцы могут содержать оптически регистрируемые следовые RE-ионы [3]. Аналогично, примеси переходных металлов, поступающие с исходными компонентами и технологической оснасткой, могут образовывать оптически активные центры. В YAP экспериментально изучены Mn-содержащие центры и их дозиметрическая люминесценция [6-8], а расчёты для $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ показывают возможность формирования локализованных примесных уровней в запрещённой зоне при замещении Al^{3+} [9].

Непреднамеренные примеси уже наблюдались непосредственно в номинально нелегированном YAP: в литературе описаны линии Cr^{3+} и Sm^{3+} , а также широкие компоненты, связанные с дефектами решётки [10]; для YAP установлены полосы F^+ и F -центров [11]. Следовательно, отнесение спектра к одному «собственному» механизму только на основании паспортного состава недостаточно. Идентификация должна опираться на совокупность признаков: мультиплетную или штарковскую структуру, характерный дублет, спектр возбуждения выбранной линии и согласованность с энергетической схемой.

Для оксидных материалов особенно информативны высокоэнергетические спектры возбуждения. Прямые внутрицентровые 4f-4f или d-d переходы могут иметь сравнительно малую силу осциллятора, тогда как полосы переноса заряда от лиганда к металлу, переходы примесь-зона и межзонное возбуждение матрицы способны формировать значительно более эффективные каналы с последующей локализацией носителей или передачей энергии на примесный центр [12]. Для YAlO_3 опубликованные ВУФ-данные при комнатной температуре дают прямую ширину запрещённой зоны около 7,63 эВ [13]. Поэтому следовые примеси могут наиболее контрастно проявляться при возбуждении в области фундаментального поглощения матрицы, где образованные электронно-дырочные возбуждения и носители энергии эффективно передаются на локальные примесные центры.

Такой подход подтверждается нашими предыдущими синхротронными исследованиями широкозонных диэлектриков. Для YAG:Eu и YAG:Cr были выявлены существенно различающиеся ВУФ-каналы, включающие примесные состояния, Eu-О зарядовый перенос и межзонные процессы матрицы [14]. В BaMgF_4 синхротронное возбуждение разделило краевые межзонные/экситонные и дефектные каналы [15]. В YAG:Nd ВУФ-спектры позволили сопоставить возбуждение Nd^{3+} -излучения и дефектных полос [16], а для $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ переход от краевого возбуждения к возбуждению через дефектный хвост был показан при накоплении радиационных дефектов [17]. Эти результаты формируют непосредственную методическую

основу настоящей работы: спектр излучения номинально чистого YAP рассматривается совместно со спектрами возбуждения отдельных эмиссионных каналов, а не как набор изолированных максимумов.

Цель настоящего исследования состоит в спектроскопической идентификации оптически активных непреднамеренных примесей в номинально нелегированном монокристалле YAlO_3 и установлении различий между каналами их возбуждения. Особое внимание уделено проверке гипотезы об эффективном возбуждении части примесных центров через межзонное возбуждение матрицы в области около 7,85 эВ, анализу селективного возбуждения Cr^{3+} -связанных красных каналов около 6,8-6,9 эВ и сопоставлению возможностей лабораторного спектрофлуориметра CM 2203 с ВУФ-синхротронной станцией P66 PETRA III.

Материалы и методы

Исследован номинально нелегированный монокристаллический образец YAlO_3 (YAP), полученный от Kinheng International Holding Co., Ltd. (Шанхай, Китай), с ориентацией (100) и размерами $10 \times 5 \times 0,5$ мм.

Основные спектры люминесценции и возбуждения измерены при 300 К на канале P66 синхротронного источника PETRA III в DESY (Гамбург, Германия). P66 обеспечивает перестраиваемое возбуждение в диапазоне 3,7-40 эВ; опубликованный поток на образце достигает 4×10^{12} фотон/с при 7,75 эВ (160 нм) [18]. Для лабораторного сопоставления тот же образец исследовали на спектрофлуориметре SOLAR CM 2203 с ксеноновым источником. Спектральный диапазон прибора в режиме спектрофлуориметра начинается примерно с 220 нм [19], что соответствует максимальной энергии возбуждающих фотонов около 5,64 эВ и принципиально не позволяет непосредственно возбуждать фундаментальную область YAlO_3 около 7,6-7,9 эВ. В доступном диапазоне и при использованной геометрии измерений люминесценция данного номинально нелегированного образца не была надёжно зарегистрирована выше уровня шума; совокупной спектральной яркости ксенонового источника после монохроматора и чувствительности лабораторного канала регистрации оказалось недостаточно для уверенного наблюдения слабых следовых центров. В CM 2203 регистрация в режиме спектрофлуориметра выполняется ФЭУ Hamamatsu R928 [19], тогда как на P66 доступны CCD Newton 920 и специализированные ФЭУ Hamamatsu R6358/R3809U-50 [18]. Поскольку для конкретной конфигурации CM 2203 не приведён калиброванный поток фотонов непосредственно на образце, количественное отношение потоков CM 2203/P66 не рассчитывалось.

Спектр люминесценции анализировался без сглаживания, гауссова разложения и дополнительно вычитания фона. Положения выраженных максимумов определялись по исходным отсчётам; слабые особенности не объявлялись самостоятельными линиями только по наличию локального максимума. Для сравнения форм каждый спектр на общей сетке делился на собственный максимум:

$$P_j(E) = \frac{S_j(E)}{\max S_j(E)} \quad (1)$$

Нормировка (1) изменяет только масштаб ординаты. Она не устраняет спектральную зависимость падающего потока и не переводит исходные значения в абсолютный квантовый выход. На P66 для коррекции спектров возбуждения используется эталонный спектр салицилата натрия [18]. В настоящей работе анализ выполнен по экспортированным относительным сигналам; независимая радиометрическая проверка применённой при экспорте коррекции на поток не проводилась. Поэтому положения общих максимумов обсуждаются совместно с независимыми литературными данными о фундаментальном поглощении YAlO_3 , а не используются как самостоятельное измерение ширины запрещённой зоны.

Для явного разделения измеряемого сигнала и отклика образца использована модель

$$S_j(E) = G_j \Phi(E) L_j(E) + B_j(E) \quad (2)$$

где G_j объединяет постоянные для данного канала множители регистрации, $\Phi(E)$ – общий спектральный профиль падающего потока, $L_j(E)$ – эффективный люминесцентный отклик, $B_j(E)$ – аддитивный фон. Дополнительная метрика – двойное межканальное отношение относительно канала 465 нм:

$$D_{j/465}(E) = \frac{\frac{S_j(E)}{S_{465}(E)}}{\frac{S_j(E_0)}{S_{465}(E_0)}}, \quad E_0 = 7.8 \quad (3)$$

При пренебрежимо малом или корректно вычтенном фоне, стабильных настройках и одинаковом профиле потока в последовательных сканах выражение (3) сокращает общий множитель $\Phi(E)$ и постоянные масштабы каналов. Это условный способ сравнения спектральной селективности, а не замена радиометрической калибровки. Вычислены также коэффициенты корреляции Пирсона на участке 6-12,4 эВ и отношение максимумов $R_{a\beta}$ в окнах А = 6,4-7,45 эВ и В = 7,5-8,6 эВ. Корреляции являются описательными: независимые повторы и оценки воспроизводимости отсутствуют.

Результаты и обсуждение

1. Спектр люминесценции и примесные центры

1.1. Общая структура спектра

В спектре (рисунок 1) выделяются интенсивная ультрафиолетовая группа 351,6/354,4 нм, сложная синяя область 455-476 нм с максимумом 465,1 нм, зелёные компоненты 522,5/526,6 нм и более слабая красная структура. Ближняя инфракрасная область содержит широкую структурированную составляющую 730-825 нм и узкие линии после 865 нм. Такое сочетание не описывается одной широкой дефектной полосой. Вместе с тем распределение высот максимумов на рисунке не является распределением концентраций центров: отсутствуют необходимые коэффициенты спектральной чувствительности и эффективности возбуждения.

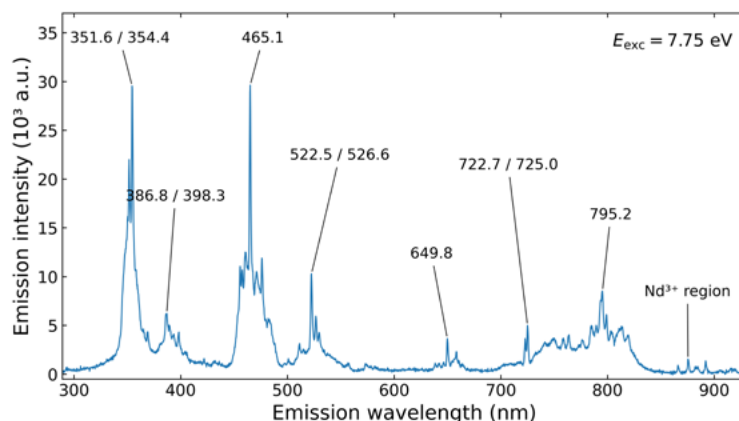


Рисунок 1. Спектр люминесценции номинально нелегированного YAP при энергии возбуждения 7.75 эВ при 300 К

Рабочие спектроскопические отнесения сведены в таблицу 1. «Высокая» уверенность означает согласованность характерной структуры с известной спектроскопией YAP, но не подменяет независимое химическое определение примеси. Для перекрывающихся областей перечислены альтернативы. Особенно важно учитывать, что ВУФ-возбуждение может менять набор населённых верхних уровней по сравнению с обычным УФ-возбуждением [1, 20, 21].

Таблица 1. Рабочая идентификация основных эмиссионных групп и степень обоснованности отнесений

λ, нм	Ион/центр	Переход или физическая интерпретация	Статус и источники
351,6; 354,4	Tm ³⁺	Кандидаты Tm ³⁺ : $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$; в литературе также $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$	[11, 20, 21]
386,8	Nd ³⁺	Кандидат: $^2G(2)_{9/2} \rightarrow$ смешанные $^2G(1)_{9/2} + ^2D_{3/2}$; расчётное совпадение 386,80 нм	Вероятно; одна линия не исключает иных RE ³⁺ ; [1]
398,3	RE ³⁺	Область перекрывающихся высоколежащих 4f–4f переходов; точный ион и пара уровней не установлены	Не идентифицировано; [1, 21]
455-465; 465,1	Tm ³⁺	Основной кандидат: $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$; сложная штарковская/перекрывающаяся структура	Предварительно; [20, 21]
471-476	Tm ³⁺ / Er ³⁺	Tm ³⁺ : $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$; Er ³⁺ при ВУФ: $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	Перекрытие; [1, 20, 21]
522,5; 526,6	Er ³⁺	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ либо ВУФ-ветвь $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	Вероятный кандидат, верхний уровень не установлен; [1]
573-578	Sm ³⁺ / Dy ³⁺	Sm ³⁺ : $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$; Dy ³⁺ : $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	Слабый сигнал; [10, 22]
638-665; 649,8; 658,2	Tm ³⁺ / Er ³⁺ / Sm ³⁺	Tm ³⁺ : $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$; Er ³⁺ : $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; Sm ³⁺ : $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	Разделение вкладов не выполнено; [1, 10, 20, 21]
722,7; 725,0	Cr ³⁺	$^2E \rightarrow ^4A_2$: R ₂ /R ₁ -дублет иона Cr ³⁺ в позиции Al ³⁺	Высокая уверенность; [10]
около 750	Cr ³⁺	Возможный фононный спутник R-излучения; сдвиг около 462 см ⁻¹	Поддержано совместным PL/PLE-анализом; дефектный вклад не исключён; [10, 223]
785-820; 795,2	Tm ³⁺ ; другие	Tm ³⁺ : $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ — кандидат; возможны другие RE-переходы и вклад дифракционных порядков	Предварительно; [1, 21, 18]
875,5; 884,4; 891,9; 915-916	Nd ³⁺	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$: штарковская последовательность; около 866 нм возможна ветвь верхнего подуровня.	Высокая уверенность по группе; [1]

1.2. Красный дублет Cr³⁺ и его связь с полосой около 750 нм

На рисунке 2 показана красная и ближняя инфракрасная часть спектра. Максимумы 722,7202 и 724,9814 нм образуют характерный для Cr³⁺ в YAP дублет, наблюдавшийся также в номинально нелегированных образцах [10]. Его отнесение к переходу $^2E \rightarrow ^4A_2$ значительно надёжнее идентификации одиночной широкой полосы. Разность волновых чисел максимумов составляет 43,2 см⁻¹. Значения относятся к максимумам зарегистрированной структуры и не являются результатом подгонки аппаратно-разрешённых бесфононных линий.

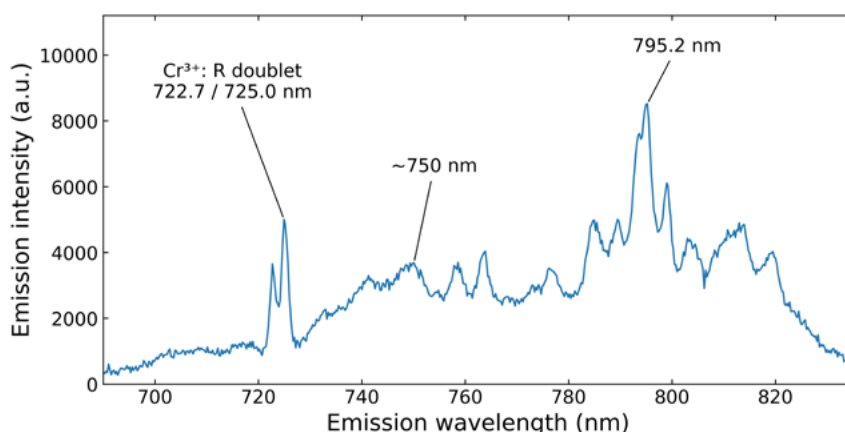


Рисунок 2. Красная и ближняя инфракрасная области спектра

Связь полосы около 750 нм с Cr^{3+} проверяется далее по возбуждению. Дополнительный аргумент даёт её энергетическое расстояние от R_1 -линии:

$$\Delta\tilde{\nu} = 10^7 \left(\frac{1}{\lambda_{R1}} - \frac{1}{\lambda_s} \right) \approx 461.8 \text{ см}^{-1} \quad (4)$$

Здесь $\lambda_{R1} = 724,9814$ нм, $\lambda_s = 750,0957$ нм; для самих каналов регистрации 724,4 и 749,4 нм разность равна $460,5 \text{ см}^{-1}$. Для YAlO_3 известны колебательные моды в этой области, а современное исследование вибрационной спектроскопии подтверждает наличие моды порядка 460 см^{-1} [23]. Такое энергетическое согласование делает вибронную интерпретацию правдоподобной, но не доказывает участие единственной фононной моды и не исключает перекрывающегося дефектного излучения.

1.3. Штарковская последовательность Nd^{3+}

Независимое свидетельство примесной люминесценции даёт группа после 865 нм. Для нижнего штарковского подуровня $^4F_{3/2}$ с энергией около 11425 см^{-1} и подуровней $^4I_{9/2}$, расположенных при 0, 117, 215, 501 и 673 см^{-1} , литературные данные YAP:Nd^{3+} [1] дают расчётные длины волн по выражению

$$\lambda_{if} = \frac{10^7}{\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_f}, \quad (5)$$

где уровни заданы в см^{-1} , а результат – в нм. Сопоставление не содержит свободных параметров подгонки (таблица 2, рисунок 3). Совпадение первых трёх линий и наличие слабой группы в ожидаемой области 915-916 нм поддерживают отнесение к Nd^{3+} . Отсутствие в массиве ожидаемой линии около 930 нм не противоречит этому: измерение заканчивается на 927,71 нм.

Таблица 2. Проверка отнесения к Nd^{3+} : переходы с уровня 11425 см^{-1} на подуровни $^4I_{9/2}$ [1]

Нижний уровень, см^{-1}	$\lambda_{\text{расч}}$, нм	$\lambda_{\text{эсп}}$, нм	$\lambda_{\text{эсп}} - \lambda_{\text{расч}}$, нм
0	875,27	875,47	+0,20
117	884,33	884,44	+0,11
215	892,06	891,92	-0,14
501	915,2	слабая группа 915-916	не определено
673	930,06	вне диапазона	–

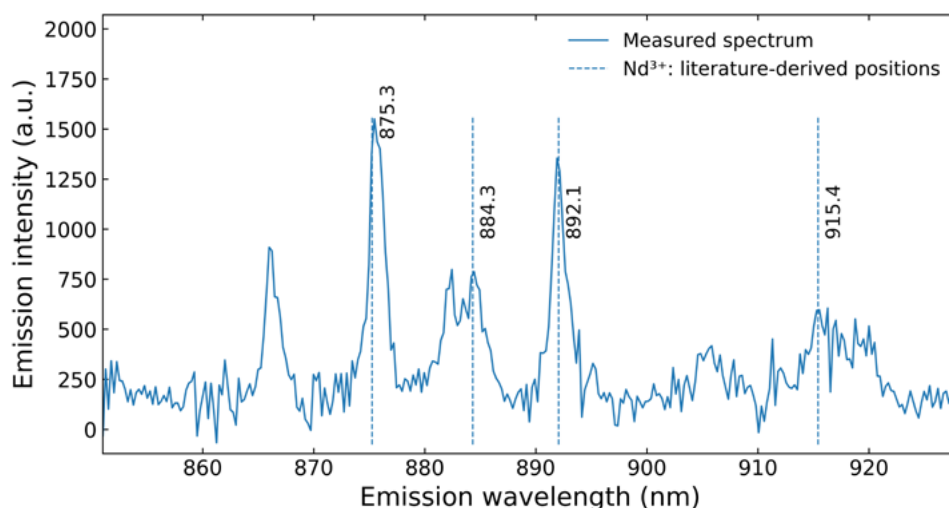


Рисунок 3. Ближняя ИК-область спектра YAP и расчётные положения линий Nd^{3+} [1]

Расхождения порядка 0,1-0,2 нм сопоставимы с шагом цифровой регистрации; точное их обсуждение требует сведений о калибровке и принятой шкале длин волн. Линия около 866,0 нм согласуется с переходом с верхнего подуровня $^4\text{F}_{3/2}$ около 11552 см^{-1} , но не используется как термометрический показатель. Кроме того, уровень $^2\text{G}(2)_{9/2}$ при 46718 см^{-1} и смешанный нижний уровень около 20865 см^{-1} [1] дают 386,80 нм, практически совпадая с максимумом 386,84 нм. Поэтому именно эту УФ-линию нельзя считать однозначным доказательством Tb^{3+} : высоколежащий переход уже обнаруженного Nd^{3+} представляет содержательную альтернативу.

1.4. Неоднозначные редкоземельные и дефектные составляющие

Совместное присутствие групп около 350, 460 и 795 нм совместимо с вкладом Tm^{3+} [20, 21], однако такая комбинация не заменяет селективной спектроскопии. В частности, для УФ-полос Tm^{3+} в литературе обсуждаются разные верхние состояния, а широкая подложка около 355 нм может перекрываться с F^+ -излучением [11, 20, 21]. По одному спектру здесь невозможно надёжно разделить электронные переходы и дефектный континуум.

Для зелёных линий Er^{3+} является обоснованным кандидатом, но обычное отнесение всей группы к $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ не единственно. В ВУФ-условиях необходимо проверить ветвь $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Из опубликованных уровней 31585, 31449 и 12446 см^{-1} [1] следуют 522,49 и 526,23 нм; они близки наблюдаемым 522,54 и 526,60 нм. Это расчётная проверка альтернативы, а не доказательство выбранного верхнего состояния. Отсюда также следует, что отношение двух зелёных линий нельзя автоматически использовать для болцмановской термометрии до установления их происхождения.

Наличие слабой группы 573-578 нм допускает Sm^{3+} или Dy^{3+} [10, 22]. Однако ожидаемая для Sm^{3+} согласованная серия около 600-618 нм в настоящем массиве не выделяется убедительно над фоном. Поэтому Sm^{3+} , равно как Dy^{3+} и Tb^{3+} , не включается в перечень уверенно идентифицированных примесей. Узкая структура около 523 нм сама по себе не является характерным доказательством широкой Mn^{2+} -полосы.

2. Спектры возбуждения: общие и селективные каналы

2.1. Сравнение исходных и нормированных зависимостей

На рисунке 4 сохранена исходная относительная шкала сигналов. Наибольшие значения имеют каналы 352,6 и 465 нм, однако без единой калибровки чувствительности и условий накопления их высоты нельзя непосредственно сопоставлять как эффективности разных центров. Нормировка на максимум (рисунок 5) выявляет различие форм, которое практически скрыто при совместном отображении слабых и сильных кривых. Поэтому обе формы представления дополняют, а не заменяют друг друга.

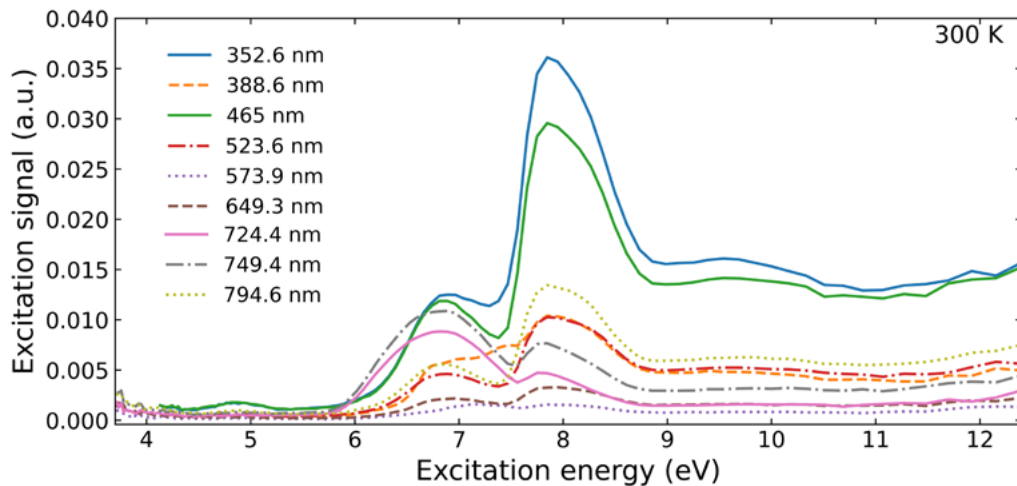


Рисунок 4. Спектры возбуждения на разных полосах люминесценции при 300 К в исходной относительной шкале

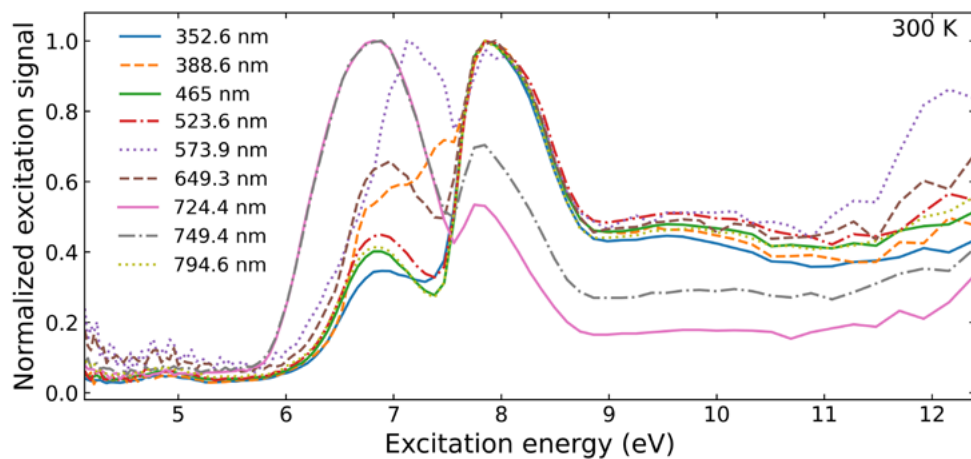


Рисунок 5. Спектры возбуждения, нормированные на индивидуальный максимум на общей сетке 4,13-12,4 эВ

Для каналов 352,6, 465, 523,6 и 794,6 нм доминирует общий максимум около 7,85 эВ. Их корреляции с каналом 465 нм составляют соответственно 0,992, 1,000, 0,997 и 0,998, а отношение максимумов $R_{a\beta}$ лежит в узком интервале 0,346-0,448. Положение общего максимума попадает в область фундаментального поглощения YAlO_3 : по независимым ВУФ-измерениям при комнатной температуре для YAP получен прямой $E_g \approx 7,63$ эВ [13]. Поэтому для этой группы наиболее физически последовательной является интерпретация через возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости с последующей релаксацией и передачей энергии на непреднамеренные примесные центры. При этом совпадение форм не устанавливает химически тождественный центр, а амплитуда и точное положение максимума не рассматриваются как количественная мера эффективности переноса энергии без независимой радиометрической калибровки.

Каналы 724,4 и 749,4 нм ведут себя иначе: их главные максимумы находятся около 6,81 и 6,89 эВ, а $R_{a\beta}$ равны 1,873 и 1,421. В диапазоне 6-12,4 эВ коэффициент корреляции этих двух кривых равен 0,982, тогда как с каналом 465 нм получаются -0,224 и -0,043. Последние значения описывают различие форм на выбранном интервале и не означают отрицательной вероятности переноса энергии. Такое разделение красной и УФ-видимой групп представляет более существенный результат, чем визуальная общность высокоэнергетического фона.

Таблица 3. Численные характеристики девяти спектров возбуждения на общей сетке

$\lambda_{\text{рег}}$, нм	ЕА, эВ	ЕВ, эВ	$R_{\text{аб}}$	r с 465 нм	$D_{\text{ij}}/_{465}(6.889 \text{ эВ})$
352,6	6,89	7,85	0,346	0,992	0,862
388,6	7,38	7,85	0,694	0,876	1,385
465	6,81	7,85	0,401	1,000	1,000
523,6	6,89	7,85	0,448	0,997	1,118
573,9	7,13	7,85	1,026	0,648	1,930
649,3	6,97	7,95	0,657	0,922	1,624
724,4	6,81	7,75	1,873	-0,224	4,683
749,4	6,89	7,85	1,421	-0,043	3,543
794,6	6,81	7,85	0,413	0,998	1,027

Примечание к таблице 3. ЕА и ЕВ – положения наибольшего отсчёта внутри окон А = 6,4–7,45 эВ и В = 7,5–8,6 эВ; $R_{\text{аб}} = \max(A)/\max(B)$. Значение ЕА = 7,38 эВ для 388,6 нм соответствует росту к следующей области и не объявляется самостоятельной разрешённой полосой. Корреляции вычислены на участке 6–12,4 эВ. Последний столбец рассчитан по выражению (3) при фиксированных энергиях 6,889 и 7,848 эВ и не тождествен отношению максимумов $R_{\text{аб}}$.

Каналы 388,6, 573,9 и 649,3 нм занимают промежуточное положение. Для 573,9 нм значения в окнах А и В близки, $R_{\text{аб}} = 1,026$, а корреляция с 465 нм ниже, $r = 0,648$. Для 649,3 нм получены $R_{\text{аб}} = 0,657$ и $r = 0,922$. Это совместимо с перекрытием нескольких вкладов либо с иной относительной эффективностью путей возбуждения, но не позволяет выбрать один из этих механизмов. В отсутствие кинетики и селективных спектров разложение каждой кривой на набор «ионных гауссиан» было бы недостаточно обоснованным.

2.2. Межканальные отношения и физическая интерпретация

Двойные отношения (рисунок 6) усиливают различие низкоэнергетического отклика. При 6,889 эВ $D_{724.4/465} = 4,683$ и $D_{749.4/465} = 3,543$. Для близкой к синей группе полосы 794,6 нм соответствующая величина равна 1,027. Иными словами, при переходе от 7,848 к 6,889 эВ красные каналы усиливаются относительно 465 нм в несколько раз, тогда как относительный отклик 794,6 нм почти не изменяется. Это не рост абсолютного квантового выхода в 4,7 раза, а изменение отношения зарегистрированных каналов при указанных предположениях модели (3).

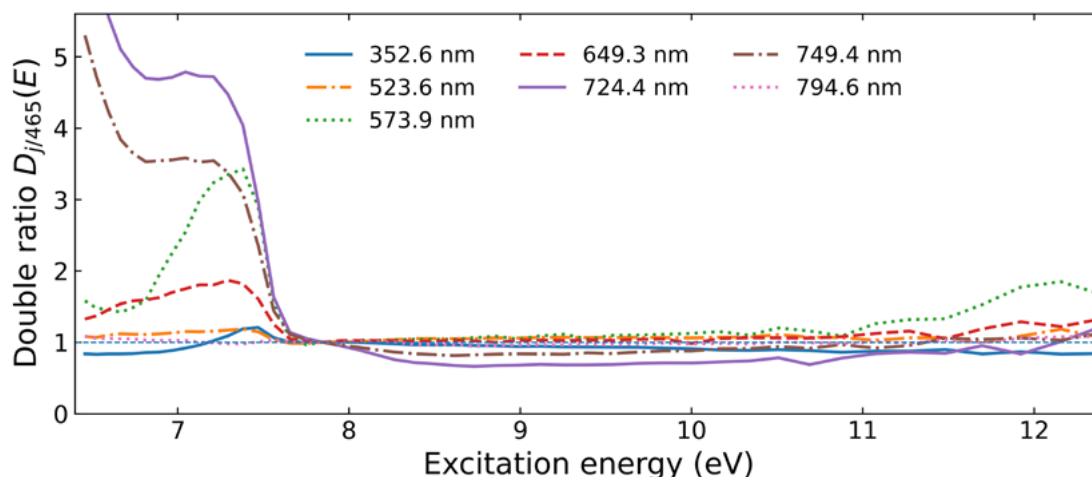


Рисунок 6. Двойные отношения выбранных спектров относительно канала 465 нм, приведённые к единице при $E_0 = 7,84$ эВ

Связь каналов 724,4 и 749,4 нм по форме возбуждения вместе с характерным R-дублетом и сдвигом около 462 см^{-1} поддерживает гипотезу о вкладе вибронного излучения Cr^{3+} в область 750 нм. Более слабое сходство канала 794,6 нм с красной парой, напротив, не поддерживает отнесение всего диапазона 730-825 нм к одной неизменной Cr^{3+} -компоненте. Здесь возможны перекрытия, и для проверки необходимы сравнение времён затухания R-линий и полосы 750 нм, а также спектры излучения при селективном возбуждении около 6,9 и 7,85 эВ.

Физическая интерпретация высокоэнергетической группы требует разделения двух вопросов: происхождения возбуждения и формы зарегистрированного спектра. Независимые ВУФ-измерения при комнатной температуре дают для YAP прямую ширину запрещённой зоны около 7,63 эВ [13], поэтому общий отклик каналов 352,6, 465, 523,6 и 794,6 нм около 7,85 эВ мы связываем с межзонным возбуждением матрицы и последующей передачей энергии на локальные примесные центры. Одновременно характеристика Р66 показывает максимум потока порядка 4×10^{12} фотон/с вблизи 7,75 эВ [18]. Таким образом, межзональная интерпретация основана на согласовании с независимыми данными о фундаментальном поглощении YAlO_3 , тогда как количественная форма PLE сохраняется в относительных единицах.

3. Сопоставление с лабораторной ксеноновой спектроскопией

Сопоставление измерительных возможностей показывает, почему слабая примесная люминесценция была обнаружена на Р66, но не зарегистрирована на СМ 2203. Лабораторный спектрофлуориметр работает в УФ-видимом диапазоне, начиная примерно с 220 нм ($\approx 5,64$ эВ), и поэтому не достигает области межзонного возбуждения YAlO_3 около 7,6-7,9 эВ [19, 13]. Р66 охватывает 3,7-40 эВ и при 7,75 эВ обеспечивает поток около 4×10^{12} фотон/с непосредственно на образце [18]. В нашем опыте возбуждение YAP на СМ 2203 в доступном диапазоне не дало надёжно регистрируемого сигнала от следовых примесей: после прохождения излучения ксеноновой лампы через монохроматор спектральная плотность возбуждения и чувствительность лабораторного канала регистрации оказались недостаточны для данного слабого сигнала. Поэтому преимущество Р66 определяется не просто большей «мощностью источника», а сочетанием доступа к ВУФ-области, высокой спектральной плотности фотонов на образце и специализированной высокочувствительной системой регистрации. Абсолютное численное отношение потоков двух установок не приводится, поскольку для использованной конфигурации СМ 2203 отсутствует калиброванное значение потока на образце.

Таблица 4. Сравнение возможностей СМ 2203 и Р66 для исследования номинально нелегированного YAP

Параметр	СМ 2203	Р66 PETRA III
Диапазон возбуждения	$\approx 220\text{--}820$ нм; $E \leq 5,64$ эВ	3,7–40 эВ
Источник	Импульсная ксеноновая лампа FX-4401	Синхротронное излучение от bending magnet
Регистрация	ФЭУ Hamamatsu R928	CCD Newton 920; ФЭУ Hamamatsu R6358/R3809U-50
Поток при 7,75 эВ	Область недоступна; поток на образце не определён	$\approx 4 \times 10^{12}$ фотон/с на образце
Результат для данного YAP	Надёжная люминесценция не зарегистрирована	Примесные PL/PLE-сигналы зарегистрированы
Ключевое преимущество	УФ-видимая лабораторная спектроскопия	Доступ к межзональному ВУФ-возбуждению + высокий поток + специализированная регистрация

4. Люминесцентная диагностика следовых примесей в номинально чистом YAP

Полученный результат имеет более общий аналитический смысл. Люминесцентный спектр в данном случае выступает как высокочувствительный «отпечаток» оптически активных примесей: характерные линии могут наблюдаться при концентрациях, лежащих ниже возможностей обычного SEM-EDS и не приводящих к появлению отдельной фазы в XRD [2, 4]. При этом люминесценция не является прямым количественным аналогом масс-спектрометрии: интенсивность определяется не только концентрацией, но и сечением возбуждения, вероятностью переноса энергии, тушением, оптической геометрией и спектральной чувствительностью регистрации. Поэтому по настоящим данным корректно устанавливать присутствие и механизм возбуждения центра, но не абсолютную концентрацию в ppm без калиброванных стандартов.

Для YAP это особенно существенно, поскольку непреднамеренные RE-ионы могут наследоваться от иттрийсодержащего сырья, а переходные металлы - от алюминийсодержащих компонентов и технологических источников. Работы по YAP:Mn демонстрируют, что Mn-центры дают собственные люминесцентные и дозиметрические отклики [6-8], а расчёты Ti-допированного YAP подтверждают появление локализованных уровней внутри запрещённой зоны [9]. Таким образом, «номинально чистый» YAP следует рассматривать не как идеальную систему Y-Al-O, а как широкозонную матрицу, способную спектроскопически выявлять присутствие следовых центров.

В оксидных матрицах такой спектроскопический контраст часто возникает именно в областях зарядового переноса и фундаментального возбуждения. После $O^{2-} \rightarrow$ примесь переноса заряда, фотоионизации или межзонного возбуждения валентная зона $\rightarrow$ зона проводимости созданные электронно-дырочные возбуждения могут локализоваться на примесных центрах или передавать им энергию [12]. Наши ВУФ-работы на YAG:Eu/Cr, YAG:Nd и GGG показывают, что примесные, краевые и дефектно-опосредованные каналы разделяются в спектрах возбуждения [14, 16, 17]; сходная роль межзонного и дефектного возбуждения наблюдалась в BaMgF₄ [15]. В настоящем YAP общая высокоэнергетическая структура каналов 352,6, 465, 523,6 и 794,6 нм согласуется с эффективным возбуждением через межзонный переход матрицы около 7,85 эВ и последующей передачей энергии на следовые центры, тогда как Cr³⁺-связанные каналы 724,4 и 749,4 нм демонстрируют выраженную селективность около 6,8-6,9 эВ. Именно совместное рассмотрение PL и PLE позволяет отличить следовой примесный центр от случайного спектрального совпадения.

Заключение

Совместный анализ люминесценции при 7,75 эВ и девяти спектров возбуждения при 300 К выявил сложный примесный отклик коммерческого номинально нелегированного кристалла YAP (100). Наиболее убедительными спектроскопическими признаками являются R-дублет Cr³⁺ при 722,7/725,0 нм и штарковская последовательность Nd³⁺ около 875,5, 884,4, 891,9 и 915-916 нм. Предлагаемые отнесения остальных УФ-, видимых и ближних ИК-групп имеют различную степень неоднозначности; присутствие большого числа различных примесных ионов по одному набору данных не утверждается.

Нормированные спектры разделяют близкую по форме группу 352,6/465/523,6/794,6 нм и красную пару 724,4/749,4 нм, преимущественно возбуждаемую при 6,8-6,9 эВ. Для последней получена корреляция 0,982. Двойные отношения при 6,889 эВ относительно 7,848 эВ достигают 4,68 и 3,54, что характеризует выраженную межканальную селективность. Сходство красных спектров и сдвиг около 462 см⁻¹ согласуются с возможным Cr³⁺-связанным вибронным вкладом около 750 нм, однако не исключают спектральных перекрытий.

Для каналов 352,6, 465, 523,6 и 794,6 нм общий максимум около 7,85 эВ интерпретируется как область эффективного межзонного возбуждения матрицы YAlO₃ с последующей передачей энергии на непреднамеренные примесные центры. Эта интерпретация согласуется с опубликованным при комнатной температуре прямым E_g $\approx$ 7,63 эВ [13], но не основывается только на положении экспериментального максимума: поток Р66 сам имеет максимум вблизи 7,75 эВ [18], поэтому без независимой радиометрической проверки нельзя по форме PLE количественно определять ширину запрещённой зоны или эффективность переноса энергии. Лабораторный СМ 2203 не обеспечивает возбуждение в этой ВУФ-области (его рабочий диапазон начинается примерно с 220 нм, $\approx$ 5,64 эВ), а в доступной области интенсивности возбуждения по-

сле монохроматора и чувствительности регистрационного канала оказалось недостаточно для надёжного обнаружения слабой люминесценции данного образца [19]. Следовательно, преимущество Р66 определяется сочетанием ВУФ-доступа, высокого потока на образце и специализированной системы регистрации. В целом работа показывает, что ВУФ-люминесцентная спектроскопия является эффективным методом выявления оптически активных следовых центров в номинально чистых широкозонных оксидах.

Благодарность

Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант №AP23488995).

Вклад авторов

А. Бақытқызы - обработка экспериментальных данных.

М. Токашева - основной вклад в оформление статьи, проведение эксперимента и обработка экспериментальных данных

Ж. Карипбаев - написание текста, списка литературы и утверждение окончательного варианта статьи для публикации.

Г. Баубекова - проведение эксперимента.

А. Жунусбеков - подготовка экспериментального оборудования, организация и контроль сбора данных во время всего эксперимента.

А. Какимов - вклад в оформление статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Список литературы

1. C.-K. Duan, P.A. Tanner, V.N. Makhov, M. Kirm. *Vacuum ultraviolet spectra and crystal field analysis of $YAlO_3$ doped with Nd^{3+} and Er^{3+}* , Physical Review B 75, 195130 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.195130>
2. Y. Wang, P.D. Townsend. *Potential problems in collection and data processing of luminescence signals*, Journal of Luminescence 142, 202–211 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.052>
3. R. Kolesov, K. Xia, R. Reuter, R. Stöhr, A. Zappe, J. Meijer, P.R. Hemmer, J. Wrachtrup. *Optical detection of a single rare-earth ion in a crystal*, Nature Communications 3, 1029 (2012). <https://doi.org/10.1038/ncomms2034>
4. P.C. Guyett, D. Chew, V. Azevedo, L.C. Blennerhassett, C. Rosca, E. Tomlinson. *Optimizing SEM-EDX for fast, high-quality and non-destructive elemental analysis of glass*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 39(10), 2565–2579 (2024). <https://doi.org/10.1039/D4JA00212A>
5. D.L. Nash. *Determination of trace amounts of rare-earth impurities in yttrium oxide*, Applied Spectroscopy 22(2) (1968). <https://doi.org/10.1366/000370268774383615>
6. D. Afanasyev, S. Ubizskii, Ya. Zhydashchevskyy, A. Luchechko, A.I. Popov, A. Suchocki. *Time-resolved pulsed OSL of ceramic YAP phosphors*, Integrated Ferroelectrics 196(1), 24–31 (2019). <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1591980>
7. S. Piskunov, I. Isakoviča, M. Putnina, A.I. Popov. *Ab initio calculations of the electronic structure for Mn^{2+} -doped $YAlO_3$ crystals*, Low Temperature Physics 46(12), p. 1160–1164 (2020). <https://doi.org/10.1063/10.0002468>
8. Ya. Zhydashchevskyy, N. Martynyuk, A.I. Popov, D. Sugak, P. Bilski, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki. *Thermally induced fading of Mn-doped YAP nanoceramics*, Journal of Physics: Conference Series 987, 012009 (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/987/1/012009>
9. S. Piskunov, A. Gopejenko, V. Pankratov, I. Isakoviča, C.-G. Ma, M.G. Brik, M. Piasecki, A.I. Popov. *First principles calculations of atomic and electronic structure of $Ti^{3+}Al$ - and $Ti^{2+}Al$ -doped $YAlO_3$* , Materials 14(19), 5589 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14195589>

10. M. Suganya, K. Ganesan, P. Vijayakumar, S. Jakathamani, A.S. Gill, O. Annalakshmi, S.K. Srivastava, R.M. Sarguna, S. Ganesamoorthy. *Structural and optical properties of beta irradiated $YAlO_3$ single crystals*, Optical Materials 107, 110095 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110095>
11. Yu.V. Zorenko, A.S. Voloshinovskii, I.V. Konstankevych. *Luminescence of F^+ and F centers in $YAlO_3$* , Optics and Spectroscopy 96, 532–537 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1719141>
12. P. Dorenbos. *Charge transfer bands in optical materials and related defect level location*, Optical Materials 69, 8–22 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.061>
13. L.I. Bulyk, A.K. Somakumar, H. Przybylińska, P. Ciepielewski, Yu. Zorenko, Ya. Zhydachevskyy, I. Kudryavtseva, V. Gorbenko, A. Lushchik, M.G. Brik, Y. Syrotych, S. Witkiewicz-Łukaszek, A. Fedorov, A. Suchocki. *Influence of high pressure on Ce^{3+} luminescence in $LuAlO_3$ and $YAlO_3$ single crystals and single crystalline layers*, Journal of Luminescence 252, 119276 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119276>
14. A.M. Zhunusbekov, Z.T. Karipbayev, A. Tolegenova, K.K. Kumarbekov, E.E. Nurmoldin, M.M. Baizhumanov, A. Kotlov, A.I. Popov. *Comparative VUV synchrotron excitation study of YAG and YAG ceramics*, Crystals 14(10), 897 (2024). <https://doi.org/10.3390/cryst14100897>
15. A.M. Zhunusbekov, A.V. Strelkova, Z.T. Karipbayev, K.K. Kumarbekov, A. Akilbekov, R.N. Kassymkhanova, M.T. Kassymzhanov, Y. Smortsova, A.I. Popov. *Luminescence investigation of $BaMgF_4$ ceramics under VUV synchrotron excitation*, Crystals 15(2), 127 (2025). <https://doi.org/10.3390/cryst15020127>
16. G. Baubekova, G. Tursumbayeva, R. Assylbayev, Z.T. Karipbayev, E. Shablonin, A. Kotlov, A. Akilbekov, A.I. Popov, A. Lushchik. *Changes in optical and luminescent characteristics of $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ single crystals caused by the irradiation with energetic xenon ions*, Journal of Luminescence 295, 121933 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2026.121933>
17. Z.T. Karipbayev, G.M. Aralbayeva, K.K. Kumarbekov, A.B. Kakimov, A.M. Zhunusbekov, A. Akilbekov, M.G. Brik, M. Konuhova, S. Ubizskii, Y. Smortsova, Y. Suchikova, S. Djurković, S. Piskunov, A.I. Popov. *Effects of 147 MeV Kr ions on the structural, optical and luminescent properties of $Gd_3Ga_5O_{12}$* , Crystals 16(1), 40 (2026). <https://doi.org/10.3390/cryst16010040>
18. Y. Smortsova, O. Chukova, M. Kirm, V. Nagirnyi, V. Pankratov, A. Kataev, A. Kotlov. *The P66 time-resolved VUV spectroscopy beamline at PETRA III storage ring of DESY*, Journal of Synchrotron Radiation 32, 1539–1548 (2025). <https://doi.org/10.1107/S1600577525007568>
19. SOLAR. *CM2203 technical specifications*. Available at: <https://solar.by/en/cm2203-oil/> (accessed 07.09.2026).
20. D. Totsuka, T. Yanagida, M. Sugiyama, J. Pejchal, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa. *Investigations of optical and scintillation properties of Tm^{3+} -doped $YAlO_3$* , Optical Materials 34, 627–631 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.09.008>
21. M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida. *Optical and scintillation properties of $YAlO_3$ doped with rare-earth ions emitting near-infrared photons*, Sensors and Materials 32, 1373–1380 (2020). <https://doi.org/10.18494/SAM.2020.2743>
22. C. Zhang, Y. Chen, S. Ma, H. Fan, Y. Yu, Z. Hu, N. Ye, J. Wang, Y. Wu. *Thermal and fluorescence spectrum properties of Dy_3 crystal influenced by doping concentrations*, Optical Materials 138, 113633 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113633>
23. C.F. Tipaldi, J. Gabrusenoks, G. Chikvaidze. *Vibrational spectroscopy of $YAlO_3$* , Physica Status Solidi B 261, 2300481 (2024). <https://doi.org/10.1002/pssb.202300481>

М. Токашева, А. Бақытқызы, Ж. Карипбаев*, Г. Баубекова, А. Жунусбеков, А. Какимов

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,

г. Астана, Казахстан

*(E-mail: tokasevimiramgul@gmail.com; aizat.bakytqyzy.1@gmail.com; karipbayev_zht_1@enu.kz; *baubekova_gm@enu.kz; zhunusbekov_am@enu.kz; kakimov_ab_3@enu.kz)*

Номиналды қоспаланбаған YAlO_3 кристалының қоспалық люминесценциясы және селективті вакуумдық-ультрақұлгін қозуы

Аңдатпа. 300 К температурада 7,75 эВ энергиясымен қоздырылған номиналды қоспаланбаған YAlO_3 монокристалының сәуле шығару спектрі және тоғыз эмиссия арнасының қозу спектрлері зерттелді. Негізгі өлшеулер DESY орталығындағы PETRA III синхротрондық көзінің P66 арнасында жүргізілді. 352,6, 465, 523,6 және 794,6 нм арналарында шамамен 7,85 эВ маңында ортақ максимум байқалады; ол YAlO_3 матрицасындағы тиімді зонааралық қозу және кейінгі энергияның іздік қоспа орталықтарына берілуі ретінде түсіндіріледі. Бұл интерпретация YAP үшін бөлме температурасында жарияланған тікелей тыйым салынған аймақ ені шамамен 7,63 эВ болатын деректермен үйлеседі, бірақ фотон ағыны бойынша тәуелсіз тексерілген түзетусіз максимумның орны мен амплитудасы E_g немесе энергия берілу тиімділігінің сандық өлшемі ретінде пайдаланылмайды. 724,4 және 749,4 нм арналар 6,8–6,9 эВ аймағында басым қозады және олардың корреляция коэффициенті 0,982. 722,7/725,0 нм дублеті Cr^{3+} иондарына, ал 875,5, 884,4, 891,9 нм сызықтары және 915–916 нм әлсіз тобы Nd^{3+} иондарының Штарк құрылымына сәйкес келеді. CM 2203 зертханалық спектрофлуориметрінде қолжетімді конфигурацияда осы номиналды қоспаланбаған үлгінің люминесценциясын сенімді тіркеу мүмкін болмады. P66 арнасы CM 2203-пен салыстырғанда зонааралық ВУФ-қозу аймағына тікелей қолжетімділік береді және 7,75 эВ кезінде үлгіде шамамен 4×10^{12} фотон/с ағынды қамтамасыз етеді. Нәтижелер іздік жоспарланбаған қоспаларды анықтауда синхротрондық ВУФ-люминесценттік спектроскопияның артықшылығын көрсетеді.

Түйін сөздер: YAlO_3 ; қоспалық люминесценция; вакуумдық ультрақұлгін; синхротрондық сәулелену; қозу спектрлері; Cr^{3+} ; Nd^{3+} .

M. Tokasheva, A. Bakytzyzy, Zh. Karipbayev*, G. Baubekova, A. Zhunusbekov, A. Kakimov

L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

*(E-mail: tokasevimiramgul@gmail.com; aizat.bakytzyzy.1@gmail.com; karipbayev_zht_1@enu.kz; *baubekova_gm@enu.kz; zhunusbekov_am@enu.kz; kakimov_ab_3@enu.kz)*

Impurity luminescence and selective vacuum-ultraviolet excitation of a nominally undoped YAlO_3 crystal

Abstract. The emission spectrum of a nominally undoped YAlO_3 single crystal excited at 7.75 eV and excitation spectra monitored at nine emission wavelengths were analysed at 300 K. The main measurements were performed at the P66 beamline of PETRA III (DESY). The 352.6, 465, 523.6 and 794.6 nm channels show a common maximum near 7.85 eV, which is interpreted as efficient host band-to-band excitation followed by energy transfer to trace impurity centres. This interpretation is consistent with a reported room-temperature direct band gap of about 7.63 eV for YAP, while the peak position and amplitude are not used as an independent quantitative determination of the band gap or transfer efficiency without verified photon-flux correction. The 724.4 and 749.4 nm channels are preferentially excited at 6.8–6.9 eV and have a Pearson correlation coefficient of 0.982. The 722.7/725.0 nm doublet is assigned to Cr^{3+} , whereas the 875.5, 884.4 and 891.9 nm lines together with a weak 915–916 nm group are consistent with the Stark structure of Nd^{3+} . Laboratory measurements with a CM 2203 spectrofluorometer did not yield reliably detectable luminescence from this nominally undoped sample under the available configuration. Unlike CM 2203, P66 provides direct access to the VUV band-to-band excitation region and a photon flux of about 4×10^{12} photons s^{-1} at the sample at 7.75 eV. The results demonstrate the advantage of synchrotron VUV luminescence spectroscopy for detecting weak unintentional impurity centres.

Keywords: YAlO_3 ; impurity luminescence; vacuum ultraviolet; synchrotron radiation; excitation spectra; Cr^{3+} ; Nd^{3+} .

Сведения об авторах:

А. Бақытқызы – научный сотрудник научно-исследовательского института функциональных материалов, нанотехнологий и компьютерного моделирования, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилёва, ул. Кажымукана, 13, Астана 010008, Казахстан.

М. Токашева - докторант 3-го курса по специальности «8D05323-Техническая физика», Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул.Кажымукана, 13, Астана, 010000, Казахстан.

Ж. Карипбаев - автор для корреспонденции, PhD, ассоциированный профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Астана, Кажымукана, 13, 010000, Казахстан.

Г. Баубекова - PhD, ассоциированный профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул.Астана, Кажымукана, 13, 010000, Казахстан.

А. Жунусбеков - ассоциированный профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул.Астана, Кажымукана, 13, 010000, Казахстан.

А. Какимов - PhD, преподаватель кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул.Астана, Кажымукана, 13, 010000, Казахстан.

A. Bakytkyzy - Research Institute of Functional Materials, Nanotechnologies and Computer Modeling, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukan Str. 13, Astana 010008, Kazakhstan.

M. Tokasheva - PhD student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000, Kazakhstan.

Zh. Karipbayev - the corresponding author, PhD, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000, Kazakhstan.

G. Baubekova - PhD, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000, Kazakhstan.

A. Zhunusbekov - PhD, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000, Kazakhstan.

A. Kakimov - PhD, Teacher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000, Kazakhstan.

А. Бақытқызы – Функционалдық материалдар, нанотехнологиялар және компьютерлік модельдеу ғылыми-зерттеу институтының ғылыми қызметкері, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан көшесі, 13, Астана 010008, Қазақстан.

М. Токашева - «Техникалық физика» кафедрасының 3-ші курс докторанты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қажымұқан, 13, 010000, Қазақстан.

Ж. Карипбаев - хат-хабар авторы, «Техникалық физика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, PhD, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қажымұқан 13, 010000, Қазақстан.

Г. Баубекова - PhD, «Техникалық физика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қажымұқан 13, 010000, Қазақстан.

А. Жунусбеков - PhD, «Техникалық физика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қажымұқан 13, 010000, Қазақстан.

А. Какимов - PhD, «Техникалық физика» кафедрасының оқытушысы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қажымұқан 13, 010000, Қазақстан.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

Бас редакторы: К.Ш. Жумадилов
Компьютерде беттеген: Д. Дунайская

Авторларға арналған нұсқаулықтар,
жарияланым этикасы журнал сайтында берілген: <http://bulphysast.enu.kz>
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Хабаршысы.

Физика. Астрономия сериясы.
№3(156)/2026 – Астана: ЕҰУ. – 272 б.
Шартты б.т. – 11,18. Таралымы – сұраныс бойынша
Басуға қол қойылды: 30.09.2026 ж.
Ашық қолданыстағы электронды нұсқа: <https://bulphysast.enu.kz>

Мазмұнына типография жауап бермейді

Редакция мекен-жайы:
010008, Қазақстан, Астана қ., Қажымұқан Мұңайтпасов көш., 13, Л.Н. Гумилев атындағы
Еуразия ұлттық университеті, Оқу корпусы - ЦИСИ ғимараты, 300 және 301 кеңсе.
Тел: +77172709500 (ішкі 33-303 (бас редактор), 33-318 (жауапты және техникалық хатшы)).
E-mail: vest_phys@enu.kz. Веб-сайт: www.bulphysast.enu.kz/
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің баспасында басылды.