

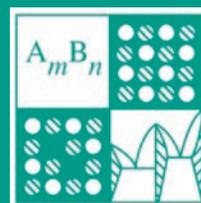
ISSN 0002-337X

Том 59, Номер 9

Сентябрь 2023



# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 9, 2023

Синтез сверхпроводящих легированных бором алмазов в растворе углерода и бора в расплавах золота и меди	
<i>Е. А. Екимов, В. А. Сидоров, Р. А. Хмельницкий, С. Г. Ляпин</i>	959
Применение правила смешения для оценки теплофизических свойств аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$	
<i>С. В. Терехов</i>	966
Самоорганизация разномасштабных структурных групп в композите Cu/NbTi под действием пакетной гидроэкструзии	
<i>З. А. Самойленко, Н. Н. Ивахненко, Е. И. Пушенко, Н. Н. Белоусов, Н. В. Чернявская, М. Ю. Бадекин</i>	972
Получение порошков сплавов молибдена с вольфрамом восстановлением оксидных соединений парами магния и кальция	
<i>В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, Т. Ю. Прохорова</i>	980
Керамические композиты $Si_3N_4/TiN$ , полученные методом горячего прессования	
<i>К. А. Ким, А. С. Лысенков, М. Г. Фролова, Ю. Ф. Каргин</i>	989
Образование наноструктурированных композитов на основе $Li_4Ti_5O_{12}$ при гидротермальной обработке компонентов	
<i>Т. М. Зима, А. В. Ухина, Н. Ф. Уваров</i>	997
Термостимулированная люминесценция вольфрамата кальция с вакансиями кислорода	
<i>Е. В. Соколенко, Е. С. Буянова, З. А. Михайловская, Г. В. Слюсарев</i>	1004
Фазовый состав и физико-механические свойства $\beta$ -сиалонов, полученных с использованием NaF как спекающей добавки	
<i>Н. С. Ахмадуллина, В. П. Сиротинкин, К. А. Ким, А. С. Лысенков, М. Г. Фролова, С. В. Федоров, Н. А. Овсянников, С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин</i>	1010
Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $Na_{0,4}(Y_{1-x}Nd_x)_{0,6}F_{2,2}$	
<i>П. А. Попов, А. А. Зенцова, А. А. Круговых, П. П. Федоров</i>	1017
Синтез и спектральные свойства ап-конверсионных люминофоров $La_{1-x}BWO_6:Er_x$ и $La_{1-x-y}BWO_6:Yb_x,Er_y$	
<i>В. А. Крутько, М. Г. Комова, Д. В. Поминова, А. В. Попов, А. Б. Ярославцев, Г. Е. Никифорова, А. В. Гавриков</i>	1022
Растворимость циркония и рубидия в натриевых алюмоборосиликатных стеклах для иммобилизации радиоактивных отходов	
<i>В. Е. Еремашев, Г. Г. Кориневская, М. А. Рассомахин, Д. Е. Живулин</i>	1035
Контент-анализ данных о термических свойствах фторидных и модифицированных фторидных стекол	
<i>Л. А. Ваймугин, К. С. Никонов, Л. В. Моисеева, М. Н. Бреховских</i>	1043
Механические свойства градиентной макропористой кальцийфосфатной биокерамики с заданной архитектурой	
<i>П. В. Евдокимов, С. А. Тихонова, В. И. Путляев</i>	1053
Химическая устойчивость фосфата $CsZr_2(PO_4)_3$ со структурой коснарита в различных средах	
<i>Л. С. Алексеева, А. В. Нохрин, А. И. Орлова, М. С. Болдин, А. В. Воронин, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев</i>	1060
Сцинтилляционный экран на основе высокодисперсного $Bi_4Ge_3O_{12}$ для регистрации альфа-излучения	
<i>В. Д. Володин, В. О. Веселова, А. В. Егорышева</i>	1067
Поправка	1076



УДК 546.27

## СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗОВ В РАСТВОРЕ УГЛЕРОДА И БОРА В РАСПЛАВАХ ЗОЛОТА И МЕДИ

© 2023 г. Е. А. Екимов<sup>1</sup> \*, В. А. Сидоров<sup>1</sup>, Р. А. Хмельницкий<sup>2</sup>, С. Г. Ляпин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское ш., 14, стр. 2, Троицк, Москва, 108840 Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 30.08.2023 г.

Впервые не образующие боридов ростовые системы Au–B–C и Cu–B–C были использованы для синтеза легированных бором сверхпроводящих алмазов. В этих системах превращение графита в алмаз происходит при давлениях 8–9 ГПа и температурах 1620–1770 К, доступных для массового производства. Предполагается, что присутствие бора в расплавах ответственно за снижение температуры синтеза в расплаве меди и появление алмазообразующей способности расплава на основе золота. Синтезированные алмазы демонстрируют металлический характер проводимости при обычных температурах и переход в сверхпроводящее состояние при 4.5–2.5 К.

**Ключевые слова:** сверхпроводимость, алмаз, синтез, бор, золото, медь

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090038, **EDN:** GFHCWK

### ВВЕДЕНИЕ

Чистый алмаз является изолятором с широкой запрещенной зоной 5.5 эВ. Легирование алмаза бором приводит к появлению проводимости *p*-типа с энергией активации 0.37 эВ. Атомы бора относительно легко замещают углерод в решетке алмаза, и с увеличением степени легирования образуется примесная зона. При концентрации бора выше  $(2-5) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  примесная зона смыкается с валентной и проводимость в алмазе приобретает металлический характер при обычных температурах, а при температурах жидкого гелия алмаз переходит в сверхпроводящее состояние [1–4]. Сильно легированные бором сверхпроводящие алмазы были впервые синтезированы в двойной ростовой системе C(графит)–B(B<sub>4</sub>C) при 8–9 ГПа и температурах выше 2300 К [2]. Напомним, что бор относится к нетрадиционным элементарным катализаторам, проявляющим алмазообразующую способность при температурах плавления метастабильной эвтектики графит + бор.

Попытки синтеза сверхпроводящих алмазов в расплавах традиционно используемых переходных металлов-катализаторов (например, Fe, Co, Ni) не увенчались успехом, что привнесло интригу в изучение сверхпроводимости в алмазе [5–7]. Было высказано предположение, что высокое химическое сродство бора к боридообразующим металлам могло быть препятствием в достижении

высокой степени легирования [8]. Однако сведения о прямых экспериментах, подтверждающих эту гипотезу, отсутствуют. Среди металлов, не образующих боридов, есть относящиеся к нетрадиционным каталитическим ростовым средам, например медь и цинк [9–11] и такие, например золото и серебро, которые не проявляют каталитической активности в процессе превращения графита в алмаз [9, 12].

Целью данного исследования было выяснение возможности сильного легирования алмаза бором в расплавах, не образующих боридов меди и золота.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алмазов в системах M–B–C (M = Cu или Au) проводили в толстостенной графитовой капсуле (Графит МГОСЧ, 99.99%) с наружным диаметром 6 мм и внутренним диаметром 2 мм, заполненной смесями порошков Cu (99.9) или Au (99.9%) с кристаллическим бором (99.7%). Концентрации компонентов в смесях соответствовали составам от MB до MB<sub>2</sub>. Чистые металлы были использованы в контрольных экспериментах.

Капсулу, наполненную реагентами, помещали во втулку из ZrO<sub>2</sub> в контейнере из CaCO<sub>3</sub>. Для синтеза при давлении 8–9 ГПа использовалась камера типа “тороид”. Температуру в ячейке контроли-

ровали на боковой поверхности капсулы с помощью термопары WRe5/WRe20.

Дифрактограммы были получены в режиме пропускания с использованием  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ -излучения (Guinier Camera G670, Huber) и майларовой пленки в качестве держателя образца.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали при комнатной температуре, для возбуждения спектров использовали лазер с длиной волны 488 нм. Для лазерной фокусировки использовался объектив  $\times 10$ , и мощность лазера на образце поддерживалась на уровне около 0.2 мВт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нагрев графитовой капсулы прямым пропусканием тока позволяет определить температуры начала синтеза алмаза. Под давлением температура в реакционном объеме повышается при прохождении электрического тока через графитовую капсулу до значения, при котором ток начинает падать. Падение тока связано с превращением графита в алмаз, приводящим к увеличению сопротивления реакционной ячейки: графит растворяется в расплаве металлов, образуя пересыщенный углеродный раствор – ростовую среду, в которой зарождаются и растут кристаллы алмаза. Падение тока, подаваемого на нагрев, сопровождается уменьшением температуры в ячейке, и, следовательно, максимальное показание термопары дает оценку сверху температуры нуклеации алмаза. В серии экспериментов установлено, что превращение графита в алмаз на контактной границе графита со смесью золота или меди с бором стартует при температурах около 1770 и 1620 К соответственно.

Температуры синтеза алмазов в изучаемых системах Au–B–C и Cu–B–C близки температурам плавления Au (1800 К) и Cu (1620 К), оцененным

экстраполяцией известных экспериментальных зависимостей на давление 8.5 ГПа [13]. Этот удивительный факт согласуется с гипотезой Вакатцуки о появлении алмазообразующих свойств у расплавов двойными систем с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия компонентов, которые по отдельности не являются катализаторами превращения графита в алмаз [12]. На качественном уровне изменение каталитических свойств систем с донором и акцептором электронов объясняется появлением электронной конфигурации, подобной таковой в традиционных металлах-катализаторах (Fe, Ni, Co). В нашем случае Cu и Au могут быть донорами электронов, а B – акцептором. И хотя бор и медь являются элементарными нетрадиционными катализаторами превращения графита в алмаз, каталитические свойства двойной системы могут быть существенно модифицированы с изменением электронных свойств расплавов. Напомним, что бор и медь проявляют каталитические свойства в отношении синтеза алмаза из графита при температурах выше 2300 К при давлении 8–9 ГПа [2] и 1870–2070 К при давлениях 6–7 ГПа [9–11] соответственно. Когда чистое золото или медь были загружены в ячейку для синтеза, алмаз образовывался только в присутствии меди при температурах около 1970–2070 К. В экспериментах с золотом синтез алмаза не зафиксирован при нагреве до 2300 К, что находится в соответствии с данными работ Канды и Вакатцуки [9, 12]. В то же время нельзя исключать и другое объяснение превращения графита в алмаз, связанное с “расширением” каталитических свойств бора на низкие температуры в расплавах, не образующих бориды. В любом случае вопрос механизма каталитического синтеза алмаза в изучаемых средах требует отдельного изучения.

На рис. 1 представлен характерный вид получаемых образцов, синтезированных в ростовой среде с

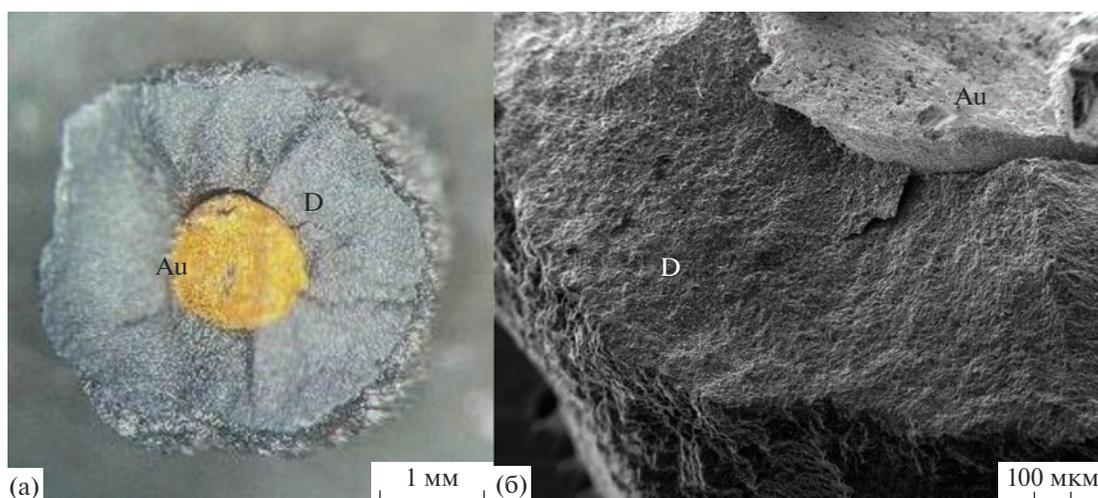


Рис. 1. Характерный вид образцов с изломом, в данном случае синтезированных в ростовой системе с золотом; D – алмаз.

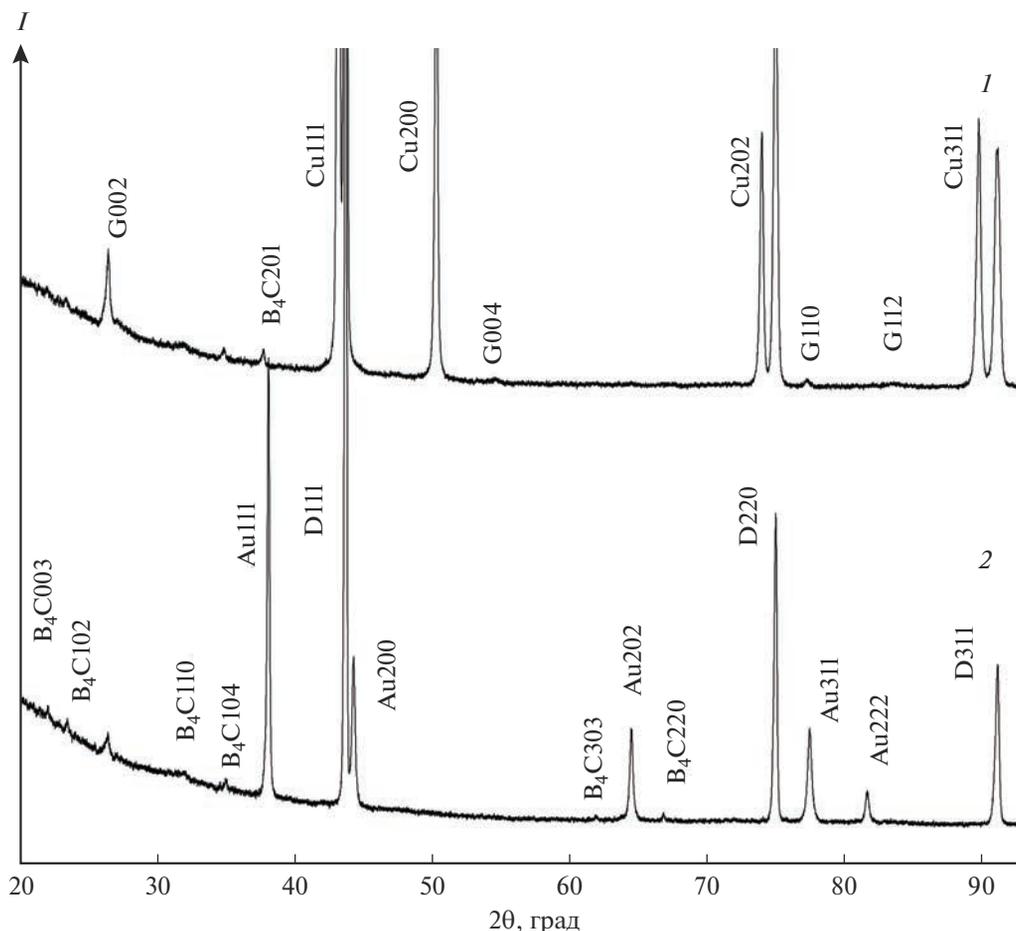


Рис. 2. Дифрактограммы алмазной оболочки образцов, синтезированных в ростовых системах Cu–B–C (1) и Au–B–C (2).

золотом. На изломе образца в центральной части видны остатки ростовой среды в виде ядра, окруженного толстым слоем поликристаллической алмазной оболочки. Рентгенофазовый анализ обнаруживает присутствие в кусочках алмазной оболочки золота или меди, а также незначительных количеств карбида бора и графита (рис. 2).

Уместно упомянуть, что имеющиеся сообщения о синтезе боридов золота и меди были впоследствии опровергнуты, однако интерес к синтезу борида AuB<sub>2</sub> в связи с поиском сверхпроводящих аналогов фаз MgB<sub>2</sub> сохранился [14–16]. Расчеты предполагают, что давление может способствовать стабилизации боридов [17]. Наши эксперименты показывают, что при давлениях до 8–9 ГПа образования боридов не происходило, даже когда состав ростовой среды полностью отвечал стехиометрии гипотетических боридов MB<sub>2</sub>.

На рис. 3 и 4 показаны микроstructures алмазной оболочки образцов, синтезированных в присутствии золота и меди, а также результаты мик-

рорентгеноспектрального анализа. Для образцов, синтезированных с золотом, характерна равноосная форма зерен алмаза, включения золота располагаются в основном по границам зерен алмаза. В медных образцах алмазные зерна вытянуты вдоль радиуса от медного ядра на периферию. Из анализа морфологии вытянутых зерен можно предположить, что рост шел только в направлении (110) алмазной решетки. Медные включения равномерно распределены по объему зерен. Появление контейнерных примесей в реакционном объеме методом EDX не зафиксировано, т.е. их содержание находится ниже порога чувствительности метода 0.1–0.05 ат. %. Из опыта по синтезу алмаза следует, что примеси с содержанием менее 1% не могут влиять на результаты синтеза алмаза [18].

Изучение образцов методом рамановской спектроскопии показывает, что графит локализован на поверхности образцов, контактировавшей с графитовой капсулой. В спектрах поликристаллического алмаза идентифицируются особенности при

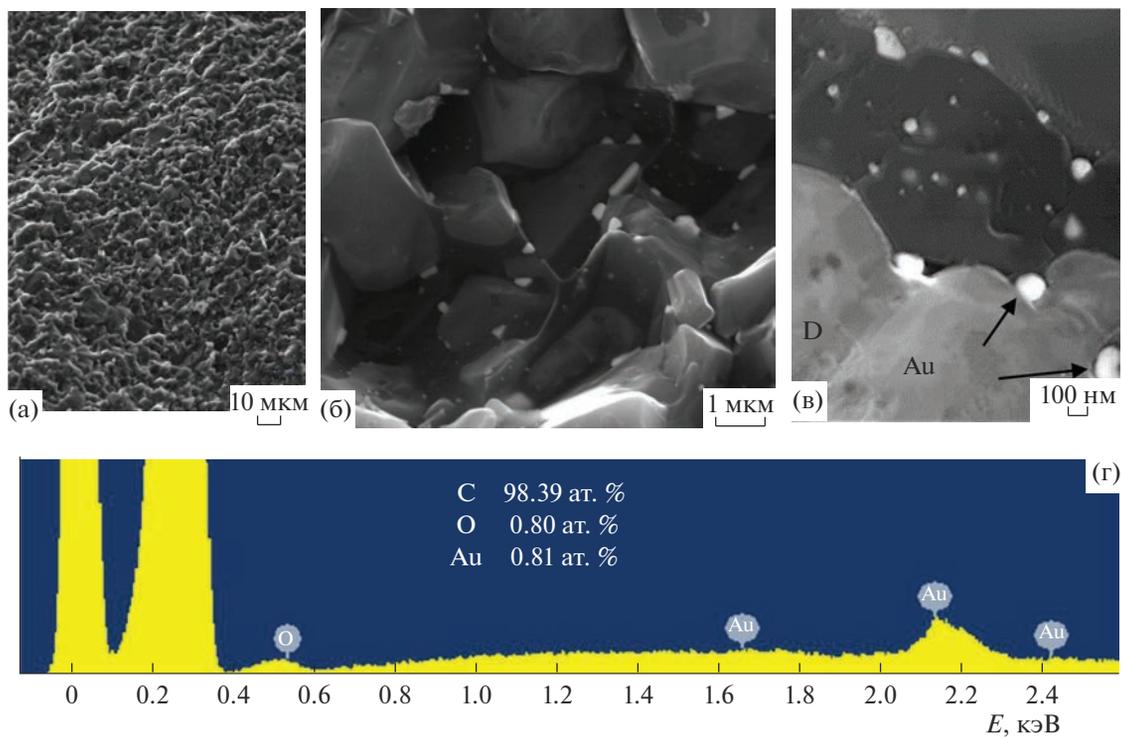


Рис. 3. Микроструктура излома алмазной оболочки образца (D), синтезированного в системе Au–B–C, и результаты микрорентгеноспектрального анализа.

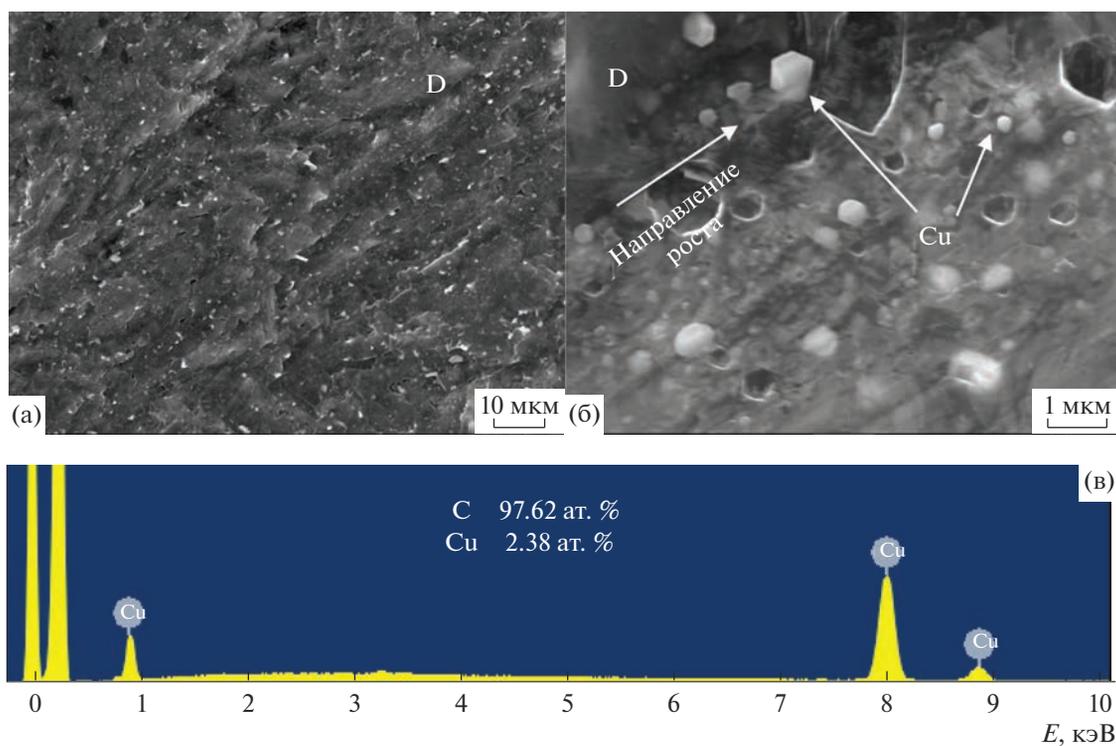


Рис. 4. Микроструктура излома алмазной оболочки образца (D), синтезированного в системе Cu–B–C, и результаты микрорентгеноспектрального анализа.

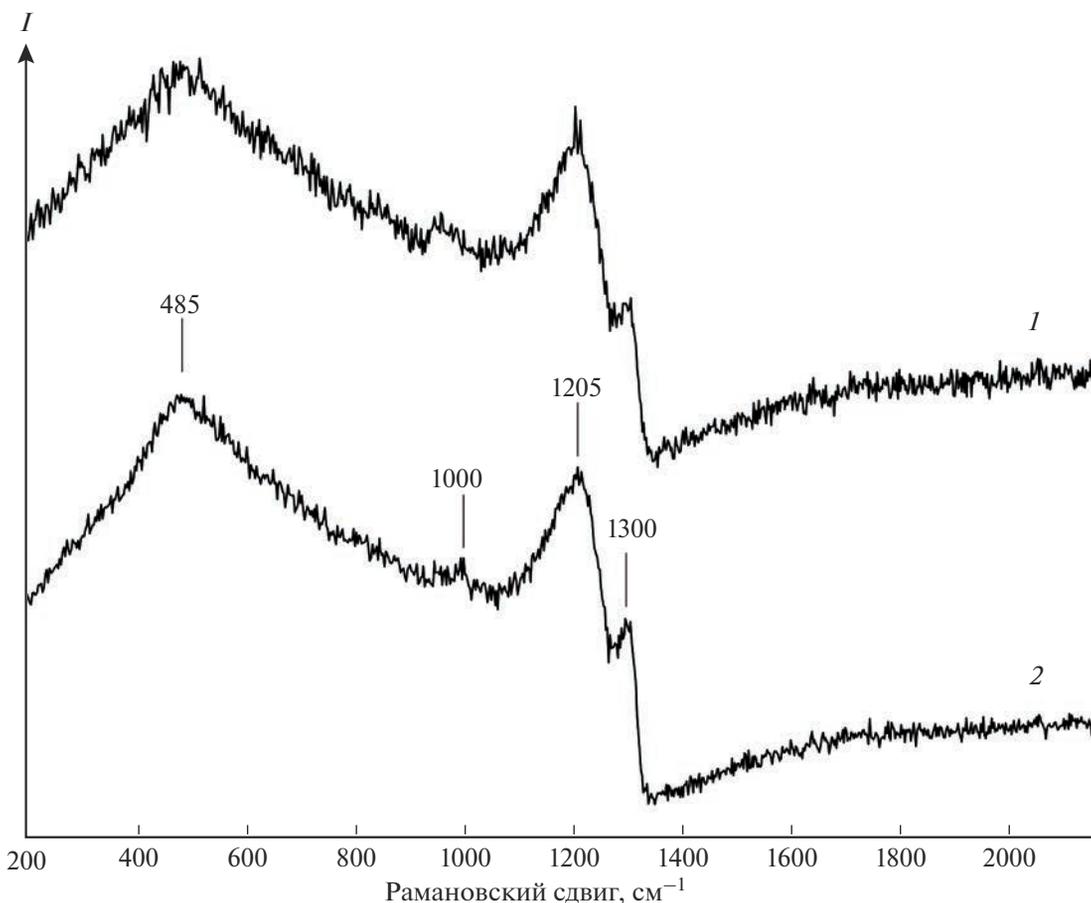


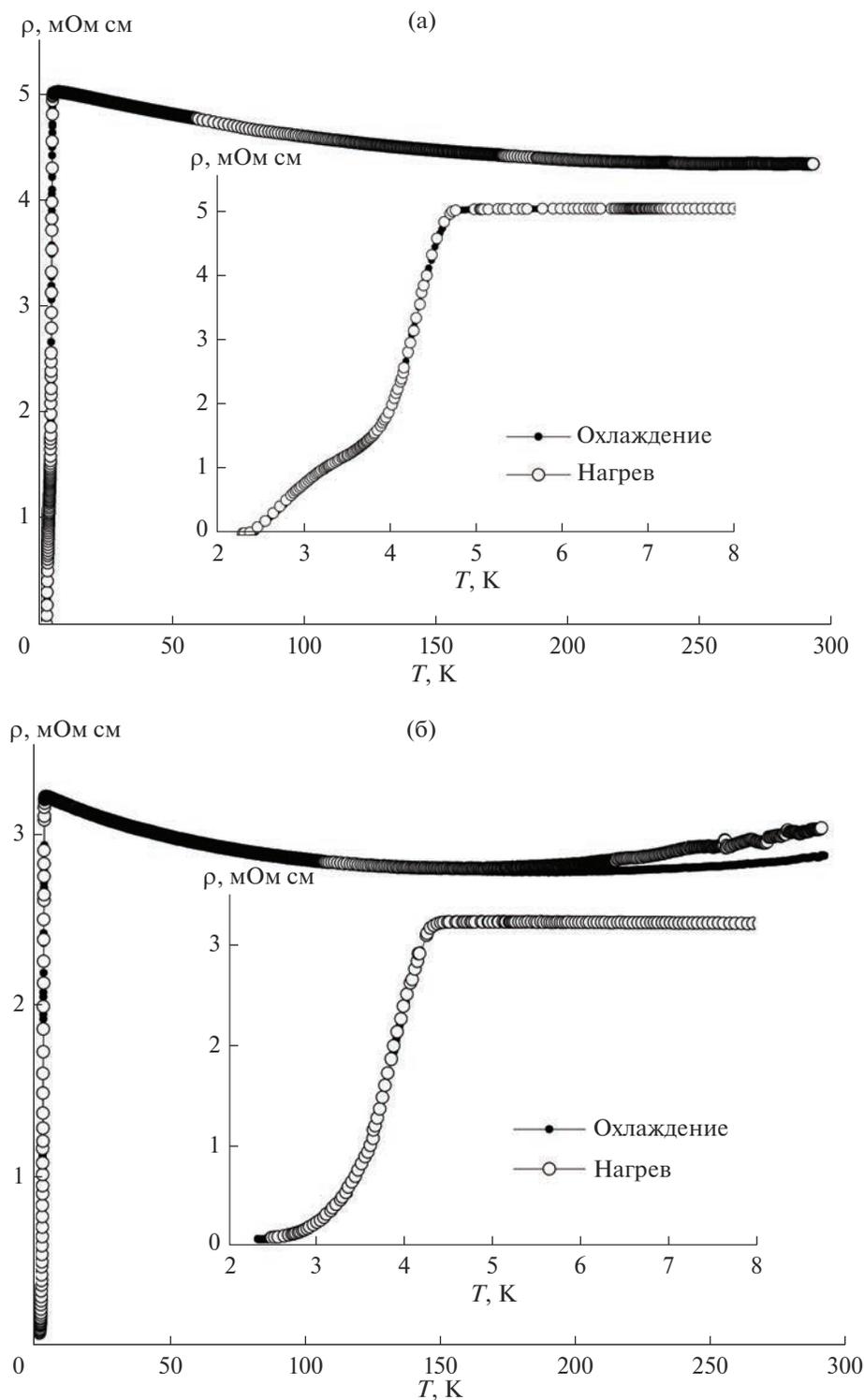
Рис. 5. Рамановские спектры поликристаллических алмазов, синтезированных в ростовых системах Cu–B–C (1) и Au–B–C (2).

485, 1000, 1205 и 1300  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для сильно легированного бором алмаза; особенности, характерные для  $sp^2$ -углерода, не обнаружены. Вариация в размерах зерен алмазов, а также положение анализируемой области на образце не сказываются заметным образом на виде спектров, свидетельствуя об относительно однородном легировании алмаза бором.

Таким образом, по мере продвижения фронта кристаллизации алмаза вглубь графитовой капсулы примесь бора из расплава M–B встраивается в алмазную решетку, а из-за быстрого роста алмаза происходит захват дисперсных включений ростовой среды.

Электротранспортные измерения проводились на фрагментах вытянутой формы с примерно одинаковым поперечным сечением вдоль фрагмента, присутствие исходной поверхности образцов со следами графитовой капсулы исключалось. На рис. 6 представлены температурные зависимости электросопротивления синтезированных образцов при охлаждении до 1.8 К. Переход в сверхпроводящее

состояние стартует при температуре 4.5 К, замедляется в интервале 3–4 К, затем идет с начальным темпом и заканчивается примерно при 2.5 К. Ступенька на переходе в сверхпроводящее состояние алмаза, синтезированного в ростовой системе с золотом, ранее наблюдалась для алмаза, полученного в двойной системе B–C [5]. Ее присутствие было объяснено неоднородностью легирования кристаллов/зерен с разными пирамидами нарастания: (111), (110), (100). В образцах с медью ступенька на температурной зависимости сопротивления отсутствует, что хорошо согласуется с единственным направлением роста, предположительно, (110) алмазных зерен в расплаве меди. Таким образом, ранее сделанное предположение о причинах неоднородного легирования алмаза бором находит свое подтверждение. На основе данных рамановской спектроскопии и транспортных измерений можно сделать вывод о высокой эффективности легирования алмаза бором в бинарных расплавах M–B.



**Рис. 6.** Температурные зависимости электросопротивления поликристаллических алмазов (при охлаждении и нагреве), синтезированных в ростовых системах Au–B–C (а) и Cu–B–C (б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые медь и золото были использованы для синтеза под давлением сильно легированных бором сверхпроводящих алмазов. При давлении 8–

9 ГПа в ростовых системах M–B–C (M = Au, Cu) образование алмаза из графита стартует при относительно невысоких температурах 1620–1770 К, что открывает возможности промышленного по-

лучения компактных образцов и выращивания монокристаллов со сверхпроводящими свойствами. Образование боридов Cu и Au не обнаружено. Предполагается, что присутствие бора в расплавах ответственно за снижение температуры синтеза в расплаве меди и появление алмазообразующей способности расплава на основе золота.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленное исследование было профинансировано РФФИ и GACR, проект № 20-52-26017.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.П. Зиброва за проведение рентгеновской съемки образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vishnevskii A.S., Gontar A.G., Torishnii V.I., Shul'zhenko A.A.* Electrical Conductivity of Heavily Doped p-Type Diamond // *Sov. Phys. Semicond.* 1981. V. 15. P. 659–661.
2. *Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M.* Superconductivity in Diamond // *Nature* 2004. V. 428. P. 542–545. <https://doi.org/10.1038/nature02449>
3. *Takano Y., Nagao M., Kobayashi K., Umezawa H., Sakaguchi I., Tachiki M. et al.* Superconductivity in Diamond Thin Films Well Above Liquid Helium Temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 2851–2853. <https://doi.org/10.1063/1.1802389>
4. *Bustarret E., Kacmarcik J., Marcenat C., Gheeraert E., Cytermann C., Marcus J. et al.* Dependence of the Superconducting Transition Temperature on the Doping Level in Single-Crystalline Diamond Films // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 237005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.237005>
5. *Ekimov E.A., Sidorov V.A., Zoteev A., Lebed Yu.B., Thomson J.D., Stishov S.M.* Structure and Superconductivity of Isotope-Enriched Boron-Doped Diamond // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. P. 044210. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/044210>
6. *Blank V.D., Buga S.G., Terentiev S.A., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Krechetov A.V. et al.* Low-Temperature Electrical Conductivity of Heavily Boron-Doped Diamond Single Crystals // *Phys. Status Solidi B.* 2007. V. 244. P. 413–417. <https://doi.org/10.1002/pssb.200672526>
7. *Polyakov S.N., Denisov V.N., Mavrin B.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Martyushov S.Y. et al.* Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 11. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1215-6>
8. *Ekimov E.A., Sidorov V.A., Maslakov K.I., Sirovinkin B.P., Krotova M.D., Pleskov Y.V.* Influence of Growth Medium Composition on the Incorporation of Boron in HPHT Diamond // *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 89. P. 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.010>
9. *Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.* New Catalysts for Diamond Growth under High Pressure and High Temperature // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 784–786. <https://doi.org/10.1063/1.112230>
10. *Singhal S.K., Kanda H.* Temperature Dependence of Growth of Diamond from a Cu–C System under High Pressure // *J. Cryst. Growth.* 1995. V. 154. P. 297–302. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00200-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00200-6)
11. *Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N.* HPHT Growth and Characterization of Diamond from a Copper-Carbon System // *Diamond Relat. Mater.* 2016. V. 69. P. 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.009>
12. *Wakatsuki M.* New Catalysts for Synthesis of Diamond // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1966. V. 5. P. 337. <https://doi.org/10.1143/JJAP.5.337>
13. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник в 2-х книгах / Под ред. д. ф. м. н. Понятовского Е.Г. М.: Металлургия, 1988.
14. *Pelleg J., Rotman M., Sinder M.* Borides of Ag and Au Prepared by Magnetron Sputtering // *Physica C.* 2007. V. 466. P. 61–64. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.06.009>
15. *Wald F., Stormont R.W.* Investigations on the Constitution of Certain Binary Boron-Metal Systems // *J. Less-Common. Met.* 1965. V. 9. P. 423–433. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(65\)90126-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(65)90126-8)
16. *Ahn J.H., Oh S.* High-Energy Ball-Milling for the Synthesis of Ag–B Superconducting Materials // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 504. P. S292–S294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.033>
17. *Ozisk H.B., Colakoglu K., Deligoz E.* First-Principles Study of Structural and Mechanical Properties of AgB<sub>2</sub> and AuB<sub>2</sub> Compounds under Pressure // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 51. P. 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.043>
18. *Bundy F.P.* Diamond Synthesis with Non-Conventional Catalyst-Solvents // *Nature.* 1973. V. 241. P. 116–118. <https://doi.org/10.1038/241116a0>

УДК 536;539.2

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА СМЕШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{80}B_{20}$

© 2023 г. С. В. Терехов\*

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, ДНР, 83114 Россия

\*e-mail: svlter@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 31.08.2023 г.

Восстановлены значения коэффициента теплового линейного расширения бора по экспериментальным данным для температурной зависимости его плотности. С использованием правила смешения компонентов аморфного сплава проведена оценка теплофизических свойств аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  в рамках модели двухфазной локально-равновесной области. Продемонстрирована доминирующая роль атомов железа при формировании неупорядоченной среды. Полученные теоретические результаты являются прогностическими и требуют экспериментальной проверки.

**Ключевые слова:** теплопроводность, теплоемкость, коэффициент теплового линейного расширения, температуропроводность

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090142, **EDN:** GBSPQC

### ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы относятся к особому классу твердых тел. В силу высокоскоростного охлаждения их расплава возникает неупорядоченная структура с наличием только ближнего порядка. Срок безопасной эксплуатации технического изделия из такого материала зависит от характеристик использованных компонентов, скорости внутреннего деградационного процесса, агрессивности внешней среды и т.д. В частности, из аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  (прочность  $\sigma_B = 3600$  МПа, высокие пластичность и коррозионная стойкость) изготавливают маховики для установки в двигателях внутреннего сгорания с целью уменьшения расхода топлива и снижения загрязнения атмосферы. Этот сплав также применяют для производства сердечников трансформаторов, т.к. он является ферромагнетиком с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Однако широкое применение аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  ограничивается его температурной и временной стабильностью [1–3].

Эти характеристики определяются условиями получения и обработки материала (например, изотермический отжиг [4] или применение интенсивной пластической деформации для изменения структуры сплава [5]). Согласно [5], механизм нанокристаллизации аморфного материала под

действием интенсивной пластической деформации пока не установлен. Образование нанокристаллической фазы при обработке нестабильной неупорядоченной среды высоким давлением сопровождается выделением тепла, что может привести к возникновению на локальном уровне таких необратимых процессов, как термодиффузия и др. Реализация этих процессов напрямую зависит от теплофизических свойств сплава: теплопроводности  $\lambda$ , теплоемкости  $C_p$  или удельной теплоемкости  $c_p$ , коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и температуропроводности  $a$  [6].

Первые работы по исследованию условий формирования нанокристаллического состояния были проведены на аморфных сплавах с числом компонентов не менее трех [5]. Поэтому выбор аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  в качестве объекта исследования связан с рядом преимуществ: малокомпонентность сплава облегчает трактовку результатов эксперимента; подробно изучены фазовые превращения как в компонентах сплава, так и при распаде аморфной матрицы; этот аморфный сплав является базовым при создании на его основе других сплавов [5].

Согласно диаграмме фазовых равновесий Fe–B, сплав  $Fe_{80}B_{20}$  соответствует эвтектике, т.е. при кристаллизации образуется механическая смесь, состоящая из колоний кристаллов  $\alpha$ -Fe и соединения  $Fe_3B$ .

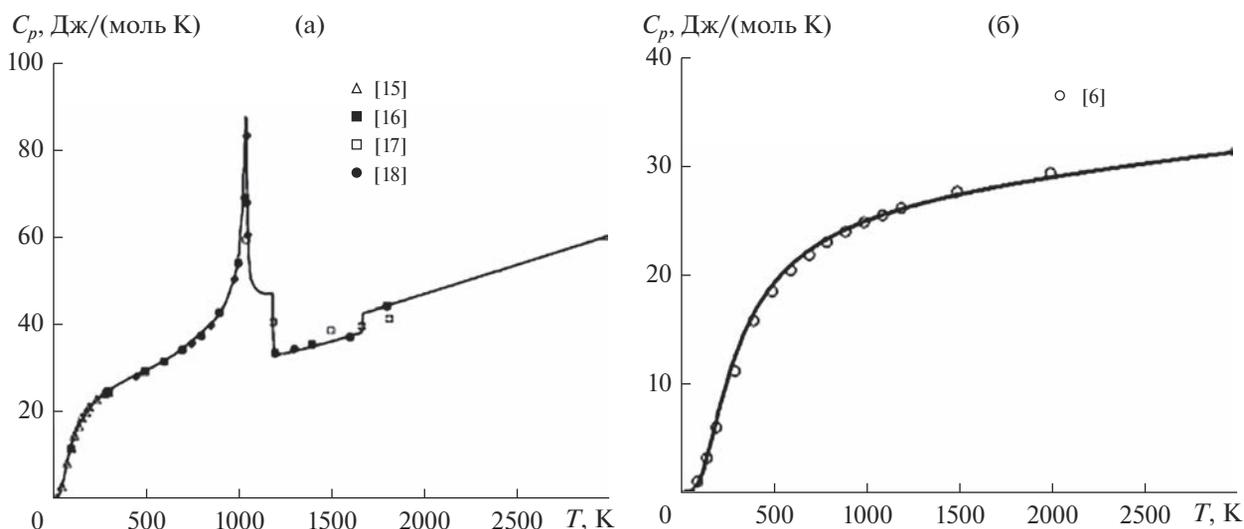


Рис. 1. Изменение теплоемкостей железа Fe (а) и бора В (б) при возрастании температуры (здесь и далее сплошная – теоретическая кривая).

Согласно [7], термическая стабильность аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  обусловлена сохранением индивидуальных свойств атомов железа и сильными изменениями электронной плотности атомов бора. Следовательно, реакция сплава на внешние воздействия зависит от свойств образующих его элементов. Поэтому проведение точных или оценочных вычислений теплофизических свойств сплава  $Fe_{80}B_{20}$  по свойствам его компонентов представляет актуальную задачу теории неупорядоченных сред.

Целью данной работы является оценка теплофизических свойств аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  с использованием правила смешения [8] его компонентов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работе [9] предложена модель двухфазной локально-равновесной области, с помощью которой были успешно описаны: кривая одно- и многостадийной кристаллизации, теплоемкости различных твердых веществ, их коэффициенты теплового расширения и т.п. (см., например, [10–13]). Так, теплоемкость твердого тела при отсутствии фазовых переходов описывается формулой [11]

$$C_b = k_1T + k_2x, \tag{1}$$

а при их наличии формулой [13]

$$C_p = C_b + k_3Tu, \tag{2}$$

где  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – постоянные коэффициенты,  $T$  – абсолютная температура,  $x$  и  $u = dx/dT$  – фазовый состав и его первая производная по температуре.

Объемная доля упорядочивающейся фазы локальной области задается соотношением

$$x = [1 - \text{th}\{a_0[(T_{x0}/T) - 1]\}]/2, \tag{3}$$

где  $a_0$  и  $T_{x0}$  – теоретические параметры.

Формула (1) описывает базисную линию теплоемкости, т.е. температурную зависимость при учете вкладов электронной и ей подобных подсистем (первое слагаемое в (1)); подсистем, упорядочивающих атомы (второе слагаемое в (1)). В формуле (2) возникает дополнительный вклад, связанный со структурными, полиморфными, магнитными и агрегатными переходами. Оценка постоянных модельных величин для металлов приведена в [14]. На рис. 1 показаны зависимости от температуры теплоемкостей железа Fe (рис. 1а, см. [14]) и кристаллического бора В (рис. 1б, см. [4]:  $k_1 = 0.00157$ ,  $k_2 = 40.9$ ,  $a_0 = 0.4$ ,  $T_{x0} = 637$ ). На рис. 1а пик при  $T = 1043$  К описывает магнитный фазовый переход. При температурах  $T = 1183$  и  $1665$  К происходят структурные превращения  $\beta \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \delta$  соответственно.

Второе правило Грюнайзена (см., например, [19], с. 13) позволяет вычислить коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР)  $\alpha$  по формуле вида

$$\alpha/c = \gamma \approx \text{const}, \tag{4}$$

где удельная теплоемкость  $c = \frac{C}{m}$ ,  $C$ ,  $m$  – теплоемкость и масса образца,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена из интервала [1.5; 2.5]. Отсюда следует, что КТЛР элемента можно вычислить по формулам типа (1) и (2): при отсутствии фазовых переходов

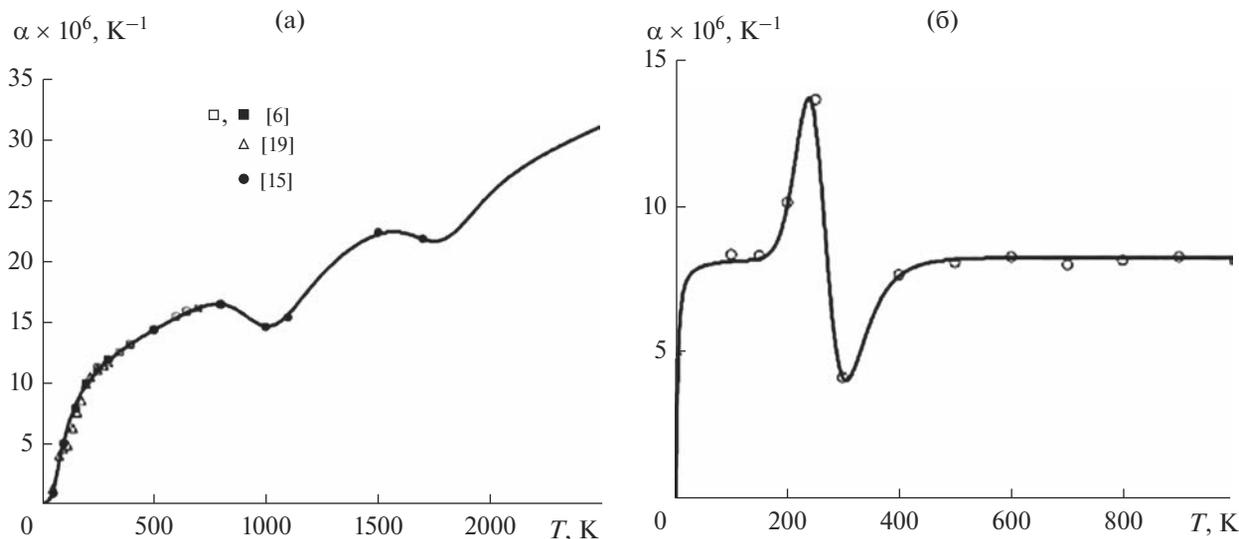


Рис. 2. Температурные зависимости КТЛР железа Fe (а) и бора В (б) (белые кружки – восстановленные по плотности бора [6] значения).

$$\alpha_b \times 10^6 = q_1 T + q_2 x, \quad (5)$$

при их наличии

$$\alpha \times 10^6 = \alpha_b \times 10^6 + q_3 T u, \quad (6)$$

где  $q_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – постоянные коэффициенты.

В соответствии с правилом смешения (см., например, [8]) коэффициент теплового объемного расширения (КТОР)  $\alpha_V$  локальной области равен

$$\alpha_V = \alpha_{1V} x + \alpha_{2V} (1 - x) = \alpha_{2V} + x \Delta \alpha, \quad (7)$$

где  $\alpha_{iV}$  ( $i = 1, 2$ ) – КТОР фазы  $i$ ,  $\Delta \alpha = \alpha_{1V} - \alpha_{2V}$  – коэффициент теплового различия фаз. КТЛР  $\alpha$  локальной области связан с (4) выражением ([20], с. 18)

$$\alpha \approx \alpha_V / 3. \quad (8)$$

Формула (8) позволяет по известным значениям плотности  $\rho(T)$  элемента в зависимости от температуры восстановить данные по КТЛР в соответствии с формулой

$$\alpha \times 10^6 = (\rho(T_0) - \rho(T)) \times 10^6 / [3(T - T_0)\rho(T)], \quad (9)$$

где  $\rho(T_0)$  – плотность элемента при заданной температуре  $T_0$ .

На рис. 2 продемонстрированы температурные изменения КТЛР железа Fe и бора В (рис. 2б, см. [6]:  $q_1 = 0$ ,  $q_2 = 9.6$ ,  $a_{00} = 0.92$ ,  $T_{x0} = 7$ ; переходы –  $q_{31} = 13.7$ ,  $a_{01} = 5$ ,  $T_{x1} = 276$ ;  $q_{32} = -13.4$ ,  $a_{02} = 5.2$ ,  $T_{x2} = 285$ ), вычисленные с использованием формул (5), (6) и (9). На рис. 2а, 2б последовательность пиков и ям связана с реализацией в компонентах полиморфных превращений.

Данные по теплопроводности  $\lambda$  элемента при разных температурах позволяют вычислить его

температуропроводность  $a$  по формуле (см., например, [21], с. 58)

$$a = \lambda / (c_p \rho), \quad (10)$$

где  $\lambda$ , Вт/(м К) = кг м/(с<sup>3</sup> К) – теплопроводность;  $c_p = C_p/m_a$ , Дж/(кг К) = м<sup>2</sup>/(с<sup>2</sup> К) – изобарная удельная теплоемкость;  $m_a$ , г/моль = 10<sup>-3</sup> кг/моль – атомная масса металла;  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup> – плотность.

При известных свойствах компонентов аморфного сплава правило смешения позволяет оценить соответствующие свойства сплава. Предположим, что свойство  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) дает вклад в аналогичное свойство  $A$  системы пропорционально своей массовой доле  $n_i$  ( $i = 1, 2$ ), тогда по правилу смешения (по формуле сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>:  $n_1 = 0.954$ ,  $n_2 = 0.046$ )

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2. \quad (11)$$

Оценка теплофизических свойств аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> проводилась с использованием табл. 1 и 2 по соотношению (11). В табл. 1 приведены теплофизические свойства железа Fe, в табл. 2 – бора В, полученные с применением данных [6, 16, 22, 23]. Знание найденных величин позволяет провести оценку теплофизических свойств сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>. Результаты получены с использованием (11) и приведены на рис. 3, а также в табл. 3. На рис. 3б пик при температуре  $T \sim 800$  К, по-видимому, связан с полиморфным превращением в железе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисленные теоретические величины являются прогностическими и нуждаются в экспери-

**Таблица 1.** Теплофизические свойства железа

$T, K$	$\lambda$ [16]	$c_p$	$\alpha \times 10^6$ ([21], с. 224)	$\rho$	$a \times 10^6$	$a \times 10^6$ [16]	$a \times 10^6$ [6]
50	385 [22]	52	0.98	7880	932.01	—	—
100	91.3 [6]	218	5.09	7897	53.09	—	53.4
200	79.6 [6]	380	9.81	7896	26.56	30.9	26.3
300	79.9	450	11.87	7872	22.56	22.7	20.3
400	69.4	496	13.24	7841	17.85	18.1	16.7
500	61.8	534	14.36	7804	14.83	14.9	13.9
600	55.1	573	15.36	7764	12.38	12.4	11.5
700	48.7	625	16.20	7721	10.1	10.2	9.6
800	42.7	690	16.52	7681	8.06	8.18	8
900	37.2	767	15.74	7655	6.34	6.3	6.7
1000	32	984	14.72	7636	4.26	4.06	5.6

Примечание. Размерности параметров см. в тексте.

**Таблица 2.** Теплофизические свойства бора

$T, K$	$\lambda$ ([21], с. 340)	$c_p$	$\alpha \times 10^6$	$\rho$	$a \times 10^6$	$a \times 10^6$ [16]
100	190	65.4	8.40	2342	1240.5	818
150	93.5	284	8.35	2339	140.8	131
200	55.1	590	10.16	2337	40	42
250	37.1	886	13.67	2335	17.9	19.5
300	27	1138	4.24	2331	10.2	11.2
400	16.8	1510	7.68	2325	4.8	5.7
500	12.5	1758	8.11	2319	3.1	3.7
600	10.6	1932	8.29	2313	2.4	2.8
700	9.81	2061	8.05	2307	2.1	2.4
800	9.6	2162	8.19	2302	1.93	2.1
900	9.69	2242	8.29	2296	1.88	2.0
1000	9.85	2310	8.17	2291	1.86	1.9

Примечание. Размерности параметров см. в тексте.

ментальной проверке. Однако они позволяют сделать ряд существенных выводов:

– теплофизические свойства металлического стекла определяются основным компонентом сплава, т.е. атомами железа;

– сохранение индивидуальных свойств атомов железа и сильные изменения электронной плотности атомов бора определяют в диапазоне температур от 150 до 400 К вид температурной зависимости КТЛР сплава, который отличен от ана-

логичных зависимостей компонентов сплава (см. рис. 3б и 2а, 2б);

– с повышением температуры температуропроводность сплава  $Fe_{80}B_{20}$  приближается к соответствующей характеристике железа.

Эти выводы позволяют утверждать, что теплофизические свойства аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  формируются в основном атомами железа, поэтому нестабильность сплава связана с перестройками в этой атомарной подсистеме.

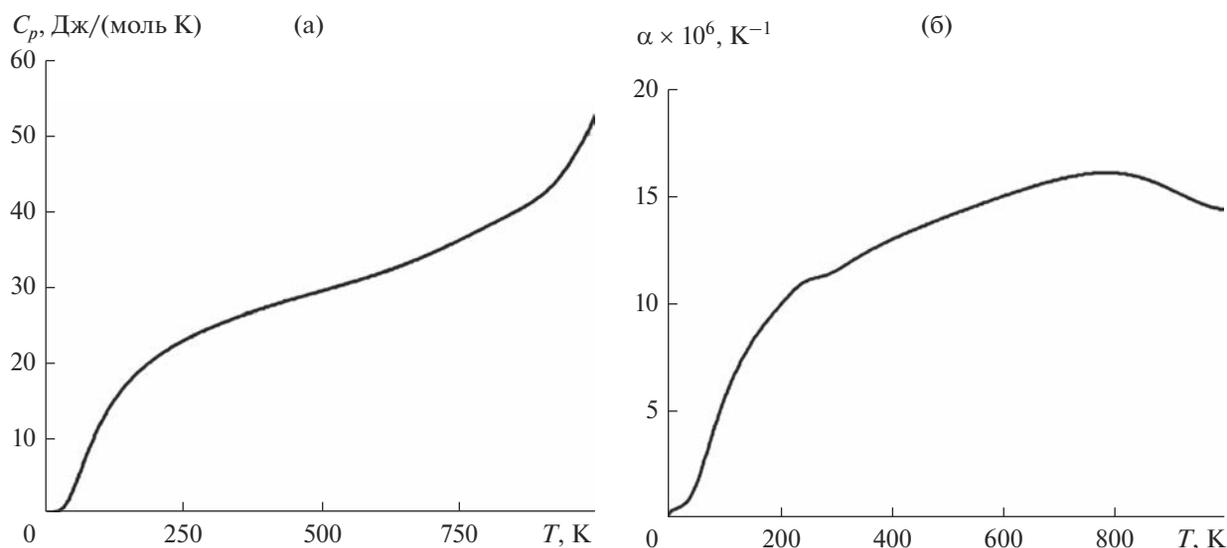


Рис. 3. Оценка температурных зависимостей теплоемкости и КТР сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ .

Таблица 3. Теплофизические свойства аморфного сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

$T, \text{K}$	$\lambda$	$c_p$	$\alpha \times 10^6$	$\rho$	$a \times 10^6$
100	95.8	210.8	5.23	7642	59.5
150	103.5	318.4	8.07	7645	42.5
200	78.5	389.3	9.81	7640	26.4
250	—	441.2	11.07	7630	—
300	77.5	481.6	11.51	7617	21.1
400	67	542.7	12.98	7587	16.3
500	59.5	590.2	14.08	7552	13.3
600	53.1	635.8	15.03	7513	11.1
700	46.9	690.7	15.83	7472	9.1
800	41.2	757.6	16.14	7434	7.32
900	35.9	834.9	15.40	7408	5.8
1000	31	1044.8	14.43	7390	4.01

Примечание. Размерности параметров см. в тексте.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценочные расчеты позволяют определить доминирующую роль того или иного компонента сплава, спрогнозировать поведение аморфного сплава при различных воздействиях со стороны внешней среды, установить температурные и временные рамки безопасной эксплуатации технического изделия из используемого материала.

Предложенный подход применим ко всем аморфным сплавам с эвтектическим типом кристаллизации. Кроме того, он может послужить основой при создании автоматического комплекса по проектированию новых материалов. Простота полученных соотношений и их применимость к

расчету свойств различных твердых веществ являются главными преимуществами модели двухфазной локально-равновесной области.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buschow K.H.J., Beekmans N.M.* Thermal Stability of Amorphous Alloys // *Solid State Commun.* 1980. V. 35. № 3. P. 233–236. (80)90487-1 <https://doi.org/10.1016/0038-1098>
2. *Buschow K.H.J.* Thermal Stability of Amorphous Alloys // *J. Phys. Colloques.* 1980. V. 41 (C8). P. C8-559–C8-562. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19808140.jpa-00220239>
3. *Лысов В.И., Цареградская Т.Л., Турков О.В., Саенко Г.В.* Исследование закономерностей процесса старения металлических стекол // Уч. записки Таврического

- национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. Физика. 2009. Т. 22(61). № 1. С. 142–148.
4. Попель П.С., Сидорова В.Е., Кальво-Дальборг М., Дальборг У., Молоканов В.В. Влияние термической обработки жидкого сплава на его свойства в расплавленном состоянии и после аморфизации // Расплавы. 2020. № 3. С. 223–245. <https://doi.org/10.31857/S023501062003007X>
  5. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В., Зверькова И.И., Матвеев Д.В., Рыбченко О.Г., Татьяна Е.В. Нанокристаллизация аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  под действием интенсивной пластической деформации // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 6. С. 983–989.
  6. Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Под ред. Силина Н.А. М.: НПО “Информация и технико-экономические исследования”, 1992. 184 с.
  7. Валенчик Л., Гуцин В.С., Абрамов В.О., Дементьев А.П., Евдокименко О.А., Леоненко В.С. Магнитооптическая и Оже-спектроскопия сплавов  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  в аморфном и кристаллическом состояниях // Вестн. МГУ, Сер. 3. Физика. Астрономия. 1987. Т. 28. № 5. С. 62–66.
  8. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. С. 325.
  9. Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  // Физика и техника высоких давлений. 2018. Т. 28. № 1. С. 54–61.
  10. Терехов С.В. Моно- и мультстадийная кристаллизация аморфных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 7. С. 731–736.
  11. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. № 8. С. 1077–1083.
  12. Терехов С.В. Теплоемкость и тепловое расширение вещества. Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2022. 168 с.
  13. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 3. С. 21–34.
  14. Терехов С.В. Тепловые свойства металлов. Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2023. 184 с.
  15. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
  16. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
  17. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129–166. <https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>
  18. Desai P.D. Thermodynamic Properties of Iron and Silicon // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 3. P. 967–983. <https://doi.org/10.1063/1.555761>
  19. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
  20. Петрунин Г.И., Попов В.Г. Теплофизические свойства вещества Земли. Ч. 1. М.: МГУ, 2011. 68 с.
  21. Теплофизические свойства титана и его сплавов. Справочник / Под ред. Пелецкого В.Э., Чеховского В.Я., Бельской Э.А. и др. М.: Металлургия, 1985. 103 с.
  22. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
  23. Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 437 с.

УДК 538.9

## САМООРГАНИЗАЦИЯ РАЗНОМАСШТАБНЫХ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП В КОМПОЗИТЕ Cu/NbTi ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАКЕТНОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИИ

© 2023 г. З. А. Самойленко<sup>1</sup>, Н. Н. Ивахненко<sup>1, 2, \*</sup>, Е. И. Пушенко<sup>1</sup>, Н. Н. Белоусов<sup>1</sup>,  
Н. В. Чернявская<sup>1</sup>, М. Ю. Бадекин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283050 Россия

<sup>2</sup>Российский государственный аграрный университет МСХА  
им. К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 47, Москва, 127434 Россия

<sup>3</sup>Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 283001 Россия

\*e-mail: yulduz19.77@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2022 г.

После доработки 31.05.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

По технологии повторяющейся пакетной прокатки композита Cu/NbTi получили высокопрочный гетерофазный сплав, обладающий сверхпроводящими свойствами. Рентгеноструктурные исследования показали, что полученный материал обладает ненапряженной, релаксированной структурой в виде самосогласованных, диффузионно локально легированных, разноразмерных атомных групп трех типов: 1) мелкокристаллических с дальним атомным порядком с размерами около 450 Å, проявляющихся в виде дебаевских отражений с острыми вершинами максимумов; 2) мезоскопических кластеров с наноразмерным атомным порядком, представленных в виде диффузных максимумов с пологими склонами и 3) мелких низкоразмерных группировок атомов с ближним атомным порядком 10–50 Å, проявляющихся в виде диффузного некогерентного рассеяния рентгеновских лучей (сильно размытых диффузных максимумов).

**Ключевые слова:** волокнистый композиционный материал, интенсивная пластическая деформация, рентгеноструктурный анализ, аморфизация

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090129, **EDN:** ZZGVAV

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к волокнистым композиционным материалам в последнее время не теряет актуальности. Это связано с существенным отличием их физических и химических свойств от свойств металлов и сплавов, что позволяет получать новые функциональные материалы с экстремальными механическими, магнитными и электрическими свойствами [1–5].

В связи с этим интерес к наноструктурным материалам, обусловленный необычно высоким потенциалом их свойств [6], вызвал многообразие работ по способам получения и их влияния на физико-химические свойства, что привело к разработке ряда методов на основе интенсивной пластической деформации (ИПД) [7–10]. В основе ИПД лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, имеющей признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материалов используют: кручение

под давлением, равноканальное угловое прессование, винтовую экструзию, прокатку, всестороннюю ковку. Еще одним способом достижения больших деформаций является пакетная гидроэкструзия, многократное применение которой позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получать массивные образцы с минимальным количеством пустот на границах зерен [11].

Эволюция микроструктуры и свойства чистых металлов, подвергнутых ИПД, изучены достаточно хорошо. В меньшей степени это касается многофазных систем, в частности композитов, хотя именно они имеют наибольший потенциал практического применения [12–14]. Композиты с медной матрицей обладают уникальным комплексом физических свойств (тепловой и электрической проводимостью, высокими механическими характеристиками, износо- и коррозионной стойкостью) в сочетании с технологичностью изготовления [15].

Целью настоящей работы является исследование структуры волокнистых композитных материалов NbTi в медной матрице, полученных методом пакетной гидроэкструзии в сочетании с кручением под высоким давлением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследования был волокнистый композиционный материал (ВКМ) Cu/NbTi с различной степенью армирования ((211)<sup>1</sup>, (211)<sup>2</sup>, (211)<sup>3</sup>), полученный методом пакетной гидроэкструзии. Технология получения ВКМ подробно изложена в работе [16]. Первоначально осуществляли гидропрессование биметаллических заготовок, в которых оболочку изготавливали из материала матрицы композита. Затем гидропрессованные прутки (проволочные изделия) материала-упрочнителя в оболочках собирали в пакет и помещали в общую оболочку. В процессе гидропрессования происходили уплотнение и вытяжка пакета биметаллических прутков, а их поперечные сечения принимали форму шестигранников. Исходная заготовка подвергалась трехкратной гидроэкструзии. Для этого использовали в качестве основного материала проволоку диаметром 1.0 мм из сплава Ti–45Nb. Из проволоки были нарезаны фрагменты высотой 2.0 мм, которыми было заполнено медное кольцо диаметром 6.0 мм с толщиной стенки 2.0 мм. В результате изготовлены наборы образцов в виде проволок с плавно уменьшающимися поперечными размерами волокон и возрастающим уровнем накопленной деформации.

Изготовленные таким образом образцы подвергали кручению под высоким давлением (КВД) ( $p = 30$  атм) при комнатной температуре. Методика технологии КВД подробно изложена в работе [17]. Использовали камеру Бриджмена, скорость вращения подвижного Пуассона составляла 0.5 об./мин, число полных оборотов вращения варьировалось от 0 до 5 во избежание возможного перегрева образца [18]. Деформацию растяжения ВКМ осуществляли на деформационной машине 2167P-50 [19].

Для металлографического анализа исходного композита образцы были подготовлены путем шлифовки наждачной бумагой из карбида кремния до зернистости 2000, полировки алмазной суспензией размером 2.0 мкм и очистки в ультразвуковой ванне с этанолом. Микроструктура сплава, обработанного КВД, была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), работающего при 160 кВ. Образцы, обработанные КВД, для визуализации ПЭМ были подготовлены с использованием стандартного метода, который включает шлифовку, углубление и утончение ионами Ar.

С помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей были проведены исследования структуры сплава Ti–45Nb в исходном состоянии и после КВД. Использовали длинноволновое  $\text{CrK}_\alpha$ -излучение с V-фильтром и фотометод, чувствительный к регистрации диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием [20].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенного структурного состояния композита Cu/NbTi (рис. 1) обнаружено, что в одной части образца частицы NbTi (размером около 100 нм) имеют выразительные четкие границы, в другой части образца они теряют свою индивидуальность и соединяются с медной матрицей, что свидетельствует о неравномерной деформации вдоль поверхности образца. Фрагментация и частичное соединение зерен происходят одновременно в зависимости от реализации локальных условий деформирования, т.е. в условиях увеличения давления до  $p = 30$  атм и затем более интенсивно в условиях деформации кручения (на угол 1 рад) (рис. 2).

На рис. 2а представлены электронные микрофотографии поверхности разрыва гомогенного нановолокнистого композита Cu/NbTi с количеством волокон (211)<sup>3</sup>. На рис. 2б приведена профилограмма рельефа поверхности разрыва, по которой оценивали характер разрушения, размеры и структурную организацию границ раздела между нановолокнами и оболочкой материала.

Профилограмма излома при комнатной температуре испытания (рис. 2б) свидетельствовала о хрупком характере разрушения ВКМ с элементарным вязким течением. Предварительные исследования микроструктуры исходных образцов Cu/NbTi с (211)<sup>2</sup> показали, что начальные стадии фрагментации и слияния зерен начинали проявляться в условиях динамической рекристаллизации на заключительной стадии процесса пакетной гидроэкструзии. Проведенные деформационно-резистометрические эксперименты *in situ* в условиях непосредственного разрыва нановолокон свидетельствовали о начале активизации деформационно-кинетических процессов.

Одним из актуальных аспектов, связанных с получением и применением ВКМ, является исследование температурно-временной стабильности наноструктуры. Исследована зависимость предела прочности и пластичности Cu/NbTi с (211)<sup>2</sup> от температуры испытания. Показано, что начиная с 1000 К происходит достаточно резкое уменьшение предела прочности (с 940 МПа при 300 К до 660 МПа при 900 К) со значительным увеличением

пластичности (с 10% при 300 К до 20% при 900 К). Величина декремента колебаний в условиях активного растяжения Cu/NbTi монотонно увеличивалась. Сигналы акустической эмиссии находились на уровне фона. В области физического предела текучести наблюдали значительное повышение декремента колебаний вследствие пластической деформации матрицы и микроскопической деформации волокон. Сигналы акустической эмиссии активизировались в области средних частот. На стадии макропластического течения Cu/NbTi величина декремента затухания выходила на минимум, при этом начинали регистрироваться отчетливые импульсы акустической эмиссии. Регистрируемые импульсы имели крутой передний фронт (около  $10^{-7}$  с) с высокочастотным (80–220 кГц) заполнением, переходящим к относительно низкочастотному (15–30 кГц) затуханию. Акустический сигнал имел дискретную структуру и представлял собой последовательность отдельных импульсов, временной интервал между которыми не превышал 1 мкс и зависел от степени деформации и вида нагружения. В зависимости от степени деформации ВКМ Cu/NbTi длительность отдельных импульсов изменялась от 1 до 20 мкс, а амплитуда – в интервале от 0.1 до 30 мВ. Изменение интенсивности акустической эмиссии с увеличением скорости деформации носило сложный характер. В области пластической деформации при скорости деформации  $5 \times 10^{-4}$  с $^{-1}$  интенсивность акустической эмиссии повышалась до  $10^3$  имп./с.

Таким образом, в процессе *in situ* исследования структурно-кинетических процессов в Cu/NbTi (211)<sup>1</sup> обнаружена корреляция между видом кривых деформации и характером поведения декремента колебаний, а также между особенностями изменения акустической эмиссии и параметрами дефектной микроструктуры. Наличие данной корреляции позволило качественно судить о характере разрушения и предшествующих микроструктурных изменениях, происходящих в процессе деформации ВКМ Cu/NbTi с (211)<sup>2</sup> и (211)<sup>3</sup>.

Для дальнейшего анализа атомной структуры материала исследовали дифракционные картины образцов Cu/NbTi (рис. 3). Рентгеновские дифракционные картины для всех полученных композитов состояли из суперпозиции рассеяния рентгеновских лучей от группировок атомов, различающихся масштабом упорядочения.

Когерентное рассеяние создается в основном группировками атомов мезоскопического масштаба, в которых намечается тенденция к кристаллоподобной упаковке атомов.

Некогерентное (фоновое) рассеяние создается преимущественно средой неупорядоченно расположенных атомов в межкластерных зонах [21].

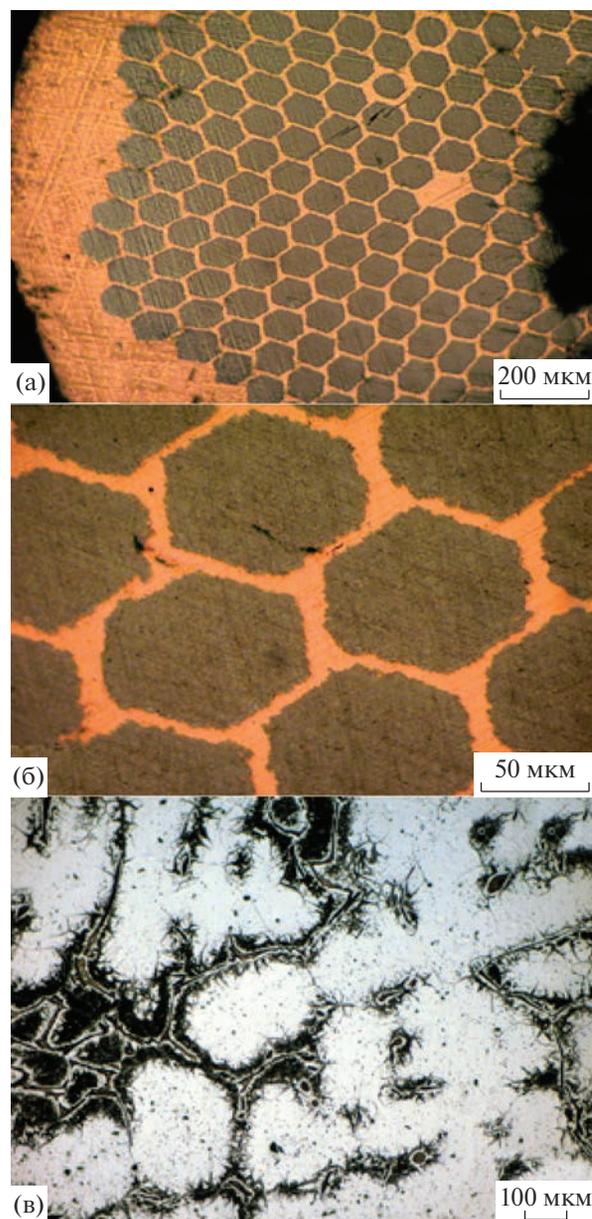


Рис. 1. Структурное состояние композита Cu/NbTi при  $p = 30$  атм: перед сжатием и кручением (а), после сжатия без кручения (б), после кручения (в).

На дифракционных картинах композита Cu/NbTi (рис. 3а), деформированного при отсутствии вращения ( $n = 0$ ) при малых углах дифракции ( $29^\circ$ – $37^\circ$ ) линия 111 Cu самая интенсивная и узкая, что объясняется совершенством структуры дальнего порядка в указанных плоскостях Cu; линия 110 Nb средней интенсивности и узкая, 101 Ti – слабой интенсивности, отдельно расположенная, что свидетельствует о незначительном взаимодействии Cu, Nb и Ti в указанных группах плоскостей. При средних и больших углах ( $37^\circ$ – $80^\circ$ ) линии 200 и 220 Cu, а также 211 и 220 Nb и 102, 103,

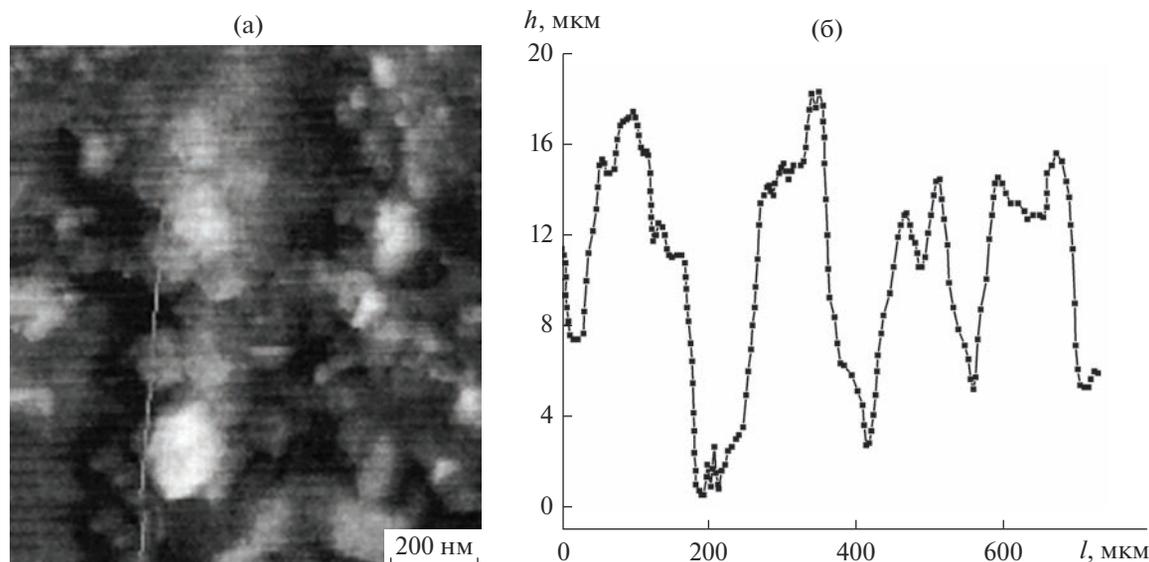


Рис. 2. ПЭМ-изображение нановолокнистого композита Cu/NbTi (а) и профилограмма торцевой поверхности разрыва (б).

201 Ti асимметричные, с наплывами или с уплотненными максимумами, что характеризует наличие дефектности в приведенных семействах плоскостей с локальным легированием плоскостей Cu и Nb атомами Ti, на что указывают положения и формы рядом расположенных линий (см. рис. 3а).

Дифракционная картина композита Cu/NbTi после его деформации с вращением ( $n = 2$ ) содержит три структурные группы (рис. 3б): при малых углах отражения ( $28^\circ - 41^\circ$ ) от плотноупакованных плоскостей рефлексы 111 и 200 Cu имеют форму узких дельтаобразных линий, означающих совершенный дальний порядок, при этом плоская вершина двоянного максимума 110 Nb и 101 Ti указывает на обменное взаимодействие в этих плоскостях. При средних углах ( $41^\circ - 57^\circ$ ) присутствуют рефлексы Nb и Ti. При больших углах ( $57^\circ - 80^\circ$ ) все линии – 211 и 220 Nb, 103, 112 и 201 Ti, 220 Cu – размытые, перекрывающиеся друг друга, что указывает на высокую дефектность кристаллической структуры типа сжатых и растянутых групп плоскостей и на усиление межатомного обменного взаимодействия различных химических элементов с проявлением локального деформационного легирования кристаллической структуры, что означает качественно новое состояние структуры. У основания же указанной группы рефлексов от 220 Nb до 201 Ti расположилось диффузное гало (указано тонкой линией), что свидетельствует о переходе материала в нанокристаллическое состояние вплоть до аморфизации, возможной согласно [22].

Дифракционная картина композита Cu/NbTi после его деформации с вращением ( $n = 5$ ) тоже содержит три структурные группы (рис. 3в). При

малых углах ( $28^\circ - 35^\circ$ ) в семействе плотноупакованных плоскостей 110 Nb, 101 Ti, 111 Cu обнаружено взаимодействие кристаллических Nb и Cu через мезоскопический (наноразмерный) Ti, что проявляется в формировании общей дифракционной аморфно-кристаллической группы из гало и линий. При средних углах ( $35^\circ - 55^\circ$ ) заметны диффузные отражения с небольшими флуктуационными максимумами от формирующейся новой аморфно-кристаллической структуры. При больших углах ( $55^\circ - 80^\circ$ ) дифракционные полосы от т. н. “косых плоскостей” с элементарной кубической ячейкой похожи на диффузные полосы – гало, что объясняется уменьшением атомного порядка от дальнего к мезоскопическому (наноразмерному) масштабу при установлении существенного межатомного взаимодействия между Ti, Nb, Cu.

Измерив интегральные интенсивности от группировок атомов с различным упорядочением для отдельных максимумов и приравнивая суммарную интенсивность к 100%, рассчитали распределение индивидуальных групп кластеров в образцах Cu/NbTi (рис. 4). Во всех образцах заметно похожее распределение кластеров в объеме материала.

С увеличением оборотов вращения концентрационные кривые Cu-фаз уменьшаются по интенсивности и сближаются с кривыми других фаз ( $n = 5$ ). В образце с  $n = 5$  проявляется наиболее равномерная смешанная структура с совмещением кривых концентрационного распределения кластеров различных фаз [23].

Оценивая полуширину флуктуационных максимумов  $\beta$  и их углы (рис. 3), используя значение

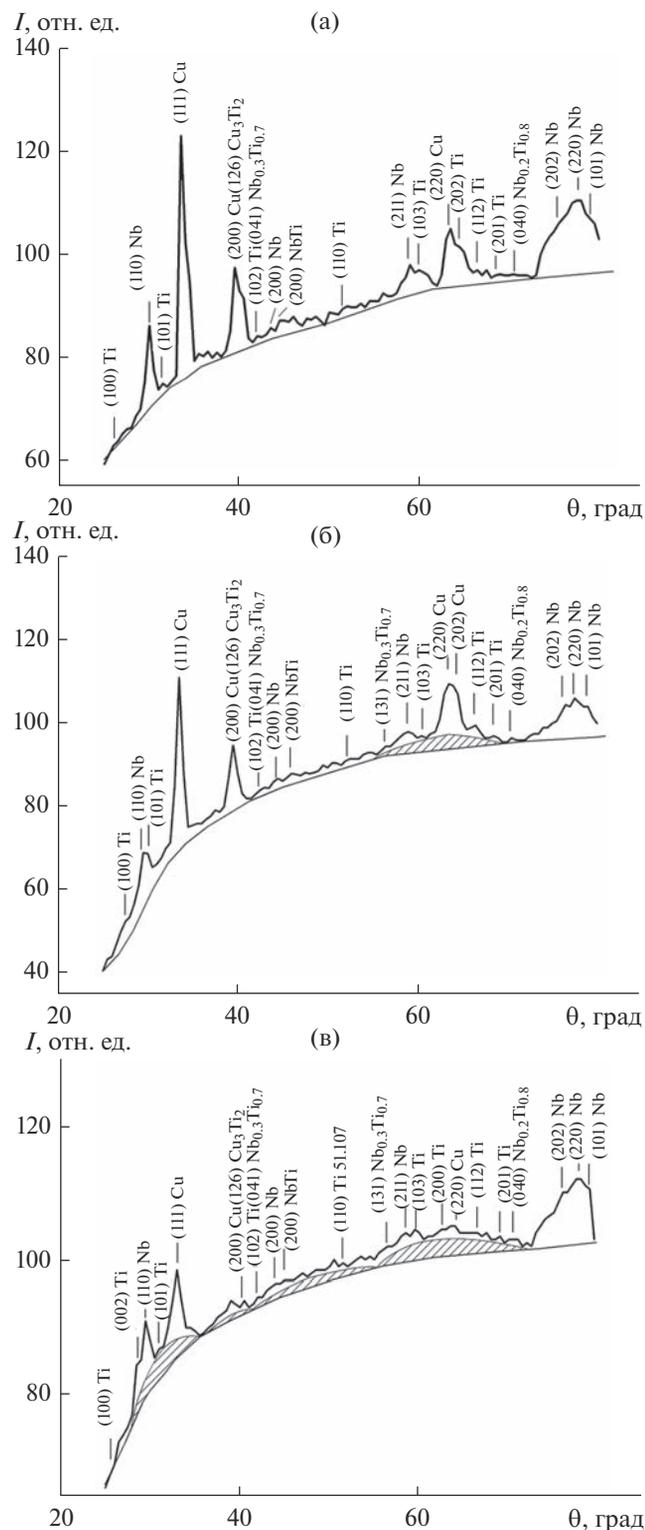


Рис. 3. Дифракционные картины образца Cu/NbTi ( $p = 30$  атм) при  $n = 0$  (а), 2 (б), 5 (в).

длины волны для  $\text{CrK}_\alpha$ -излучения по методике Л.И. Китайгородского [24], определили линейный размер кластеров (рис. 5) из выражения

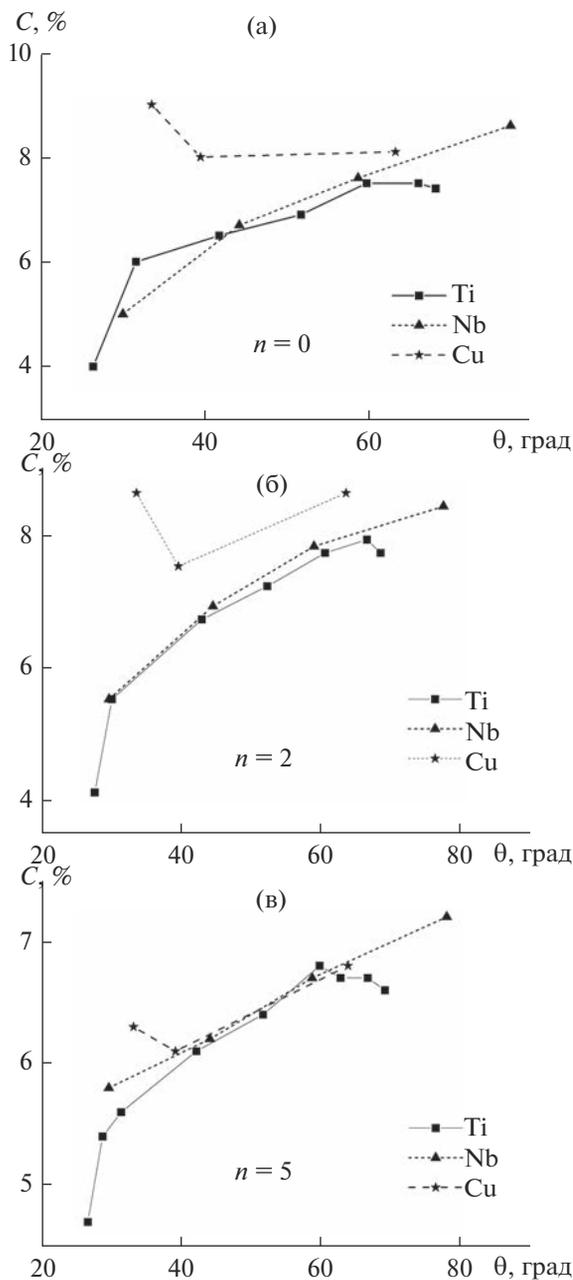


Рис. 4. Распределения концентраций кластеров различных фаз в композите Cu/NbTi, полученные на основе дифракционных картин.

$$D = 3 \frac{\lambda}{4\pi\eta},$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\eta$  – безразмерный коэффициент, связывающий размеры кластеров с шириной диффузного максимума при учете геометрических параметров регистрирующей рентгеновской камеры, определяемый из соотношения

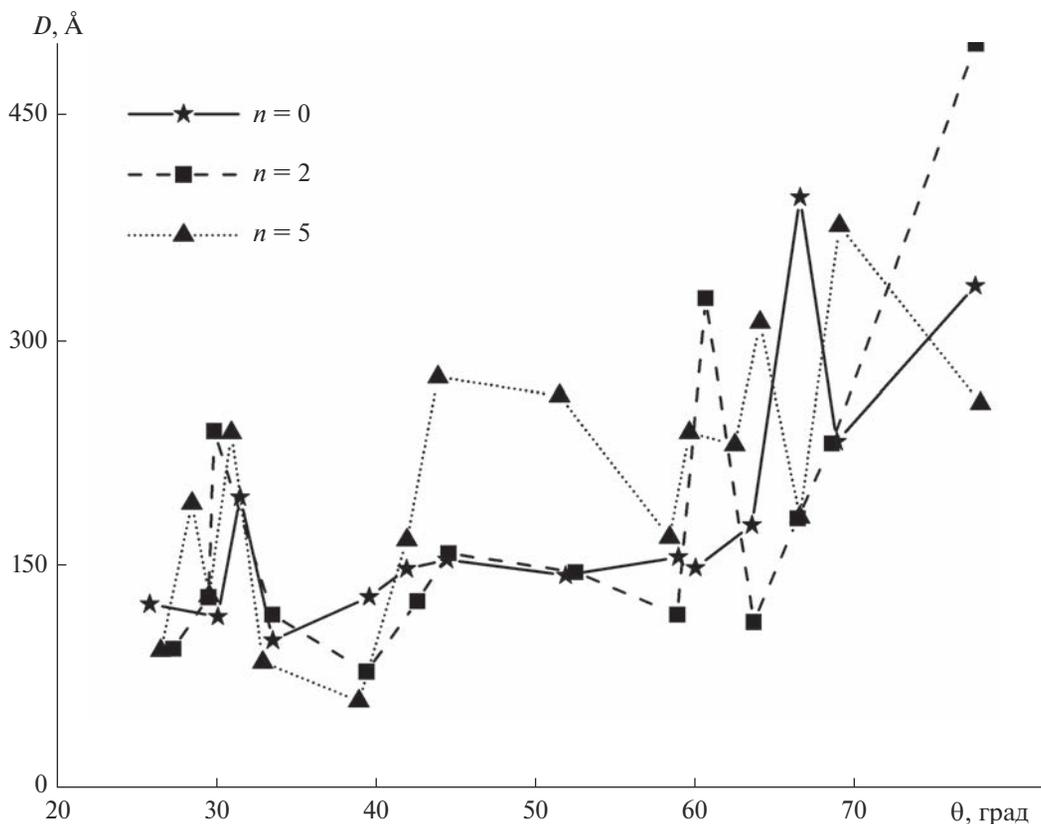


Рис. 5. Размеры кластеров в композите Cu/NbTi.

$$\frac{B}{2R} = \frac{18\eta}{0.004 + 0.084 \cos \theta} + 0.0064\theta,$$

где  $B$  – ширина диффузного максимума,  $2R$  – диаметр фокусного пятна на образце,  $\theta$  – величина угла диффузного максимума на дифракционной картине. Для всех исследуемых композитов размеры кластеров изменяются в пределах 90–500 Å с преобладающим развитием крупных кластеров на основе атомов из ближкорасположенных плоскостей [25]. Полученный вид зависимостей размеров флукуционных кластеров от углового положения (рис. 5) характеризует неустойчивость данных структурных образований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структурно-кинетических изменений в волокнистых нанокompозитах Cu/NbTi, полученных в процессе пластической деформации. Экспериментально установлено, что в условиях действия сдвиговых напряжений в гомогенных нановолокнистых материалах одновременно протекают два конкурирующих процесса: фрагментация и динамическая рекристаллизация.

Получена структура, ненапряженная, релаксированная, разноразмерная, с дальним (в виде

мелких кристаллов), мезоскопическим (в виде наноразмерных кластеров, представляющих собой фрагменты из плоскостей с достаточно совершенным атомным порядком (плоские кластеры)), порядком постепенно переходящим в ближний атомный порядок с дефектной структурой, межкластерные аморфизированные области.

В исследованных образцах выявляется структурное состояние в виде периодических флукуционных максимумов при средних углах дифракционной картины, похожее на образование новой метастабильной наноразмерной фазы.

Исследована термическая стабильность сформированной нановолокнистой структуры Cu/NbTi. Экспериментально показано, что при повышении температуры в условиях предельных напряжений происходила смена механизмов пластической деформации: от хрупкого к вязкому разрушению.

Обнаружен температурный эффект повышенной пластичности гомогенных нановолокнистых материалов Cu/NbTi. Показано, что повышенная пластичность может быть обусловлена проскальзыванием между границами мелкокристаллических и мезоскопических частиц NbTi с окружающей их матричной оболочкой из аморфизированной смеси атомов меди, титана и ниобия. Это

следует из особенностей дифракционной картины для образца с  $n = 5$  (рис. 2), где явно видно формирование диффузного размытого максимума, объединяющего размытые основания дебаевских отражений одинаковой интенсивности от группировок параллельных плоскостей: 211 Nb, 103 Ti, 200 Ti, 220 Cu, 112 Ti и 201 Ti (см. рис. 2,  $\theta = 55^\circ - 70^\circ$ ), что указывает на гомогенность состояния структур данного многокомпонентного композита. Это новое структурное состояние, которое выявилось при необычном технологическом процессе, сочетающем нагрев и деформацию композита, из нескольких разнородных металлов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang D.C., Mao Y.F., Li Y.L., Li J.J., Yuan M., Lin J.G. Effect of Ternary Alloying Elements on Microstructure and Superelasticity of Ti–Nb Alloys // Mater. Sci. Eng., A. 2013. V. 559. P. 706–710. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.012>
2. Luz A.R., Souza G.B., Lepienski C.M., Siqueira C.-J.M., Kuromoto N.K. Tribological Properties of Nanotubes Grown on Ti-35Nb Alloy by Anodization // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 529–537. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.050>
3. Tohidi A.A., Ketabchi M., Hasannia A. Nanograined Ti–Nb Microalloy Steel Achieved by Accumulative Roll Bonding (ARB) Process // Mater. Sci. Eng., A. 2013. V. 577. P. 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.025>
4. Edalati K., Daio T., Lee S., Horita Z., Nishizaki T., Akune T., Nojima T., Sasaki T. High Strength and Superconductivity in Nanostructured Niobium–Titanium Alloy by High-Pressure Torsion and Annealing: Significance of Elemental Decomposition and Saturation // Acta Mater. 2014. V. 80. P. 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.065>
5. Çaha I., Alves A.C., Kuroda P.A.B., Grandini C.R., Pinto A.M.P., Rocha L.A., Toptan F. Degradation Behavior of Ti–Nb Alloys: Corrosion Behavior through 21 Days of Immersion and Tribocorrosion Behavior Against Alumina // Corros. Sci. 2020. V. 167. P. 108488–108497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108488>
6. Ignatenko P.I., Klyakhina N.A., Badekin M.Yu. Structure and Properties of Metal Nitride Films Produced by Ion Implantation // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 1. P. 36–41. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0073-5>
7. Bachmaier A., Pippan R. High-Pressure Torsion Deformation Induced Phase Transformations and Formations: New Material Combinations and Advanced Properties // Mater. Trans. 2019. V. 60. № 7. P. 1256–1269. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201930>, [https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/7/60\\_MF201930/\\_article/-char/en](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/7/60_MF201930/_article/-char/en)
8. Edalati K. Metallurgical Alchemy by Ultra-Severe Plastic Deformation via High-Pressure Torsion Process // Mater. Trans. 2019. V. 60. № 7. P. 1221–1229. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201914>, [https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/7/60\\_MF201914/\\_article/-char/en](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/7/60_MF201914/_article/-char/en)
9. Han J.-K., Jang Jae-il, Langdon T.G., Kawasaki M. Bulk-State Reactions and Improving the Mechanical Properties of Metals through High-Pressure Torsion // MF201908. Materials Transactions. 2019. V. 60. № 7. P. 1131–1138. <https://doi.org/10.2320/matertrans>. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/7/60\\_MF201908/\\_article/-char/en](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/7/60_MF201908/_article/-char/en)
10. Panigrahi A., Sulkowski B., Waitz T., Ozaltin K., Chrominski W., Pukenas A., Horkey J., Lewandowska M., Skrotzki W., Zehetbauer M. Mechanical Properties, Structural and Texture Evolution of Biocompatible Ti–45Nb Alloy Processed by Severe Plastic Deformation // J. Mech. Behavior Biomed. Mater. 2016. V. 62. P. 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.04.042>
11. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н. Анализ фазовых переходов в разномасштабной атомной структуре при отжиге магний-цинковых ферритов // Журн. техн. физики. 2009. Т. 79. № 10. С. 151–155.
12. Davies T., Grovenor C.R.M., Speller S.C. Atmospheric Oxidation of NbTi Superconductor // J. Alloys Compd. 2020. V. 848. P. 156345–156357. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156345>
13. Delshadmanesh M., Khatibi G., Ghomsheh M.Z., Lederer M., Zehetbauer M., Danninger H. Influence of Microstructure on Fatigue of Biocompatible  $\beta$ -Phase Ti–45Nb // Mater. Sci. Eng., A. 2017. V. 706. P. 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.098>
14. Mello M.G., Dainese B.P., Caram R., Cremasco A. Influence of Heating Rate and Aging Temperature on Omega and Alpha Phase Precipitation in Ti35Nb Alloy // Mater. Charact. 2018. V. 145. P. 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.035>
15. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Пашинская Е.Г., Варюхин В.Н. Разнообразие беспорядка и разномасштабного порядка при вариациях интенсивной деформации меди // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 1. С. 82–90.
16. Спусканий В.З., Дугадко А.Б., Матросов Н.И., Янчев А.И. Дифференцированный учет степени деформации материала матрицы волокнистого композита // Физика и техника высоких давлений. 2001. Т. 11. № 3. С. 69–74.
17. Edalati K., Horita Z. A Review on High-Pressure Torsion (HPT) from 1935 to 1988 // Mater. Sci. Eng., A. 2016. V. 652 P. 325–352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>
18. Глезер А.М., Варюхин В.Н., Томчук А.А., Малеева Н.А. Происхождение высокоугловых границ зерен в металлах, подвергнутых мегапластической деформации // Докл. АН Техн. физика. 2014. Т. 457. № 5. С. 535–538. <https://doi.org/10.7868/S0869565214230108>
19. Белоусов Н.Н. In Situ-исследование процессов структурообразования при деформации материалов в алмазных наковальнях. 1. Оборудование и

- методика эксперимента // Физика и техника высоких давлений. 2006. Т. 16. № 4. С. 90–102.
20. *Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Прилипко Ю.С., Пащенко А.В.* Самоорганизованный рост кластеризованных структур в легированных перовскитах  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 375–381. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18040061>
21. *Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пащенко А.В., Пащенко В.П., Прилипко С.Ю., Ревенко Ю.Ф., Кизель Н.Г.* Наноструктурная кластеризация в твердых растворах  $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1122–1127.
22. *Бутенко П.Н., Гиляров В.Л., Корсуков В.Е., Анкудинов А.В., Князев С.А., Корсукова М.М., Обидов Б.А.* Изменения на поверхности гофрированной платиновой фольги под нагрузкой // ФТТ. 2021. Т. 63. № 10. С. 1451–1457. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51390.102>
23. *Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Шемченко Е.И., Варюхин В.Н.* Самоорганизация размерного и концентрационного разнообразия в кластеризованной структуре пленок  $\text{CN}_x:\text{Eu}_y\text{O}_z$  // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 2. С. 318–324. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.02.48827.222-19>
24. *Китайгородский Л.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Наука, 1952. 589 с.
25. *Гиляров В.Л.* Кинетическая концепция прочности и самоорганизованная критичность в процессе разрушения материалов // ФТТ. 2005. Т. 47. № 5. С. 808–811.

УДК 669.265:621.762.242

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА С ВОЛЬФРАМОМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРАМИ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

© 2023 г. В. Н. Колосов<sup>1</sup>, \*, М. Н. Мирошниченко<sup>1</sup>, Т. Ю. Прохорова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: v.kolosov@ksc.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Исследован процесс получения порошков сплавов молибдена с вольфрамом восстановлением оксидных соединений  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  парами магния и кальция при температуре 750–880°C и остаточном давлении в реакторе 5–15 кПа. При восстановлении  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  удельная поверхность порошков сплава Мо–W немного выше, чем порошков смеси металлов, полученных при восстановлении смеси  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  при аналогичных условиях. При восстановлении соединений  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  магнием удельная поверхность порошков сплава Мо–W выше, чем при восстановлении кальцием. Получены порошки сплавов молибдена с вольфрамом с параметрами кристаллической решетки  $0.3153 \pm 0.0001$  и  $0.3160 \pm 0.0001$  нм с удельной поверхностью на уровне 9–22 м<sup>2</sup>/г. Средний размер кристаллитов сплава, рассчитанный по формуле Шерера, находится в интервале 12–35 нм. Полученные порошки характеризуются мезопористой структурой.

**Ключевые слова:** порошок, сплав, восстановление, удельная поверхность, пористость

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090075, **EDN:** HWXXJG

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокотемпературной прочности и высокой коррозионной стойкости молибден, вольфрам и их сплавы находят широкое применение в различных областях техники [1, 2]. Во всем диапазоне концентраций W и Mo образуют непрерывную серию изоморфных твердых растворов [3]. Это обусловлено одинаковой кристаллической структурой (объемно-центрированная кубическая (ОЦК)), высокими температурами плавления ( $t_{\text{пл Mo}} = 2620^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл W}} = 3410^\circ\text{C}$ ), близкими атомными радиусами ( $R_{\text{Mo}} = 0.190$  нм,  $R_{\text{W}} = 0.193$  нм) и значениями электроотрицательности (Mo – 2.16, W – 2.36) [4]. Температура плавления молибдена ниже температуры плавления вольфрама, но он обладает лучшей коррозионной стойкостью [5]. Поэтому сплавы Mo–W, имея прочностные характеристики и жаропрочность вольфрама, наследуют высокие коррозионные свойства молибдена [6, 7]. Вследствие высоких температур плавления W и Mo их сплавы трудно приготовить с помощью традиционного процесса плавки-литья. При получении сплавов из металлов со значительно различающимися температурами плавления обычно используется метод порошковой металлургии [8].

Для получения высоких механических характеристик предпочтительно спекание порошков при относительно низкой температуре с использованием nano- и ультратонких порошков [5, 9]. В качестве метода получения порошков сплавов обычно используют высокоэнергетический механический размол смеси порошков Mo и W в шаровых мельницах [6, 7, 10–13]. Недостатком получения сплавов путем размолки компонентов является длительное потребление энергии и загрязнение полученного продукта материалами измельчающей среды. Нанопорошки сплава Mo–W авторы [14, 15] получали путем золь-гель-синтеза двойных оксидов вольфрама и молибдена с их последующим восстановлением водородом. При восстановлении таких соединений может быть значительно снижена температура сплавообразования за счет плотной упаковки компонентов сплава в прекурсор и, тем самым, более короткого диффузионного пути атомов при образовании твердого раствора.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения порошков сплавов Mo–W восстановлением двойных оксидных соединений, содержащих молибден и вольфрам, парами магния и кальция.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

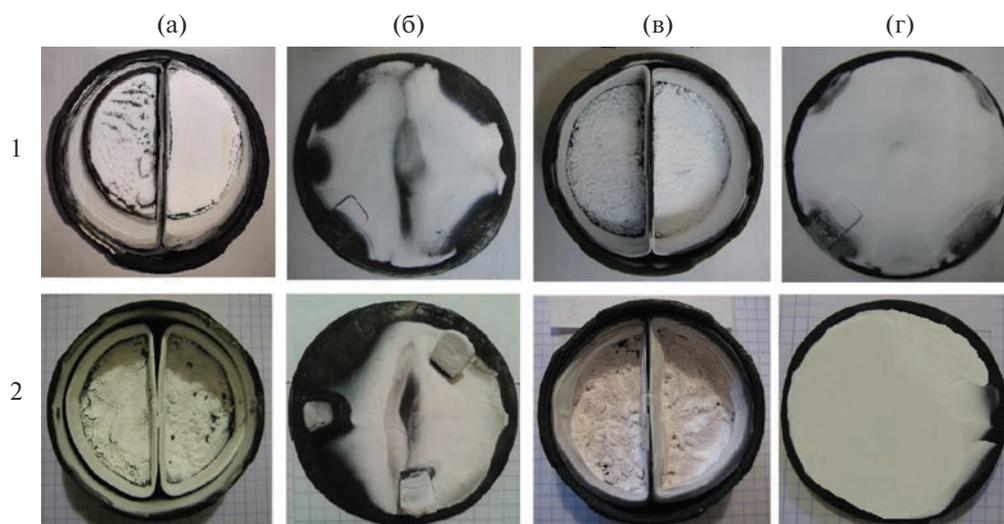
Для получения сплавов использовали порошки оксидных соединений  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$ , синтезированные по методике [16]. В качестве прекурсоров сравнения использовали смесь порошков оксидов  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$ . Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованной ранее [17, 18]. Процесс вели в атмосфере паров магния ("МГ95") или кальция (ТУ 083.5.290-92 производства АО ЧМЗ) и аргона (ВЧ).

Навески прекурсоров массой 3 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием или кальцием. Над тиглями помещали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 27–30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана. Процесс восстановления вели в температурном интервале 750–880°C при остаточном давлении аргона в реакторе 5–15 кПа в течение 3–6 ч. Продукты реакции обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты ("х. ч."), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили в сушильном шкафу на воздухе при температуре 80°C. Степень извлечения целевого продукта при восстановлении выбранных соединений, содержащих Mo и W, составляла 75–85 мас. %.

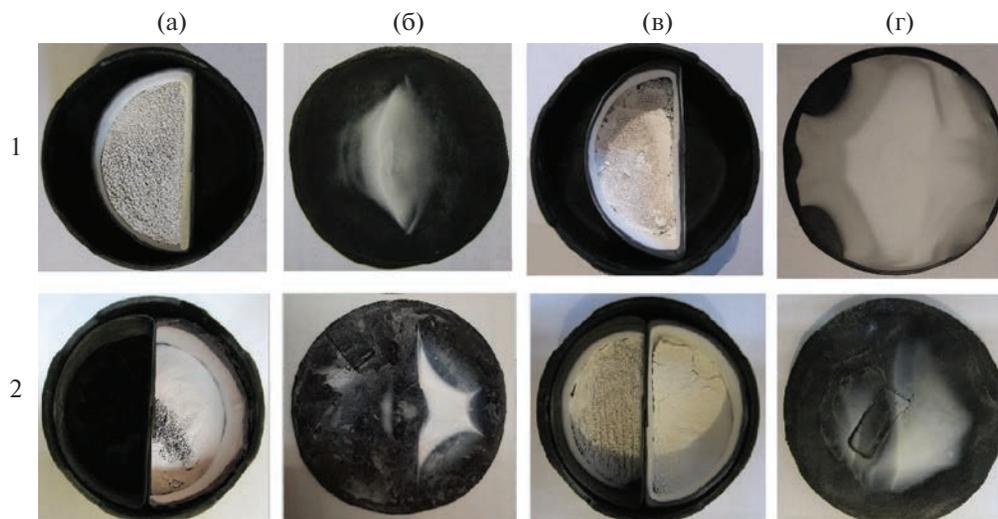
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием базы PDF-4 (2022). Средний размер кристаллитов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера [19]. Удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами БЭТ и ВЖН на приборе TriStarII 3020 V1.03. Морфологию поверхности порошков сплава Mo–W изучали после напыления золотом с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SEM LEO-420.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вид тиглей и соответствующих им экранов после восстановления различных прекурсоров приведен на рис. 1 и 2. Видно, что после восстановления  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$ , смесей  $\text{MoO}_3 + \text{WO}_3$  кальцием при остаточном давлении 5 и 10 кПа, после восстановления магнием  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  и  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  при 5 и 15 кПа (рис. 1), а также  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  при давлении 15 кПа (рис. 2, правый тигель 2а) на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня загрузки прекурсоров, на поверхности реакционной массы и на экранах наблюдаются отложения в виде корки из вещества белого цвета. В то же время, после восстановления  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  магнием при остаточном давлении 5 кПа реакционная масса представляет собой однородный порошок черного цвета (рис. 2, левый тигель 2а). Согласно данным РФА, белое вещество на поверхностях реакционных масс и экранах представляют собой оксид металла-восстановителя (рис. 3). Ранее было установлено, что разде-



**Рис. 1.** Тигли с реакционной массой (а, в) и соответствующие им экраны (б, г) после восстановления кальцием; прекурсоры:  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  (левые тигли 1а и 1в),  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  (правые тигли 1а и 1в),  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  (левые тигли 2а и 2в) и смесь порошков  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$  (правые тигли 2а и 2в); температура 880°C, остаточное давление в реакторе: а, б – 5, в, г – 10 кПа.



**Рис. 2.** Тигли с реакционной массой (а, в) и соответствующие им экраны (б, г) после восстановления магнием; прекурсоры:  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  (тигли 1а и 1в),  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  (левые тигли 2а и 2в),  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  (правые тигли 2а и 2в); температура  $750^\circ\text{C}$ , остаточное давление в реакторе: а, б – 5, в, г – 15 кПа.

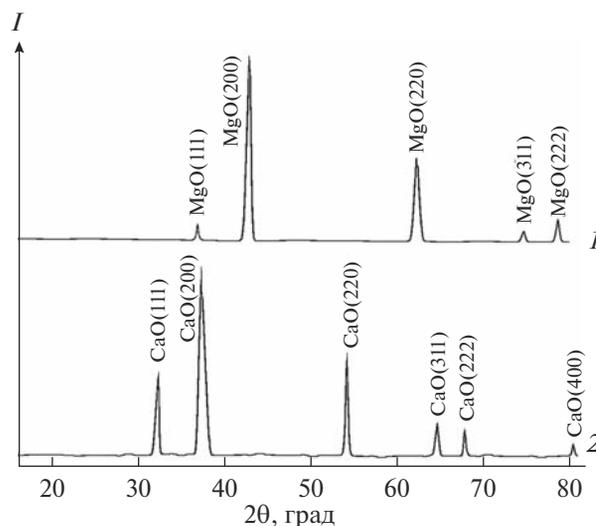
ление продуктов реакции при восстановлении оксидных соединений парами магния или кальция обусловлено протеканием электронно-опосредованных реакций (ЭОР) [20].

Результаты исследования влияния условий восстановления  $\text{W}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_3$  парами магния на характеристики порошков приведены в табл. 1. Для сравнения также приведены характеристики порошка, полученного восстановлением в аналогичных условиях смеси  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$ . Формирование твердого раствора Мо–W в результате восстановления  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  подтверждается наличием симметричных отражений кристаллических плоскостей ОЦК на дифрактограммах реакционной массы и отмытого порошка (рис. 4, дифрактограммы 1 и 2). При восстановлении парами магния смеси  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$  на дифрактограммах наблюдаются раздвоенные отражения ОЦК-структуры, соответствующие W и Mo (рис. 4, дифрактограмма 3). Образование сплава Мо–W при восстановлении  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  магнием подтверждается величиной параметра кристаллической решетки  $a$  полученных порошков. На рис. 5 приведена зависимость значений  $a$  сплавов Мо–W от состава по известным литературным данным. Она находится в хорошем соответствии с величинами, рассчитанными по правилу Вегарда на основе значений  $a$  чистых исходных металлов. Среднее значение параметра  $a$  полученных сплавов составляет  $0.3160 \pm 0.0001 \text{ нм}$  (табл. 1). С учетом ошибки определения  $a$  полученный сплав имеет состав Мо–(70 ± 4) ат. % W.

Из данных табл. 1 видно, что при восстановлении  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  удельная поверхность порошков сплава Мо–W немного выше, чем порошков сме-

си металлов, полученных при восстановлении смеси  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$  при аналогичных условиях. Однако в обоих случаях поверхность не превышает  $9 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средний размер кристаллитов сплава Мо–W в реакционной массе находится в интервале 17–25 нм. После отмывки он незначительно увеличивается за счет вымывания наиболее мелких частиц сплава.

Результаты исследования влияния условий восстановления  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  парами магния и кальция на характеристики порошков



**Рис. 3.** Дифрактограммы корки белого вещества на поверхности реакционной массы после восстановления  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  магнием (1) и после восстановления  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  кальцием (2).

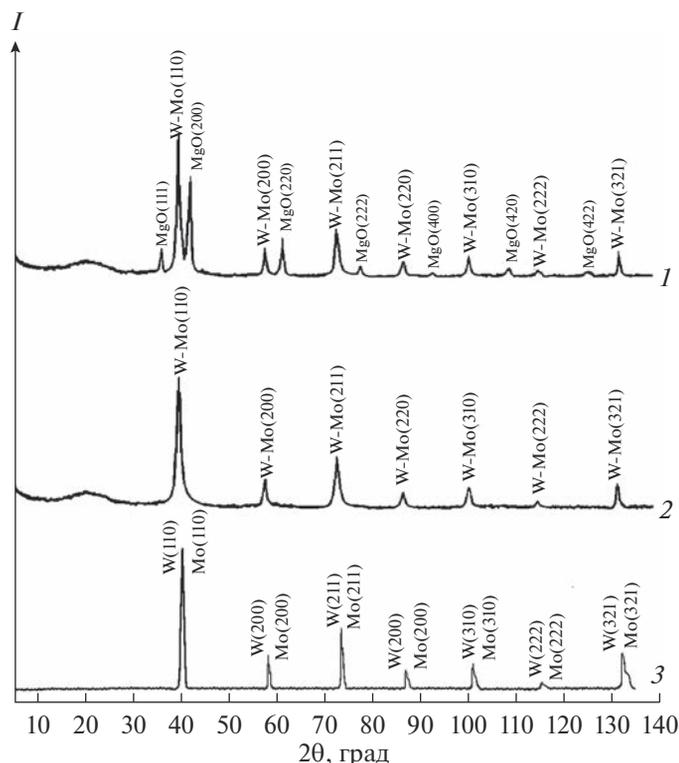


Рис. 4. Дифрактограммы реакционной массы (1) и отмытого порошка (2, 3) после восстановления  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ , (1, 2) и смеси  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% } \text{WO}_3$  (3) парами магния (температура  $750^\circ\text{C}$ , остаточное давление 5 кПа).

приведены в табл. 2 и 3. Видно, что при восстановлении соединений  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  магнием удельная поверхность порошков сплава Мо–W выше, чем при восстановлении кальцием. Это обусловлено более низкими температурами процесса, требуемыми для обеспечения достаточного давления паров магния. После выщелачивания оксида металла-восстановителя остается большое количество нанопор, которые вносят значительный вклад в удельную поверхность порошка (рис. 6). Снижение удельной поверхности порошков, полученных при одних и тех же температурах, но при более высоком остаточном давлении, обусловлено увеличением количества оксидного соединения, восстанавливаемого в режиме ЭОР с отложением оксида металла-восстановителя вне объема реакционной массы (рис. 7). По мере повышения давления увеличивается масса оксида металла-восстановителя на стенках тигля выше уровня загрузки прекурсора и на поверхностях реакционной массы и экрана (рис. 1 и 2).

Средний размер кристаллитов сплава, рассчитанный по формуле Шерера, находится в интервале 12–35 нм. Как видно из СЭМ-изображений, порошки сплава Мо–W, полученные восстановлением  $\text{MgW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , и  $\text{CaW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , представляют собой агрегированные конгломераты, в которых первичные частицы сплава имеют схо-

жий внешний облик и близкие размеры (рис. 8). Параметр решетки сплавов Мо–W, полученных восстановлением  $\text{CaW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$  и  $\text{MgW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , составляет  $0.3153 \pm 0.0001 \text{ нм}$ . В соответствии с зависимостью, приведенной на рис. 5, это соответствует составу Мо–(30 ± 4 ат. %)W. Кривые адсорб-

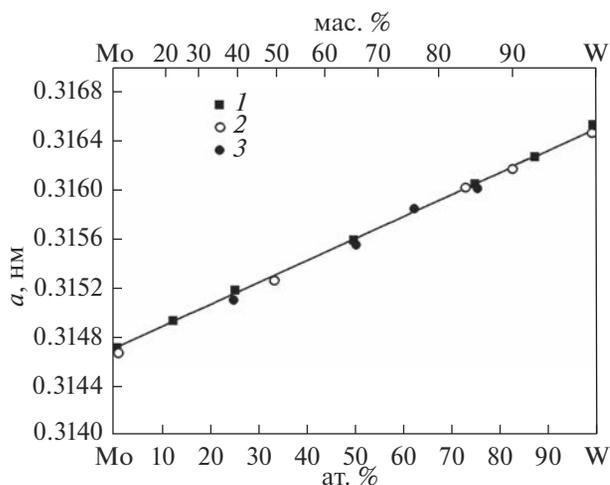


Рис. 5. Зависимости параметра кристаллической решетки сплавов Мо–W от состава по данным [12] (1), [21] (2), [22] (3).

**Таблица 1.** Зависимость характеристик порошков от условий восстановления парами Mg соединения  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  и смеси порошков  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$ 

Прекурсор	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$a_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$	$d_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$
условия восстановления				характеристики порошка до (верхняя строка) и после отмывки образцов (нижняя строка)			
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	700	5	5	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3162	17.1
				Сплав Mo-W	8.89	0.3159	18.7
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	7.78	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	750	5	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3160	19.1
				Сплав Mo-W	7.82	0.3158	23.5
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	7.24	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	800	5	3	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3162	23.1
				Сплав Mo-W	7.16	0.3159	24.9
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	6.34	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	750	10	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3156	25.2
				Сплав Mo-W	6.00	0.3159	27.0
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	5.42	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	750	15	5	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3159	23.5
				Сплав Mo-W	5.72	0.3162	26.9
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W	5.15	–	–

Примечание.  $S$  – удельная поверхность по БЭТ;

$a_{\text{Mo-W}}$  – параметр кристаллической решетки сплава молибдена с вольфрамом;

$d_{\text{Mo-W}}$  – размер кристаллитов сплава молибдена с вольфрамом.

**Таблица 2.** Зависимость характеристик порошков от условий восстановления оксидных соединений  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  парами магния

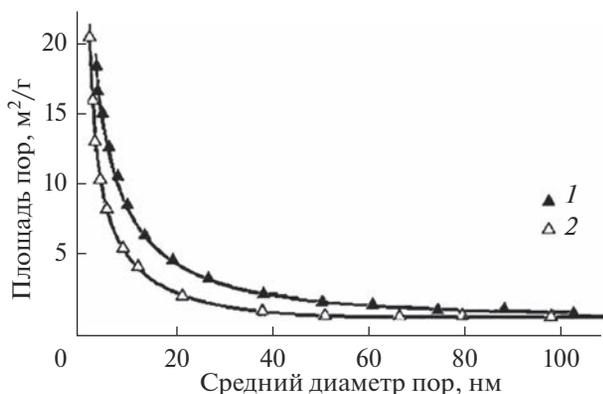
Прекурсор	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$a_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$	$d_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$
условия восстановления				характеристики порошка до (верхняя строка) и после отмывки образцов (нижняя строка)			
$\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	700	5	5	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3152	15.2
				Сплав Mo-W	23.1	0.3152	18.9
$\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	700	5	5	Сплав Mo-W, MgO, CaO	–	0.3154	11.4
				Сплав Mo-W	21.7	0.3155	15.7
$\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	750	5	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3153	16.7
				Сплав Mo-W	19.8	0.3156	20.4
$\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	750	10	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3152	25.3
				Сплав Mo-W	–	0.3151	11.9
$\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	750	10	4	Сплав Mo-W, MgO, CaO	–	0.3153	14.5
				Сплав Mo-W	18.2	0.3152	17.3
$\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	800	10	5	Сплав Mo-W, MgO, CaO	–	0.3154	10.8
				Сплав Mo-W	17.3	0.3155	13.1

**Таблица 3.** Зависимость характеристик порошков от условий восстановления соединений  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  парами кальция

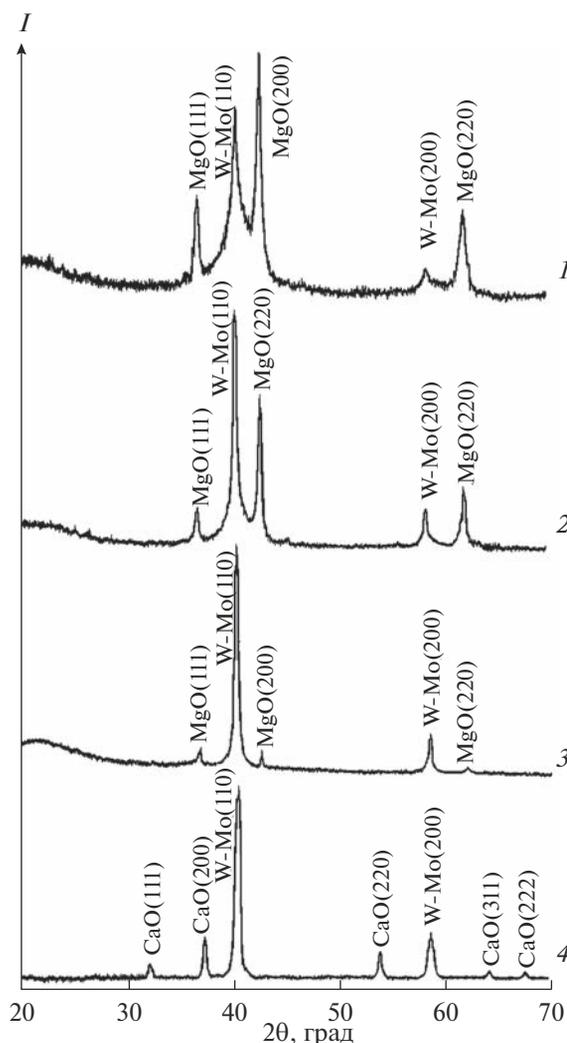
Прекурсор	$t$ , °C	$p$ , кПа	$\tau$ , ч	РФА	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$a_{\text{Mo-W}}$ , нм	$d_{\text{Mo-W}}$ , нм
условия восстановления				характеристики порошка до (верхняя строка) и после отмывки образцов (нижняя строка)			
$\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	850	5	6	Сплав Mo–W, CaO	–	0.3155	20.3
				Сплав Mo–W	15.8	0.3153	23.2
$\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	860	5	5	Сплав Mo–W, MgO, CaO	–	0.3151	19.0
				Сплав Mo–W	14.5	0.3149	21.7
$\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	880	5	4	Сплав Mo–W, CaO	–	0.3153	20.3
				Сплав Mo–W	13.2	0.3153	23.2
$\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	880	10	5	Сплав Mo–W, MgO, CaO	–	0.3152	19.8
				Сплав Mo–W	12.8	0.3154	24.6

ции порошков сплавов, полученных при всех режимах восстановления  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$  и  $\text{MgW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , соответствуют IV типу по IUPAC. Количество вещества, адсорбируемого порошками сплавов, увеличивается при повышении удельной поверхности порошка (рис. 9).

Таким образом, результаты исследований показали возможность получения порошков сплава молибдена с вольфрамом с развитой поверхностью восстановлением парами магния и кальция оксидных соединений, содержащих молибден и вольфрам. Такие порошки могут быть использованы в качестве прекурсоров при получении биметаллических карбидов  $(\text{Mo}, \text{W})\text{C}$  и  $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{C}$  для катализаторов органического синтеза. Для ряда каталитических реакций использование биметаллических карбидов обеспечивает синергетический эффект по сравнению с их монометаллическими аналогами [23–26].



**Рис. 6.** Суммарные кривые распределения пор для порошков сплава, полученных восстановлением парами магния соединений  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (1),  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (2).



**Рис. 7.** Дифрактограммы реакционной массы после восстановления  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (1–3) и  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (4) парами магния (1–3) и кальция (4); температура: 1–3 – 750, 4 – 850°C, давление: 1 – 5, 2 – 10, 3, 4 – 15 кПа.

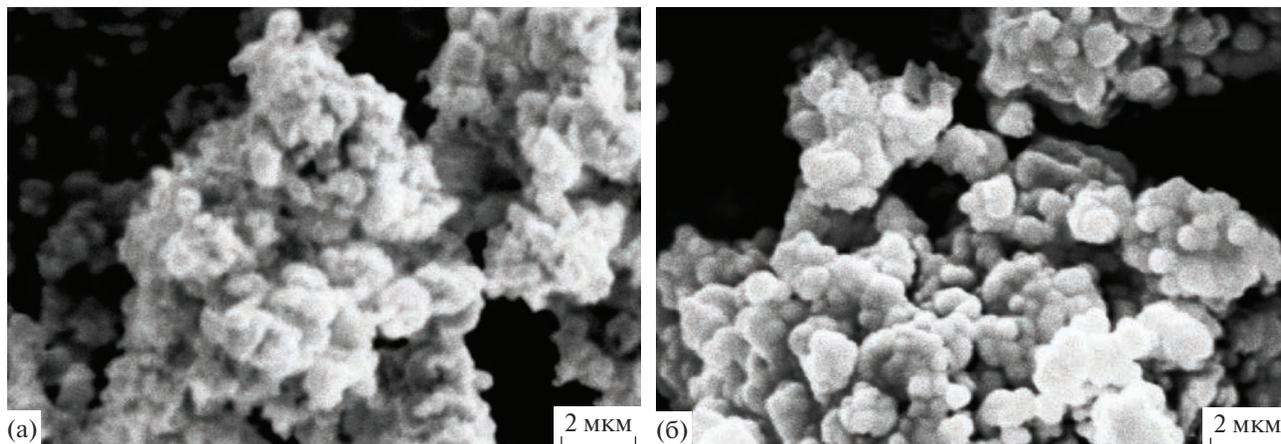


Рис. 8. СЭМ-изображения высокодисперсных порошков сплава W–Mo с удельной поверхностью 21 (а), 15 м<sup>2</sup>/г (б); прекурсоры: а – MgMo<sub>0,7</sub>W<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>, б – CaMo<sub>0,7</sub>W<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>.

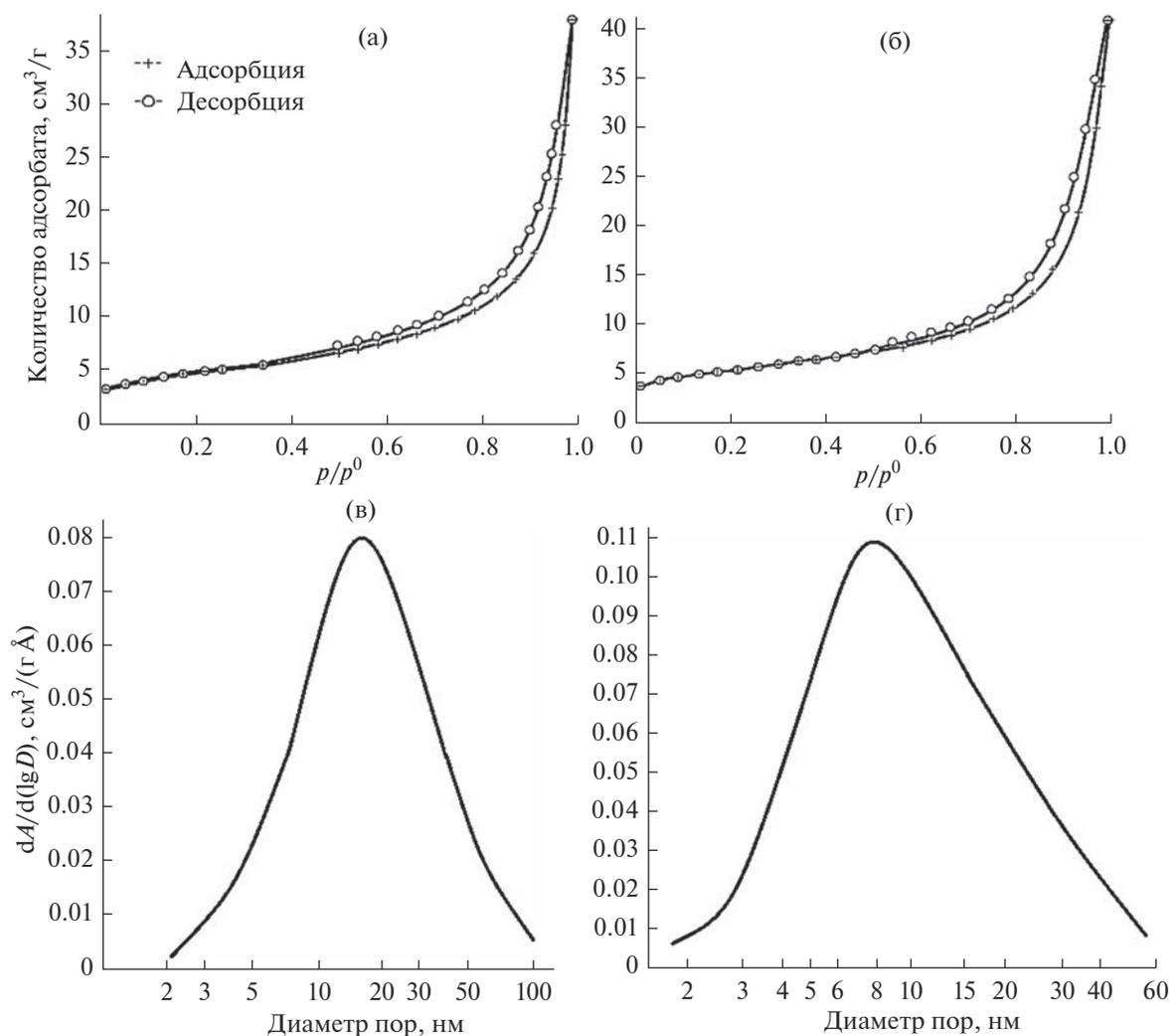


Рис. 9. Кривые адсорбции–десорбции азота (а, б) и зависимости объема пор от их диаметра (в, г) для порошков сплавов Mo–W; удельная поверхность порошков: а, в – 17; б, г – 21 м<sup>2</sup>/г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности восстановления  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  парами магния и кальция в температурном интервале 700–880°C при остаточном давлении аргона в реакторе 5–15 кПа. Исследованы характеристики полученных порошков сплавов молибдена с вольфрамом.

Восстановление соединений  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  парами магния и кальция в приведенном интервале температур приводит к пространственному разделению металлической и оксидной фаз продуктов реакции, обусловленному протеканием электронно-опосредованной реакции ЭОР без непосредственного физического контакта между оксидным соединением и металлом-восстановителем.

Получены порошки сплавов молибдена с вольфрамом с параметрами кристаллической решетки  $0.3153 \pm 0.0001$  и  $0.3160 \pm 0.0001$  нм. Удельная поверхность находится на уровне 9–22 м<sup>2</sup>/г. Форма кривых адсорбции порошков сплавов соответствует IV типу по классификации IUPAC, что подтверждает их мезопористую структуру.

Порошки сплавов Mo–W могут быть использованы в качестве прекурсоров при синтезе биметаллических карбидов, применение которых в катализаторах повышает их эффективность по сравнению с монометаллическими аналогами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lassner E., Schubert W.-D.* Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. N.Y.: Kluwer Academics, 1999. 288 p.
2. *Shields J.A.* Applications of Molybdenum Metal and Its Alloys. L.: IMOА, 2013. 42 p.
3. *Naidu S.V.N., Sriramamurthy A.M., Rao P.R.* The Mo–W (Molybdenum-Tungsten) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1984. V. 5. № 2. P. 177–180. <https://doi.org/10.1007/bf02868956>
4. *Sahoo P.K., Srivastava S.K., Kamal S.S.K., Durai L.* Consolidation Behavior of W–20–40 wt % Mo Nanoalloys Synthesized by Thermal Decomposition Method // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2015. V. 51. P. 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2015.03.008>
5. *Zhang H., Zhang G.-H.* Preparation of Ultrafine Tungsten-Molybdenum Composite Powder and Its Sintering Behavior // *Met. Mater. Int.* 2021. V. 27. P. 1649–1661. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00581-z>
6. *Chakraborty S., Banerjee S., Sanyal G. et al.* Studies on the Synthesis of Mo-30 wt % W Alloy by Non-conventional Approaches // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 501. № 2. P. 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.114>
7. *Srivastav A.K., Chawake N., Yadav D. et al.* Localized Pore Evolution Assisted Densification During Spark Plasma Sintering of Nanocrystalline W–5 wt % Mo Alloy // *Scr. Mater.* 2019. V. 159. P. 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.013>
8. *Liu H.-X., Yang Y.-F., Cai Y.-F. et al.* Prediction of Sintered Density of Binary W(Mo) Alloys Using Machine Learning // *Rare Metals*. 2023. V. 42. P. 2713–2724. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02238-0>
9. *Hu P., Chen T., Li X. et al.* Ultrafast Synthesis of Nanocrystalline Molybdenum Powder by Thermal Plasma and Its Sintering Behavior // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2019. V. 83. P. 104969(1)–104969(8). <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2019.104969>
10. *Gonzalez G., Sagarzazu A., Villalba R., Ochoa J.* Comparative Study of NiW, NiMo and MoW Prepared by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 434–435. P. 525–529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.155>
11. *Srivastav A.K., Murty B.S.* Dilatometric Analysis on Shrinkage Behavior during Non-Isothermal Sintering of Nanocrystalline Tungsten Mechanically Alloyed with Molybdenum // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 536. № 1–2. P. 41–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.067>
12. *Ohser-Wiedemann R., Martin U., Müller A., Schreiber G.* Spark Plasma Sintering of Mo–W Powders Prepared by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 560. P. 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.142>
13. *Paul B., Jain D., Chakraborty S.P. et al.* Sintering Kinetics Study of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Mo–30 wt % W // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 512. № 1–2. P. 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.09.015>
14. *Chen Q., Liang S., Zhang J. et al.* Preparation and characterization of WMo Solid Solution Nanopowders with a Wide Composition Range // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 823. P. 153760. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153760>
15. *Chen Q., Liang S., Li B. et al.* Sol–Gel Synthesis and Characterization of Tungsten-Molybdenum Solid Solution Nanoparticles // *Int. J. Refractory Metals and Hard Mater*. 2021. V. 100. P. 105668. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2021.105668>
16. *Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н., Макарова Т.И., Орлов В.М.* Синтез молибдатов и вольфраматов кальция и магния // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. № 38 (64). С. 44–47. 1998984-9.2017.38 <https://doi.org/10.15217/issn>
17. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* Магнетермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // *Докл. РАН*. 2016. Т. 468. № 3. С. 288–292. <https://doi.org/10.7868/S0869565216150147>
18. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.* Исследование восстановления кислородных соединений металлов V и VI групп парами кальция // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 1. С. 37–43. <https://doi.org/10.1134/S0002337X20010066>
19. *Cullity B.D., Stock S.R.* Elements of X-Ray Diffraction. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 2001. 3rd ed.
20. *Колосов В.Н., Орлов В.М.* Электронно-опосредованные реакции при металлотермическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // *Докл. РАН*. 2019. Т. 484. № 4. С. 447–450. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844447-450>

21. *Van Arkel A.E.* A Simple Method for Increase of Accuracy in Debye Scherrer Technique // *Z. Kristallogr.* 1928. V. 67. P. 235–238.
22. *Taylor A., Doyle N.J.* The Constitution Diagram of the Tungsten-Molybdenum-Osmium System // *J. Less-Common Met.* 1965. V. 9. № 1–2. P. 190–205. [https://doi.org/10.1016.0022-5088\(65\)90096-2](https://doi.org/10.1016.0022-5088(65)90096-2)
23. *Tran C.C., Han Y., Garcia-Perez M., Kaliaguine S.* Synergistic Effect of Mo-W Carbides on Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Oxygen-Free Aromatic Hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 1387–1397. <https://doi.org/10.1039/c8cy02184h>
24. *Tran C.C., Mohan O., Banerjee A. et al.* A Combined Experimental and DFT Investigation of Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Bimetallic Carbide // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 16265–16273. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03102>
25. *Mehdad A., Jentoft R.E., Jentof F.C.* Single-Phase Mixed Molybdenum-Tungsten Carbides: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for Toluene Conversion // *Catal. Today.* 2019. V. 323. № 2. P. 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.037>
26. *Li S., Zhang Y., Han F. et al.* Bimetallic Molybdenum-Tungsten Carbide/Reduced Graphene Oxide Hybrid Promoted Pt Catalyst with Enhanced Electrocatalytic Activity and Stability for Direct Methanol Fuel Cells // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 600. P. 154134. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154134>

УДК 547.245:541.64

## КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2023 г. К. А. Ким<sup>1</sup>\*, А. С. Лысенков<sup>1</sup>, М. Г. Фролова<sup>1</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: const552@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

Методом горячего прессования в атмосфере азота с использованием высокодисперсных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ti и спекающей добавки  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  получены и исследованы керамические композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . Установлено, что в ходе горячего прессования происходит азотирование титана с образованием нитрида титана состава  $\text{TiN}_{0.9}$ . В результате взаимодействия нитрида кремния и спекающей добавки образуется  $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}$  состава  $\text{Ca}_{0.67}(\text{Si}_{10}\text{Al}_2)(\text{N}_{15.3}\text{O}_{0.7})$ . Кроме основных фаз, регистрируется присутствие алюмосиликата кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . При росте концентрации нитрида титана в композитах, полученных при температуре  $1650^\circ\text{C}$ , увеличиваются плотность и микротвердость по Виккерсу: с  $3.18 \pm 0.03$  до  $4.33 \pm 0.03$  г/см<sup>3</sup> и с  $17 \pm 1.1$  до  $29.4 \pm 0.9$  ГПа соответственно.

**Ключевые слова:** керамические композиты, нитрид титана, нитрид кремния, сиалоны, микротвердость, фазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X23090063, EDN: XRNGSJ

### ВВЕДЕНИЕ

Керамика нитрида кремния обладает рядом характеристик, благодаря которым керамические детали активно применяются в современной технике. К преимуществам нитрида кремния относят сочетание относительно невысоких плотности и температурного коэффициента линейного расширения, высоких твердости и химической устойчивости [1–6]. В работах [7–12] исследованы композиты на основе нитридов кремния и титана, которые обладают электропроводностью, что является главным условием обработки изделий методом электроэрозионной резки.

Современные технологии позволяют получать композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  методами искрового плазменного спекания или горячего прессования (ГП) с использованием высокодисперсных порошков нитридов кремния и титана [13, 14]. Известны работы, в которых композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  получены методами азотирования металлического титана и оксида титана в атмосфере азота либо аммиака методом ГП до  $1850^\circ\text{C}$  при давлении до 30 МПа [15–19]. В частности, в работе [20] проводились исследования по взаимному растворению безоксидных фаз  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и TiN при температуре  $1800^\circ\text{C}$  и давлении 170 МПа. Вероятно, есть возможность получения твердых растворов путем внедрения атомов титана в решетку нитрида кремния и наоборот.

Целью данной работы является получение керамических композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  методом ГП в атмосфере азота с использованием металлического титана и исследование влияния концентрации образующегося TiN на фазовый состав и механические свойства керамики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** В качестве исходных компонентов для синтеза композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  использовали порошки высокочистого нитрида кремния с содержанием  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  не менее 95% (Ube Industries, Токио, Япония, марка SN-E10) и титана, полученного методом плазмохимического синтеза (ИМЕТ РАН). В качестве спекающей добавки использовали эвтектическую смесь алюминатов кальция (58 мас. %  $\text{CaO}$  + 42 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с температурой плавления  $t_{\text{пл}} = 1371^\circ\text{C}$  [21].

СЭМ-изображения порошков нитрида кремния и металлического титана представлены на рис. 1. Видно, что порошок нитрида кремния представляет собой агломераты произвольной формы, состоящие из зерен с размерами 70–250 нм. Порошок металлического титана представлен частицами с размерами 1–10 мкм.

Для получения керамических образцов исходные порошки нитрида кремния, алюминатов

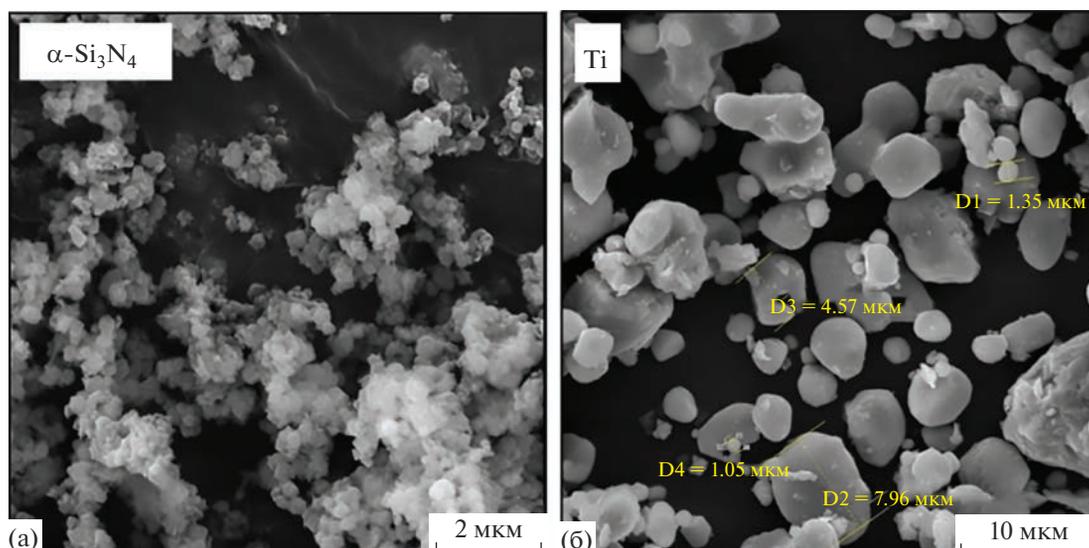


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Ube Industries) и Ti (ИМЕТ РАН).

кальция и титана смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH) в тefлоновых барабанах в среде изопропанола в течение 1 ч, в качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония. Содержание металлического титана в исходной смеси составляло 5–50 мас. % от массы порошков нитрида кремния с 10 мас. % спекающей добавки алюминатов кальция. Конкретные составы исследуемых смесей порошков и их маркировка указаны в табл. 1. Полученные суспензии высушивали при  $90^\circ\text{C}$ , затем гранулировали через сито 0063 и прессовали методом полусухого прессования при давлении 30 МПа. Порошковые заготовки обжигали методом ГП в интервале температур  $1650$ – $1700^\circ\text{C}$  в атмосфере азота при давлении 30 МПа с изотермической выдержкой 1 ч. Скорость нагревания составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

**Методы исследования.** Обжиг керамики проводили методом ГП с использованием печи Thermal Technology HP20-3560-20 в графитовых пресс-формах. Плотность керамических композитов измеряли методом гидростатического взвешивания с

использованием высокоточных весов с точностью  $0.0001$  г в дистиллированной воде при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили с использованием дифрактометра XRD ДРОН-3 (излучение  $\text{CoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.79020$  Å, скорость сканирования  $2\theta = 2$  град/мин). Для идентификации фаз использовали базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD 2012. Микротвердость по Виккерсу определяли с помощью микротвердомера Microhardness Tester 401/402 MVD Shanghai при нагрузке 981 мН. Микроструктуру керамики изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе SEM, Tescan Vega II SBN.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгенограммы керамических образцов ST25, ST215 и ST230; кроме основных фаз  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и TiN, регистрируется присутствие алюмосиликата кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , что свидетельствует об окислении нитрида кремния оксидным расплавом и взаимодействии ок-

Таблица 1. Исходные смеси порошков и содержание TiN в композите  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

Образец	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ + 10 мас. % $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , мас. %	Ti, мас. %	TiN <sub>0,9</sub> , мас. %
ST25	95	5	6.31
ST210	90	10	12.63
ST215	85	15	18.94
ST230	70	30	37.89
ST240	60	40	50.52
ST250	50	50	63.15

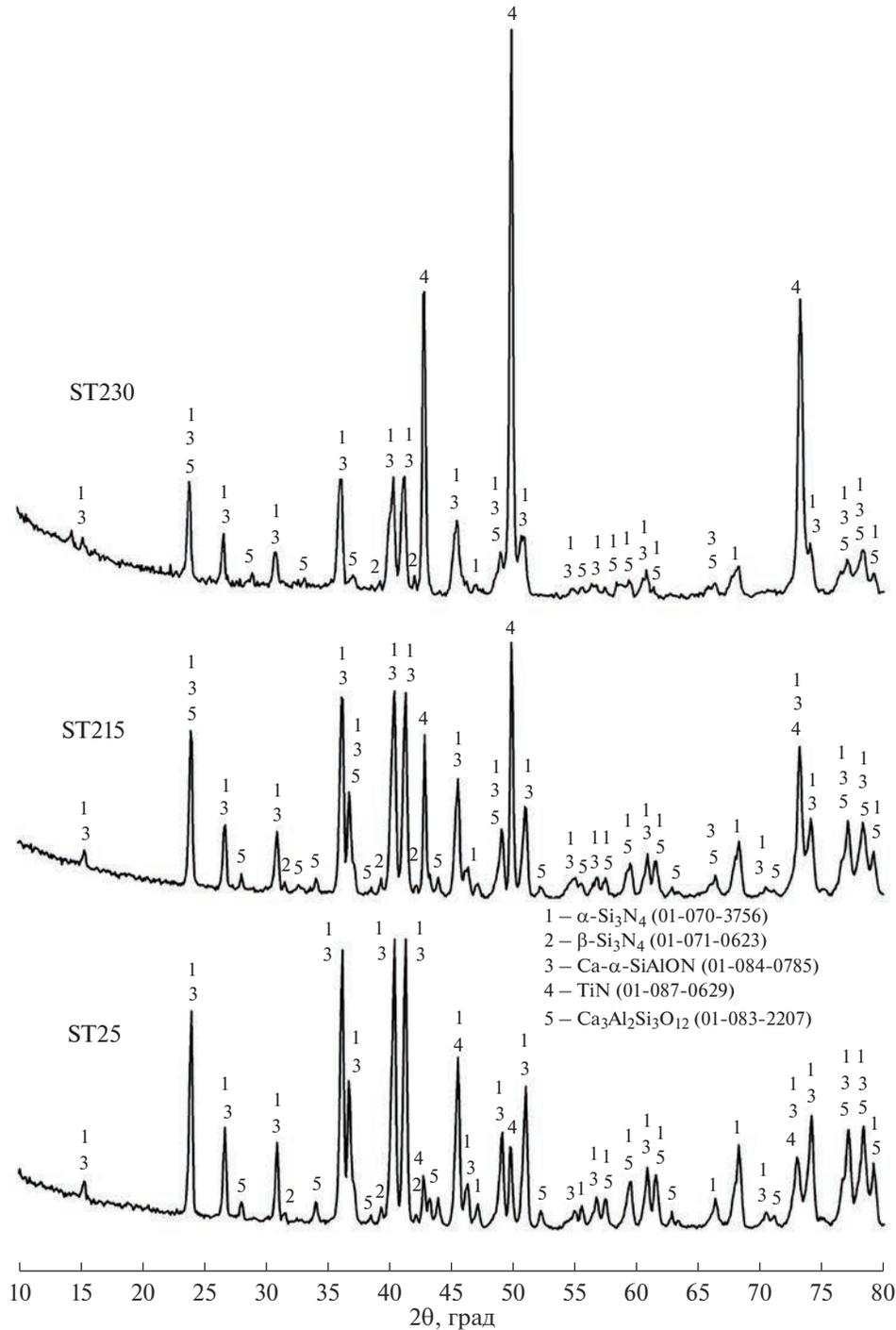


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ST25, ST215 и ST230; горячее прессование при 1650°C.

сидного расплава с  $\text{SiO}_2$  содержащимся на поверхности частиц  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  исходного порошка. На рентгенограммах образцов (рис. 2) заметны рефлексы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  слабой интенсивности, что обусловлено механизмом растворения  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в оксидном расплаве с последующей кристаллизацией [3]. Получен-

ные результаты так же согласуются с результатами работы [22], в которой было установлено, что добавление свыше 10 мас. % титанового порошка с последующим образованием нитрида титана вследствие азотирования приводит к торможению роста стержнеобразных зерен  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

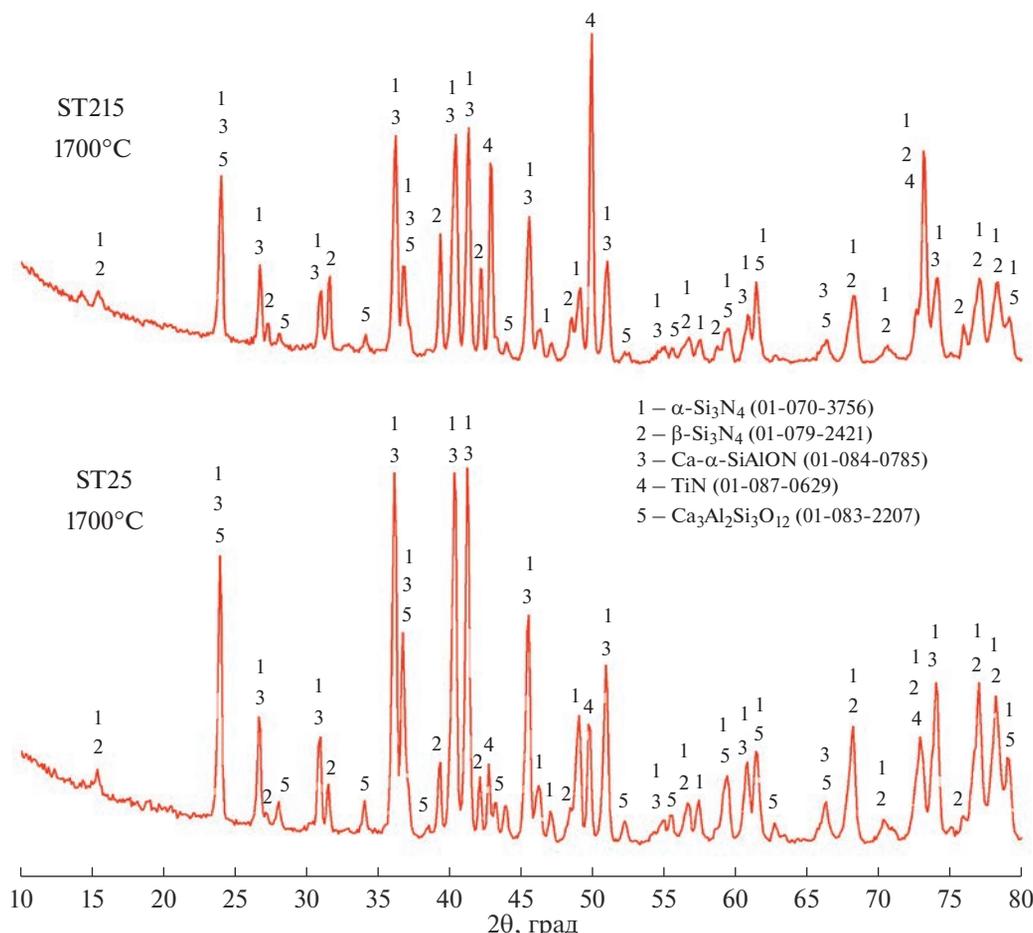


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ST25 и ST215; горячее прессование при 1700°C.

Исходя из анализа дифрактограмм образцов и оценки параметров элементарных ячеек нитрида титана и Ca- $\alpha$ -SiAlON можно предположить, что состав образующихся фаз соответствует  $\text{TiN}_{0,9}$  и  $\text{Ca}_{0,67}(\text{Si}_{10}\text{Al}_2)(\text{N}_{15,3}\text{O}_{0,7})$  [23, 24]. Образование Ca- $\alpha$ -SiAlON в интервале температур 1550–1650°C при взаимодействии спекающей добавки CaO– $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  подробно рассмотрено в работе [25].

При повышении температуры обжига от 1650 до 1700°C интенсивность рефлексов  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  увеличивалась. На рис. 3 приведены рентгенограммы образцов ST25 и ST215, полученных при 1700°C, на которых заметно присутствие обеих модификаций нитрида кремния ( $\alpha$  и  $\beta$ ), однако интенсивность рефлексов  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  существенно выше, что обусловлено более высокой температурой обжига.

Полученные композиты состоят из нескольких фаз, преобладание которых определяет уровень свойств. Так, распределение и содержание нитрида титана в керамической матрице является основным фактором электропроводящих свойств.

На рис. 4 показаны фотографии СЭМ исследуемых образцов. По мере роста концентрации нитрида титана наблюдается увеличение размеров зерен TiN.

При рассмотрении СЭМ-фотографий поверхностей керамических композитов, полученных при 1650°C, заметно, что образуемые зерна нитрида титана представляют собой агломераты, состоящие из более мелких зерен TiN с размерами 1–5 мкм (рис. 5). Образование подобной структуры зерен объясняется более высокой плотностью нитрида титана. В работе [17], в которой исследован процесс азотирования титана в композите  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , было отмечено образование пористых зерен TiN. Однако в композите ST230 с добавлением 30 мас. % титана наблюдалось образование крупных контактирующих включений TiN. При увеличении температуры происходит повышение пластичности исходного титана в керамической матрице, что способствует уплотнению и рекристаллизации образуемого TiN.

По мере образования нитрида титана увеличивается его массовая доля, поэтому исходя из хими-

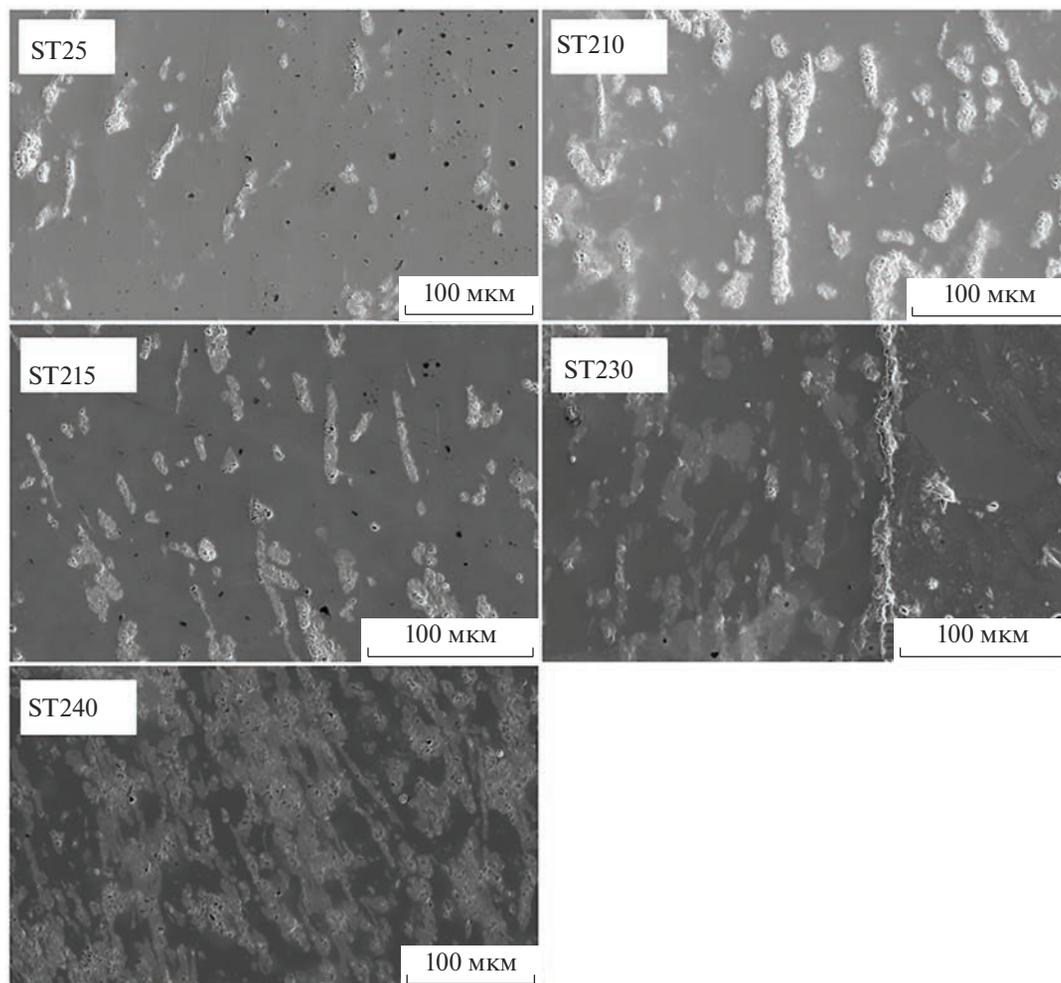


Рис. 4. СЭМ-изображения шлифованных поверхностей керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  с добавлением 5–40 мас. % Ti.

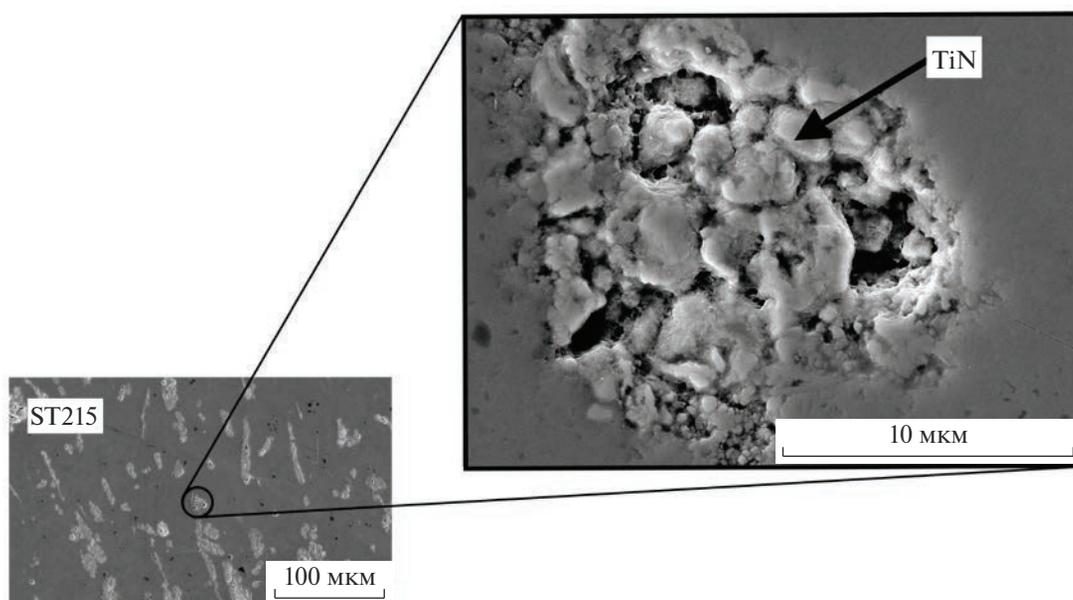


Рис. 5. СЭМ-изображение зерна TiN в композите с добавлением 15 мас. % Ti.

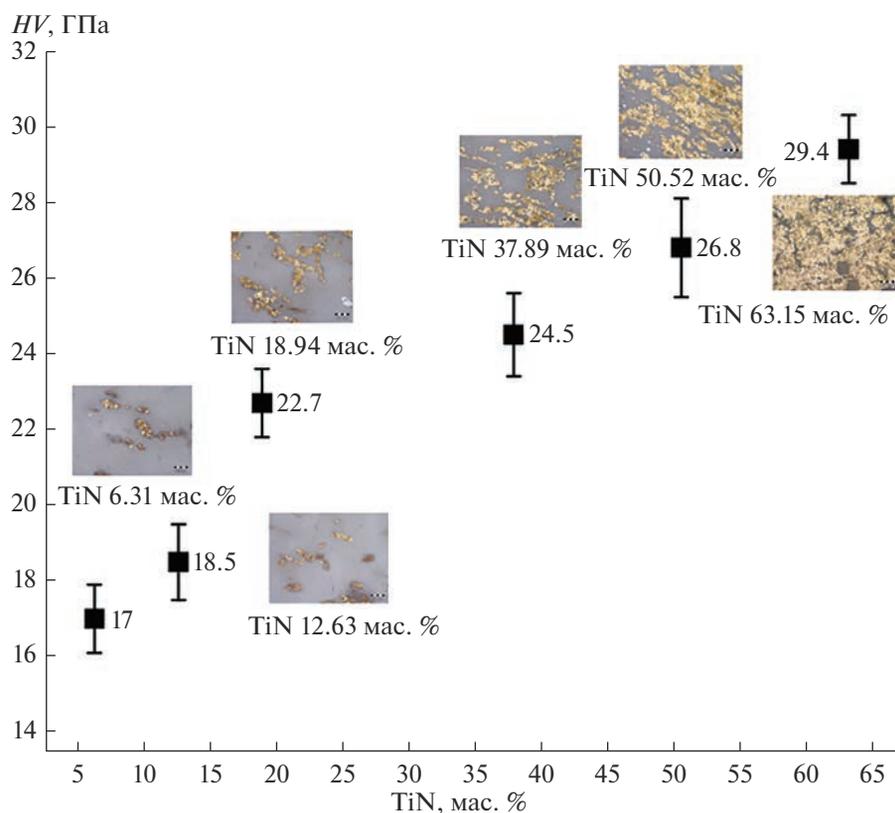


Рис. 6. Микротвердость по Виккерсу керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  и фотографии шлифованных поверхностей образцов; горячее прессование при  $1650^\circ\text{C}$ .

ческой реакции азотирования титана были рассчитаны массовые доли  $\text{TiN}_{0,9}$  в образцах. Влияние концентрации нитрида титана на микротвердость по Виккерсу, плотность и открытую пористость композитов показано на рис. 6 и 7. По мере роста концентрации TiN от 6.31 до 63.15 мас. % возрас-

тают значения микротвердости по Виккерсу от  $17 \pm 1.1$  до  $29.4 \pm 0.9$  ГПа. Полученные результаты согласуются с результатами [12, 16].

На рис. 7 представлены значения плотности и открытой пористости керамических композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . Плотность керамических композитов увеличивалась с ростом концентрации TiN, плотность которого составляет  $5.39 \text{ г/см}^3$ , в то время как плотность нитрида кремния —  $3.21 \text{ г/см}^3$ . Плотность образца ST25 составила  $3.18 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ , а образца ST250 —  $4.33 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ . Открытая пористость керамических образцов с ростом концентрации TiN существенно не изменялась, оставаясь в диапазоне 0.054–0.071%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ГП при температурах  $1650$  и  $1700^\circ\text{C}$  получены керамические композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  с использованием 10 мас. % спекающей добавки эвтектического состава  $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Изучено влияние концентрации исходного титана в интервале 5–50 мас. % в порошковых смесях на свойства керамических композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , полученных при  $1650^\circ\text{C}$ . В керамических композитах присутствие

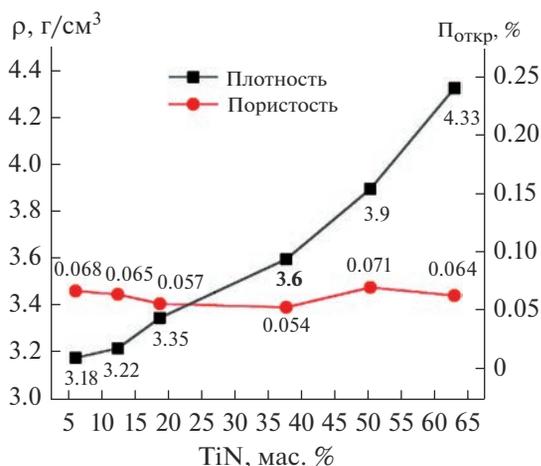


Рис. 7. Плотность и открытая пористость образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ ; горячее прессование при  $1650^\circ\text{C}$ .

остаточного титана не обнаружено, что свидетельствует о полноте азотирования титана и образовании  $\text{TiN}$  состава  $\text{TiN}_{0,9}$ , что в свою очередь способствует росту его массовой доли относительно исходного количества титана. При спекании вследствие взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и расплава оксидной добавки алюмината кальция происходит образование  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  состава  $\text{Ca}_{0,67}(\text{Si}_{10}\text{Al}_2)(\text{N}_{15,3}\text{O}_{0,7})$ , также было установлено образование алюмосиликата кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . В образцах, полученных при  $1650^\circ\text{C}$ , образуется  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , объемная доля которого увеличивается с ростом температуры обжига до  $1700^\circ\text{C}$ .

При росте содержания нитрида титана в керамическом композите наблюдалось увеличение размера зерен  $\text{TiN}$ , вызванное повышением пластичности зерен исходного титана с ростом температуры и, как следствие, рекристаллизацией. Значения микротвердости по Виккерсу увеличивались с ростом концентрации  $\text{TiN}$  от  $17 \pm 1.1$  до  $29.4 \pm 0.9$  ГПа.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-01176-23-00.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Баринков С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
2. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С., Гнесин Г.Г., Макаренко Г.Н., Осипова И.И., Прилуцкий Э.В. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. Т. 161.
3. Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 311–329.
4. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
5. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Куцев С.В., Солнцев К.А. Керамика  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с модифицирующими добавками фаз системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ , полученная горячим прессованием // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1291–1291.
6. Журавлева Н.В., Лукин Е.С. Керамика на основе нитрида кремния // Огнеупоры. 1993. С. 6–12.
7. Zivkovic Lj., Nikolic Z., Boskovic S., Miljkovic M. Microstructural Characterization and Computer Simulation of Conductivity in  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  Composites // J. Alloys Compd. 2004. V. 373. № 1–2. P. 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.036>
8. Bellosi A., Guicciardi S., Tampieri A. Development and Characterization of Electroconductive  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. № 2. P. 83–93. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90049-J](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90049-J)
9. Bracisiewicz M., Medri V., Bellosi A. Factors Inducing Degradation of Properties After Long Term Oxidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  Electroconductive Composites // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 202. № 3–4. P. 39–149. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00498-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00498-1)
10. Lee C.H., Lu H.H., Wang C.A., Nayak P.K., Huang J.L. Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$  Nanocomposites by Spark Plasma Sintering (SPS) // J. Alloys Compd. 2010. V. 508. № 2. P. 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.116>
11. Lee B.T., Yoon Y.J., Lee K.H. Microstructural Characterization of Electroconductive  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  Composites // Mater. Lett. 2001. V. 47. № 1–2. P. 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00214-7)
12. Zou B., Huang C.Z., Liu H.L., Chen M. Preparation and Characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  Nanocomposites Ceramic Tool Materials // J. Mater. Process. Technol. 2009. V. 209. № 9. P. 4595–4600. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.10.025>
13. Zhou M., Zhong J., Zhao J., Rodrigo D., Cheng Y.B. Microstructures and Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  Composites Sintered by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 5. P. 1927–1933. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.045>
14. Guo Z., Blugan G., Kirchner R., Reece M., Graule T., Kuebler J. Microstructure and Electrical Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  Composites Sintered by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 7. P. 1223–1229. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.03.029>
15. QiLiang H., Juan C., Wei P., Jian C., Jie L. In Situ Processing of  $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$  Composites by  $\text{Ti-Si}_3\text{N}_4$  Solid State Reaction // Mater. Lett. 1997. V. 31. № 3–6. P. 221–225. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00277-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00277-7)
16. Kiyono H., Miyake Y., Nihei Y., Tumura T., Shimada S. Fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Based Composite Containing Needle-Like  $\text{TiN}$  Synthesized Using  $\text{NH}_3$  Nitridation of  $\text{TiO}_2$  Nanofiber // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 7. P. 1413–1417. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.008>
17. Лысенков А.С., Ким К.А., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Перевислов С.Н. Композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 324–328. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030112>
18. Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Лысенков А.С., Овсянников Н.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , полученные из порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , модифицированных  $\text{TiO}_2$  // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1017–1017.
19. Gao L., Li J., Kusunose T., Niihara K. Preparation and Properties of  $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$  Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 2. P. 381–386. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00218-8)

20. Pezzotti G., Tanaka I., Ikuhara Y., Sakai M., Nishida T. Evidences for Dilute Solid Solutions in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN System // *Scr. Metall. Mater.* 1994. V. 31. № 4. P. 403–406.
21. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase Diagram of CaO– $\text{Al}_2\text{O}_3$  System // *Ceram. Int.* 2001. V. 27. № 1. P. 25–28.  
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7)
22. Wanbao H., Baolin Z., Hanrui Z., Wenlan L. Combustion Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN Composite Powders // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. № 8. P. 2211–2214.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.01.005>
23. Mitomo M., Sato Y.I., Ayuzawa N., Yashima I. Plasma Etching of  $\alpha$ -Sialon Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 4. P. 856–858.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06940.x>
24. Christensen A.N., Fregerslev S. Preparation, Composition, and Solid State Investigations of TiN, ZrN, NbN, and Compounds From the Pseudobinary Systems NbN–NbC, NbN–TiC, and NbN–TiN // *Acta Chem. Scand.* 1977. V. 31A. P. 861–868.
25. Ким К.А., Лысенков А.С., Федоров С.В., Петракова Н.В., Фролова М.Г., Перевислов С.Н., Каргин Ю.Ф. Изучение влияния спекающей добавки CaO– $\text{Al}_2\text{O}_3$  (48 : 52 мас. %) на фазовый состав и свойства керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 908–916.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080048>

УДК 541.64546.3-31

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ КОМПОНЕНТОВ

© 2023 г. Т. М. Зима<sup>1, 2, \*</sup>, А. В. Ухина<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

\*e-mail: zima@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 08.09.2023 г.

Наноструктурированные композиты на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в форме микросфер, состоящих из хаотично собранных призмоподобных частиц, получены при гидротермальной обработке ксерогелей  $\text{TiO}_2$  в водных растворах  $\text{LiOH}$  с последующим прокаливанием продуктов реакции при  $t \geq 550^\circ\text{C}$ . Показано, что фазовый состав микросфер, образующихся в процессе гидротермального синтеза, соответствует  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . По данным элементного анализа, титан и кислород неравномерно распределяются в микросферах. Последовательное прокалывание микросфер при  $t \leq 750^\circ\text{C}$  приводит сначала к фазовой трансформации  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , затем к образованию наноструктурированной шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  или композитов ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) на ее основе. При этом прокаленные при  $750^\circ\text{C}$  микросферы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  наряду с основной кристаллической фазой содержат примесные рентгеноаморфные фазы  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , нерегистрируемые методом рентгенофазового анализа.

**Ключевые слова:** наноструктурированные материалы,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , спонтанная кристаллизация, фазовый переход  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090178, **EDN:** ABFWTG

### ВВЕДЕНИЕ

Литий-титановая шпинель ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ЛТО) в качестве анодного материала перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и композиты на ее основе ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) привлекают внимание многих исследователей [1, 2]. Такие материалы характеризуются превосходной структурной стабильностью в ходе циклирования, низкой деформацией и относительно низким значением электродного потенциала. Эти свойства позволяют использовать их в качестве наиболее перспективных и безопасных анодных материалов с длительным сроком службы. Однако ЛТО имеет низкие значения электронной и литий-ионной проводимости, что приводит к снижению рабочего тока и существенно ограничивает возможности коммерциализации материала.

С целью повышения электрохимических характеристик ЛТО легируют катионами различных

металлов [3, 4], модифицируют поверхность углеродом и другими элементами [5, 6], контролируют размер частиц [7]. Наряду с традиционными подходами, направленными на улучшение электронной и ионной проводимости материала, в последние годы много внимания уделяется получению  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в виде высоко окристаллизованных наноструктур с неординарной морфологией [8–11]. Такие наноструктурированные материалы характеризуются большим соотношением площади поверхности к объему, высокой удельной поверхностью, активностью, превосходной термической стабильностью.

Так, авторы [9] сообщают о синтезе иерархических полых микросфер  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , состоящих из зигзагообразных ультратонких нанолитов при использовании в качестве исходных реагентов  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и водного раствора  $\text{LiOH}$ . Благодаря уникальной морфологии полученный материал де-

монстрирует высокую емкость (139 мА ч/г при скорости разряда 10С), сохраняя ее на уровне 94% после 1000 циклов заряда–разряда. В работе [10] сообщается, что наноструктурированную шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  подобной морфологии можно получить в результате гидротермальной обработки тетраизопророксида титана в водном растворе  $\text{LiOH}$  с последующей сушкой и прокаливанием образующихся осадков при  $500^\circ\text{C}$ . Однако высокая стоимость металлоорганических соединений, используемых в качестве источников титана, и загрязнение окружающей среды органическими растворителями препятствуют масштабному производству материала таким способом.

С целью увеличения контактной поверхности между активным материалом и электролитом исследуют композиты  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{TiO}_2, \text{Li}_2\text{TiO}_3$  и др.) [12–17]. В недавно опубликованных работах [16, 17] показано, что двухфазные композитные материалы  $\text{LTO}/\text{TiO}_2$  и  $\text{LTO}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  проявляют улучшенные электрохимические свойства. Отмечается, что образование фаз  $\text{TiO}_2$  и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  при получении высокодисперсных неструктурированных порошков  $\text{LTO}$  приводит к повышению стабильности структуры и увеличению скорости заряда–разряда активного материала.

Целью настоящей работы был синтез наноструктурированной шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и композитов на ее основе, образующихся в результате спонтанной кристаллизации при гидротермальной обработке компонентов, а также исследование их фазового состава и структурно-морфологических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы: ксерогель  $\text{TiO}_2$ , предварительно синтезированный электрохимическим золь–гель-методом, 30%-ная перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ТУ 2611-003-25665344-2008) и моногидрат гидроксида лития ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , марка ЛГО-3, ГОСТ 8595-83).

В типичной процедуре  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 25 мл дистиллированной воды, затем в полученный раствор добавляли 2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ксерогель  $\text{TiO}_2$  в количестве, соответствующем массовому соотношению  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$  или  $4.5 : 5$ . Смесь перемешивали до образования прозрачного раствора желтого цвета. Полученные растворы переносили в стальные автоклавы с тефлоновыми ячейками, нагревали их до  $180^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч. После завершения гидротермальной реакции осадки отделяли, про-

мывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, затем прокаливали при  $550$  и  $750^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Фазовый состав осадков изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance с монохроматическим излучением  $\text{CuK}\alpha$ . Уточнение параметров кристаллической решетки проводили методом Ритвельда.

Для записи КР-спектров использовали спектрометр комбинационного рассеяния RFS100/SS, оснащенный Nd:YAG-лазером ( $\lambda = 1064$  нм).

Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) с помощью микроскопов Hitachi TM1000 и ThemisZ. Построение карт распределения элементов проводили в HAADF-STEM-режиме с использованием энергодисперсионного спектрометра рентгеновского характеристического излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы порошков, полученных при массовом отношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$ . Фазовый состав высушенных осадков, образующихся в результате гидротермальной реакции, соответствует метастабильному кубическому титанату лития ( $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , JCPDS, карта № 03-1024) (рис. 1а). Рефлексы прокаленного при  $550^\circ\text{C}$  порошка соответствуют смеси двух соединений: моноклинного титаната лития ( $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , JCPDS, карта № 33-0831) и литий-титановой шпинели ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , JCPDS, карта № 49-0207) (рис. 1а). Точное определение соотношения фаз  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{LTO}$  в прокаленных при  $550^\circ\text{C}$  порошках весьма затруднительно из-за очень близкого расположения рефлексов и малого размера кристаллов. Однако расчеты, сделанные с помощью метода Ритвельда, показывают, что прокаленные при  $550^\circ\text{C}$  образцы содержат ~46 мас. %  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и ~54 мас. %  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Данные по параметрам решетки, размеру кристаллитов и соотношению фаз в этих образцах приведены в табл. 1. Фазовый состав прокаленного при  $750^\circ\text{C}$  порошка соответствует чистой фазе  $\text{LTO}$  или смеси двух фаз:  $\text{LTO}$  и  $\text{TiO}_2$  (рис. 1б). Интенсивность рефлексов  $\text{TiO}_2$  повышается с увеличением количества промывок осадка, образующегося в результате гидротермальной реакции (см. рис. 1б).

На рис. 2 приведены дифрактограммы порошков, полученных при массовом отношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4.5 : 5$ . В этом случае рефлексы на дифрактограмме высушенного образца также соответству-

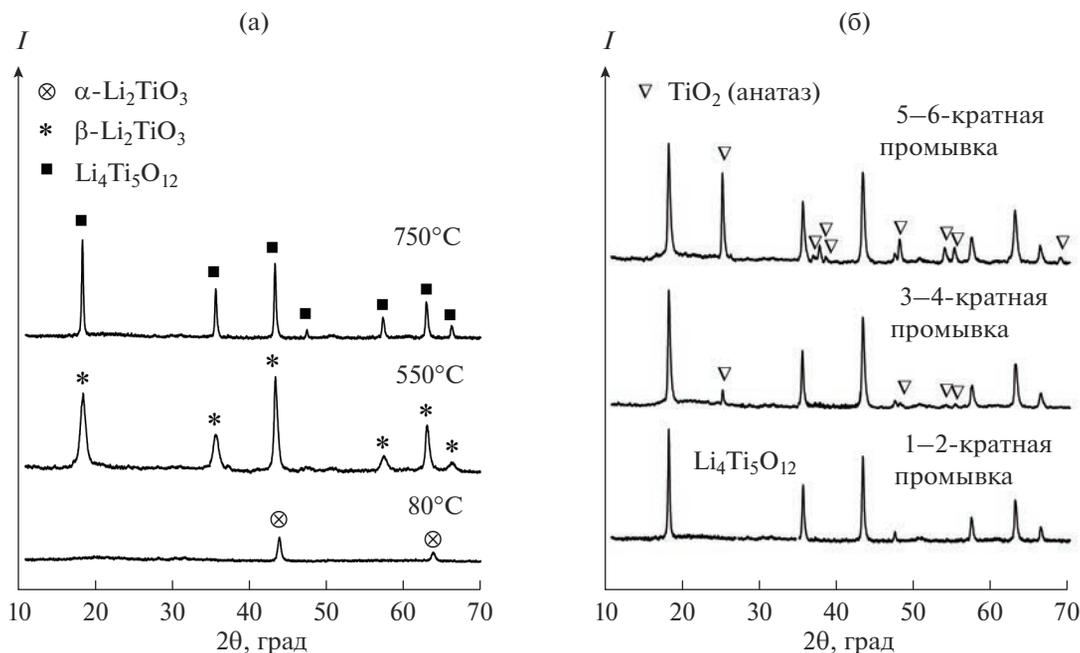


Рис. 1. Дифрактограммы порошков при массовом отношении Li : Ti = 4 : 5 после термообработки (а); прокаленных при 750°C с различным количеством промывок образующегося осадка (б).

ют чистой фазе  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (JCPDS, № 3-1024). После прокаливания порошка при 550°C рефлексы соответствуют смеси двух фаз:  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (JCPDS, № 33-0831) и LTO (JCPDS, № 49-0207). Однако, согласно расчетам, сделанным с помощью метода Ритвельда, такие образцы содержат уже ~62 мас. %  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и ~38 мас. % LTO. После прокаливания при 750°C соотношение компонентов меняется (табл. 2), размер кристаллитов обеих фаз,  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и LTO, заметно возрастает.

Для более глубокого понимания связи между кристаллической структурой и фазовым составом образующихся композитов полученные порошки

были исследованы методом КР-спектроскопии. На рис. 3 приведены КР-спектры прокаленных при 750°C образцов LTO и композитов LTO/TiO<sub>2</sub>, LTO/ $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Видно, что в КР-спектре LTO наблюдаются три интенсивных полосы при 671, 423 и 231 см<sup>-1</sup> и пять полос с более низкой интенсивностью при 751, 510, 344, 264 и 146 см<sup>-1</sup>. В КР-спектре композита LTO/TiO<sub>2</sub> можно выделить четыре узких полосы при 426, 264, 195 и 173 см<sup>-1</sup> и две более широких с максимумами при ~880 и ~605 см<sup>-1</sup>. В КР-спектре композита LTO/ $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> наблюдаются четыре интенсивных полосы с мак-

Таблица 1. Характеристики порошка, полученного при отношении Li : Ti = 4 : 5

Фаза	$t$ , °C	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	Размер кристаллитов, нм	$C$ , мас. %
$\beta$ -Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	550	5.0820(15) 8.3773(12)	8.8511(18) —	9.7475(10) —	99.82(15) —	21.3 ± 0.8 21.0 ± 0.6	45.79 54.21
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	750	8.3667(8)	—	—	—	89.1 ± 1.6	100
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> TiO <sub>2</sub>	750	8.3632(10)	—	—	—	96.3 ± 1.6	94.43 5.57

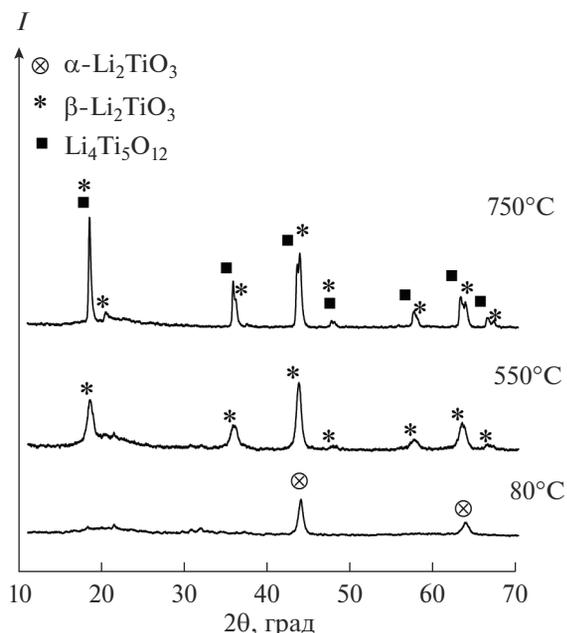


Рис. 2. Дифрактограммы порошка при массовом отношении Li : Ti = 4.5 : 5.

симумами при 656, 418, 401, 231  $\text{см}^{-1}$  и четыре более слабых при 565, 347, 301 и 292  $\text{см}^{-1}$ .

Согласно ранее опубликованным данным [18], КР-спектр ЛТО содержит пять характеристических полос, относящихся к колебательным модам  $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ , при 751, 671, 423, 344 и 231  $\text{см}^{-1}$ . Наиболее интенсивные полосы при 671, 423 и 231  $\text{см}^{-1}$  относятся к симметричным валентным колебаниям  $\nu_s(\text{Ti}-\text{O})$ , асимметричным валентным колебаниям  $\nu_{as}(\text{Li}-\text{O})$  и деформационным колебаниям  $\delta(\text{Ti}-\text{O})$  соответственно. Появление дополнительных полос в КР-спектре ЛТО при 510, 264 и 146  $\text{см}^{-1}$  может быть связано с присутствием в образце примесных фаз  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и

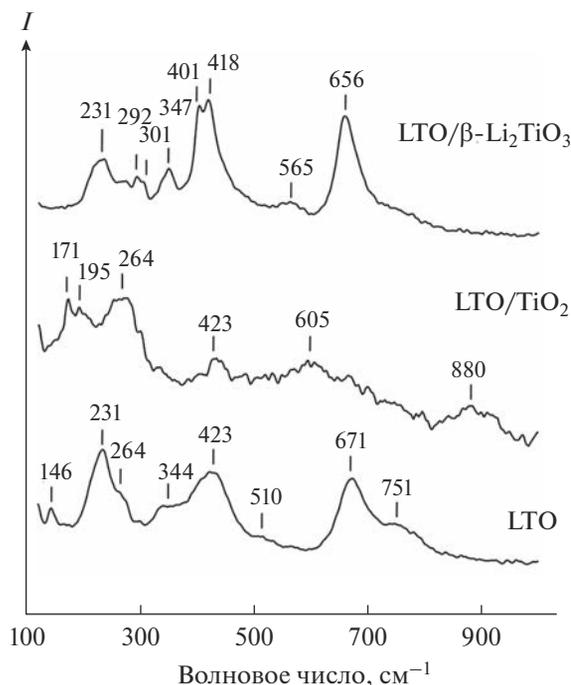


Рис. 3. КР-спектры прокаленных при 750°C порошков.

$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , которые, по-видимому, не регистрируются методом РФА (см. рис. 1а).

В КР-спектре тетрагональной структуры анатаза  $\text{TiO}_2$  регистрируются полосы, соответствующие колебательным модам  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ , при 635, 515, 395, 195 и 146  $\text{см}^{-1}$  [18]. Среди них, по мнению авторов [18], особое место занимает полоса при 146  $\text{см}^{-1}$ . Предполагается, что эта полоса может полностью исчезать, когда ионы  $\text{Li}^+$  входят в решетку  $\text{TiO}_2$ . При этом в результате вхождения  $\text{Li}^+$  в решетку  $\text{TiO}_2$  возможно появление новой полосы с максимумом при  $\sim 165 \text{ см}^{-1}$ . В КР-спектре полученного нами композита ЛТО/ $\text{TiO}_2$  полоса при 146  $\text{см}^{-1}$  не наблюдается (см. рис. 3). При

Таблица 2. Характеристики порошка, полученного при отношении Li : Ti = 4.5 : 5

Фаза	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	Размер кристаллитов, нм	$C, \text{мас. \%}$
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	550	5.0809(12) 8.3843(15)	8.8466(8) —	9.7442(8) —	99.86(6) —	$22.9 \pm 1$ $18.3 \pm 1.2$	68.92 31.08
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	750	5.0721(15) 8.3636(12)	8.7866(9) —	9.7688(9) —	99.88(8) —	$98 \pm 8.2$ $172.8 \pm 13.2$	49.89 50.11

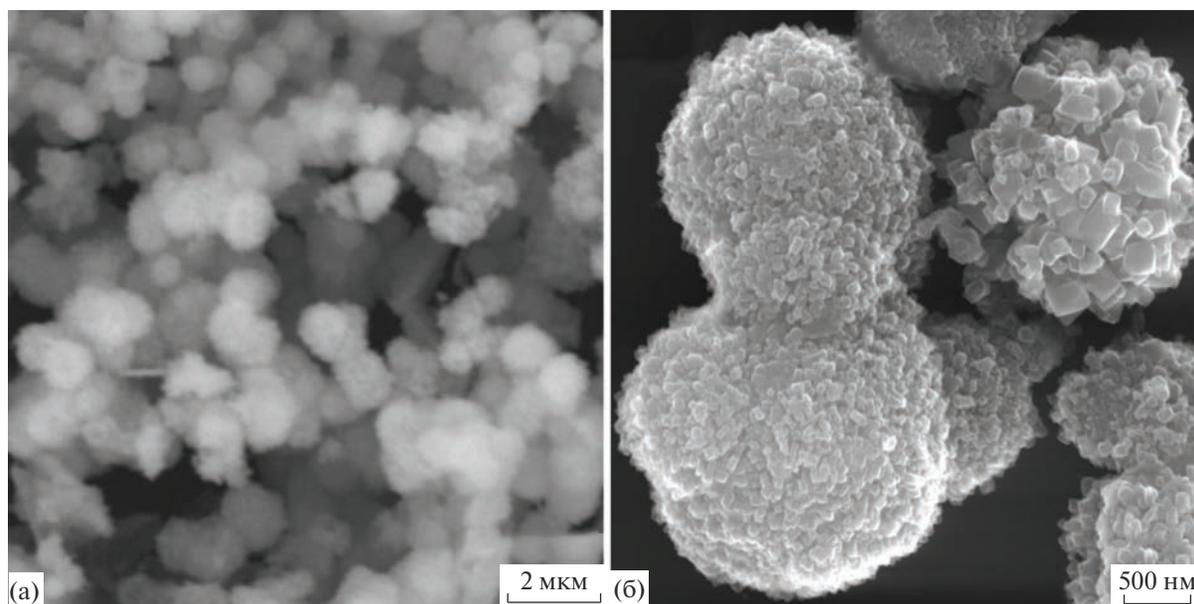


Рис. 4. Типичные СЭМ-изображения продуктов гидротермального синтеза.

этом дополнительная полоса регистрируется при  $171 \text{ см}^{-1}$ . Мы предполагаем, что ее появление также связано с вхождением  $\text{Li}^+$  в решетку  $\text{TiO}_2$  и разупорядочением ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в структуре образующегося композита.

По данным авторов [18], в КР-спектре  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  присутствуют три характеристические полосы при  $656$ ,  $418$  и  $401 \text{ см}^{-1}$  и семь полос с более низкой интенсивностью при  $565$ ,  $483$ ,  $347$ ,  $301$ ,  $292$ ,  $210$  и  $95 \text{ см}^{-1}$ . В КР-спектре полученного нами композита  $\text{LTO}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (см. рис. 3) полоса при  $483 \text{ см}^{-1}$  не наблюдается. При этом низкоинтенсивная полоса при  $210 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, перекрывается более интенсивной полосой при  $231 \text{ см}^{-1}$ , которая является характеристической для кристаллической структуры  $\text{LTO}$ .

Таким образом, из данных КР-спектроскопии следует, что в прокаленных при  $750^\circ\text{C}$  порошках, полученных методом гидротермальной обработки ксерогеля  $\text{TiO}_2$  в водном растворе  $\text{LiOH}$ , наряду с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  образуются  $\text{TiO}_2$  и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Отсутствие рефлексов примесных фаз  $\text{TiO}_2$  и/или  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  на дифрактограммах порошка  $\text{LTO}$  (см. рис. 1а) может быть связано с рентгеноаморфной природой этих фаз и/или с более высокой чувствительностью метода КР-спектроскопии по сравнению с методом РФА.

Типичные СЭМ-изображения высушенных при  $80^\circ\text{C}$  продуктов синтеза, полученных при соотношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$ , показаны на рис. 4. Видно,

что в результате гидротермальной реакции образуются микросферы диаметром до  $1.5 \text{ мкм}$  (рис. 4а). Отдельные сферические образования соединены в более крупные агрегаты. Каждая из микросфер состоит из хаотично собранных призматических наночастиц (рис. 4б). Более детальный анализ изображений с помощью ПЭМ ВР (рис. 5) позволил установить, что микросферы имеют плотную упаковку структурных элементов (рис. 5а), имеющих длину/ширину в диапазоне от  $50$  до  $200 \text{ нм}$  при толщине, не превышающей  $30\text{--}50 \text{ нм}$ . Хаотичное расположение отдельных наночастиц наблюдается лишь на поверхности микросфер (рис. 5б). По данным элементного анализа, проведенного методом кольцевой визуализации темного поля (HAADF) с помощью ПЭМ, микросферы характеризуются неравномерным распределением титана и кислорода. На карте распределения элементов отчетливо видны нанометровые области с преобладанием одного из них (рис. 5е). При этом интегральное атомное отношение  $\text{O}/\text{Ti} = 1.86$ . Неравномерность распределения элементов может быть обусловлена хаотичным объединением первичных частиц вследствие их высокой поверхностной энергии.

При изменении соотношения исходных компонентов в реакционной смеси морфология образующихся микросфер не меняется. После прокаливания при  $750^\circ\text{C}$  морфология сферических образований также сохраняется, но при этом можно заметить более плотное объединение призматических наночастиц на поверхности.

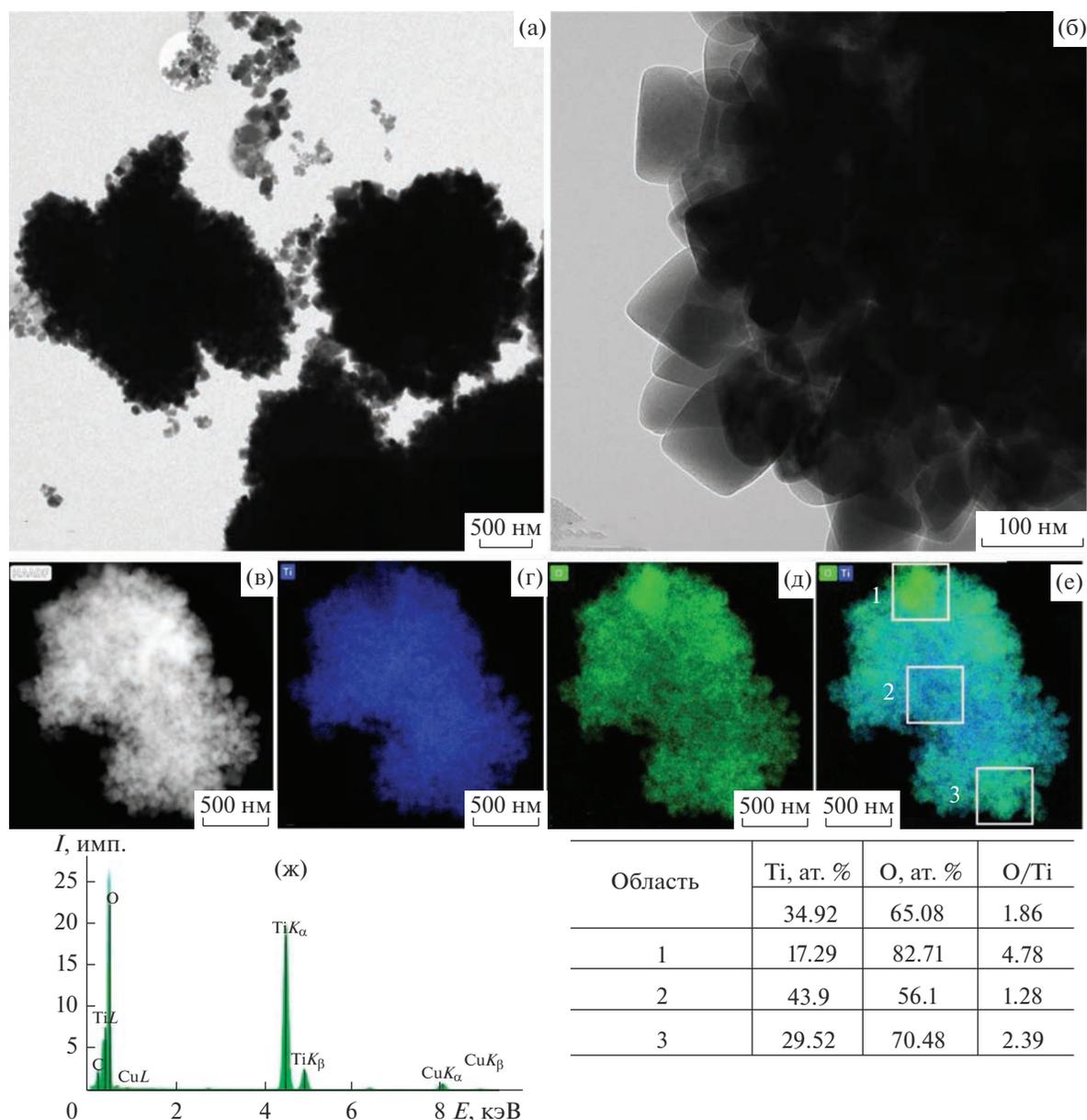


Рис. 5. ПЭМ ВР-изображения продуктов гидротермального синтеза и карты распределения элементов в микросферах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микросферы LTO, LTO/TiO<sub>2</sub>, LTO/Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, состоящие из хаотично собранных призмоподобных наночастиц, получены методом гидротермальной обработки реагентов с последующим прокаливанием продуктов реакции при  $t \geq 550^\circ\text{C}$ . Фазовый состав сферических образований, сформированных при гидротермальном синтезе, соответствует  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Микросферы характеризуются неравномерным распределением элементов. Неравномерность распределения титана и кислорода в микросферах может быть обусловлена хаотичным

объединением первичных частиц с высокой поверхностной энергией.

Прокаливание образцов приводит к фазовой трансформации  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и образованию LTO или композитов (LTO/TiO<sub>2</sub>, LTO/ $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) на ее основе. При этом микросферы LTO, по данным КР-спектроскопии, содержат примесные рентгеноаморфные фазы TiO<sub>2</sub> (анатаз) и  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, нерегистрируемые методом РФА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan H., Zhang D., Qilu, Duo X., Sheng X. A Review of Spinel Lithium Titanate (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) as Electrode Ma-

- terial for Advanced Energy Storage Devices // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 5870–5895.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.002>
2. Wang H., Wang L., Lin J., Yang J., Wu F., Li L., Chen R. Structural and Electrochemical Characteristics of Hierarchical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as High-Rate Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 368. P. 137470.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137470>
  3. Zhang Q., Verde M.G., Seo J.K., Li X., Meng Y.S. Structural and Electrochemical Properties of Gd-Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as Anode Material with Improved Rate Capability for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2015. V. 280. P. 355–362.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.124>
  4. Wu Z.L., Xu G.B., Wei X.L., Yang W. Highly-Crystalline Lanthanide Doped and Carbon Encapsulated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanosheets as an Anode Material for Sodium Ion Batteries with Superior Electrochemical Performance // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 207. P. 275–283.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.136>
  5. Li Y., Gao H., Yang W. Enhancements of the Structures and Electrochemical Performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrodes by Doping with Non-Metallic Elements // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 409. P. 139993.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139993>
  6. Ye Z., Zhong F., Chen Y., Zou Z., Jiang C. Unique CNTs-Chained  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles as Excellent High Rate Anode Materials for Li-Ion Capacitors // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 20237–20244.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.303>
  7. Lim J., Choi E., Mathew V., Kim D., Ahn D., Gim J., Kang S.H., Kim J. Enhanced High-Rate Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles for Rechargeable Li-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. № 3. P. A275–A280.  
<https://doi.org/10.1149/1.3527983>
  8. Zhang H., Yun Zhang H., Huang L., Zhou Z., Wang J., Liu H., Wu H. Hierarchical Carambola-Like  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites as Advanced Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 195. P. 124–133.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.092>
  9. Zhu K., Gao H., Hu G., Liu M., Wang H. Scalable Synthesis of Hierarchical Hollow  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Microspheres Assembled by Zigzag-Like Nanosheets for High Rate Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 340. P. 263–272.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.074>
  10. Xing L.-L., Huang K.-J., Sheng-Xi Cao S.-X., Pang H. Chestnut Shell-Like  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Hollow Spheres for High-Performance Aqueous Asymmetric Supercapacitors // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 332. P. 253–259.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.084>
  11. Qin W., Liu H., An J., Wen X. Enhanced Li-Ion Battery Performance of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle-Loaded  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanosheet Anode Using Carbon Coated Copper as Current Collector // *J. Power Sources.* 2020. V. 479. P. 229090.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229090>
  12. Kim J.-G., Shi D., Park M.-S., Jeong G., Heo Y.-U., Seo M., Kim Y.-J., Kim J.H., Dou S.X. Controlled Ag-Driven Superior Rate-Capability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anodes for Lithium Rechargeable Batteries // *Nano Res.* 2013. V. 6. P. 365–372.  
<https://doi.org/10.1007/s12274-013-0313-y>
  13. Wang Y., Zhou A., Dai X., Feng L., Li J., Li J. Solid-State Synthesis of Submicron-Sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$  Composites with Rich Grain Boundaries for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2014. V. 266. P. 114–120.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.002>
  14. Yan B.-L., Wang J., Jun D., Song Q.-S., Mu W.-N., Yang T., Mao X.-H., Meng W.-W. Improved Electrochemical Performance for Lithium-Ion Dissolving Synthesis of Nanocomposite with Prominent Specific Surface Area // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 403. P. 139625.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139625>
  15. Zhang E., Zhang H. Hydrothermal Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and Their Applications in Lithium-Ion Batteries // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 7419–7426.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.030>
  16. Kozlova A., Uvarov N., Sharafutdinov M., Gerasimov E., Mateyshina Y. In Situ Study of Solid-State Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 313. P. 123302.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123302>
  17. Kozlova A., Uvarov N., Ulihin A. Transport and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites // *Materials.* 2022. V. 15. P. 6079.  
<https://doi.org/10.3390/ma15176079>
  18. Mukai K., Kato Y., Nakano H. Understanding the Zero-Strain Lithium Insertion Scheme of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ : Structural Changes at Atomic Scale Clarified by Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 2992–2999.  
<https://doi.org/10.1021/jp412196v>

УДК 544.22

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОЛЬФРАМАТА КАЛЬЦИЯ С ВАКАНСИЯМИ КИСЛОРОДА

© 2023 г. Е. В. Соколенко<sup>1, \*</sup>, Е. С. Буянова<sup>2</sup>, З. А. Михайловская<sup>2, 3</sup>, Г. В. Слюсарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>3</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО Российской академии наук, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: sokolenko-ev-svis@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 14.09.2023 г.

Из первых принципов выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры чистого  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$ , содержащего кислородные вакансии. Вычисленные значения сравнивали со значениями, полученными из экспериментальных кривых термостимулированной люминесценции. Влияние вакансий и разупорядочения структуры отражается в появлении дополнительных уровней в запрещенной зоне.

**Ключевые слова:** шеелит, дефекты решетки, DOS, ТСЛ

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090130, **EDN:** GBRLSN

### ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамат кальция ( $\text{CaWO}_4$ ) является известным материалом с привлекательными свойствами люминесценции, который находит новые области использования. Недавно было показано, что  $\text{CaWO}_4$  перспективен для криогенных сцинтилирующих болометров [1–4]. Его люминесценция [3–6] и оптические [7] свойства были детально изучены, установлено влияние примесных и собственных дефектов, в т.ч. вакансий кислорода. Эмиссионный спектр  $\text{CaWO}_4$  хорошо соответствует спектральной чувствительности фотокатодов и кремниевых фотоумножителей, поэтому материал может быть включен в устройства обработки рентгеновских изображений [3].

Для интерпретации природы центров захвата и люминесценции перспективны методы на основе теории функционала плотности (DFT). Первоначальная информация об электронной структуре была выведена из спектров отражения, измеренных в области фундаментального поглощения, которые были проанализированы с использованием результатов расчетов молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбит (МО ЛКАО) [8].  $\text{CaWO}_4$  имеет ширину запрещенной зоны  $E_g = 6.5$  эВ. Валентная зона главным образом состоит из состояний  $O\ 2p$ , смешанных с  $W\ 5d$ -состояниями, тогда как зона проводимости — из  $W$

$5d$ -состояния. Однако расчетные данные зависят от применяемого метода [1, 7–12]. Эффективность вычислений должна определяться в этом случае сравнением с экспериментальными данными [1, 13, 14].

Расчет дает диапазон  $E_g$  от значения 3.5 эВ, полученного методом DFT с использованием пакета CASTEP, до 6.5 эВ (ЛКАО) CRYSTAL06 [8]. В экспериментах получены значения  $E_g$  от 3.87 эВ (по спектрам поглощения) [15] до 7.0 эВ (возбуждение термостимулированной люминесценции (ТСЛ)) [16].

Чаще используют значение  $E_g = 5.2 \pm 0.3$  эВ [14, 17], которое хорошо совпадает в экспериментах и расчетах, поэтому его можно использовать для исследования эффектов в процессе изменения концентрации дефектов. Авторы [9] приходят к заключению, что центры, связанные с кислородными вакансиями, производят донорные энергетические уровни в запрещенной зоне.

Целью работы было установление природы центров захвата электронов, а также роли дефектов структуры в формировании этих центров.

Основными дефектами в  $\text{CaWO}_4$  [10] являются кислородные вакансии  $V_O^{2+}$ , для изучения эффекта их влияния выполнялись вычисления из первых принципов с пакетом программного обеспечения CRYSTAL17 [18].

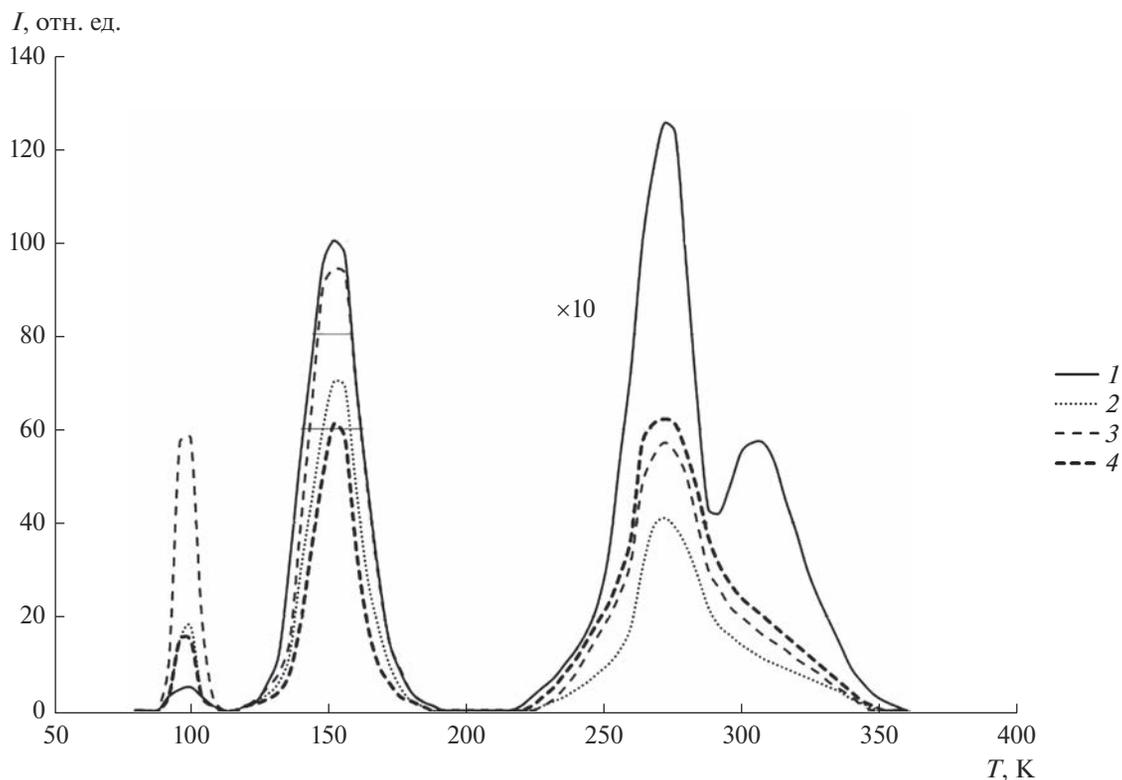


Рис. 1. Кривые ТСЛ  $\text{CaWO}_4$  после отжига в атмосфере с различным парциальным давлением кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ): 1 –  $10^{-10}$ , 2 –  $10^{-8}$ , 3 –  $10^{-5}$ , 4 –  $2.1 \times 10^4$  Па.

В данной работе для изучения эффекта влияния  $V_{\text{O}}$  в структуре  $\text{CaWO}_4$  выполнялись вычисления из первых принципов с использованием пакета программного обеспечения QUANTUM ESPRESSO PWscf (плоская волна с самосогласованным полем). Были построены две модели на основе суперячейки  $2 \times 2 \times 2$ : чистого  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$ , содержащего кислородные вакансии  $V_{\text{O}}$ , аналогично [19]. Структурная оптимизация выполнялась с помощью алгоритма Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [20], с использованием подходов в рамках DFT [19].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вакансии кислорода создавали в процессе отжига в широком интервале парциальных давлений кислорода с выдержкой при заданном давлении и последующей закалке. Давление кислорода регулировали и контролировали с использованием твердотельного насоса и датчика на основе циркониевой керамики с ионной проводимостью по кислороду. Подтверждением образования вакансий является образование центров “зеленой” люминесценции [21] и металлических кластеров при длительном отжиге при парциальных давлениях ниже  $10^{-15}$  Па.

Диапазон температур измерений ТСЛ составлял 78–650 К. Испускаемая при термостимулированном высвечивании светосумма измерялась относительно эталонного люминофора Р-420-1 стандартной техникой [22].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых ТСЛ (рис. 1) наблюдаются основные пики при 100 и 152 К, после отжигов с понижением давления кислорода появляются пики при температурах 272 и 304 К.

Бездефектные структуры  $\text{CaWO}_4$  показали потолок валентной зоны (ВЗ) около 7 эВ, дно зоны проводимости (ЗП) – 11.7 эВ (расчетное значение  $E_F = 7.348$  эВ), при этом электронные структуры идентичны для всех атомов (рис. 2). Образование  $V_{\text{O}}^{2+}$  создает дополнительные уровни в зоне запрещенных энергетических состояний [23, 24]. Образуется глубокий уровень (2.65 эВ) за счет вклада  $dW$  и  $pO$  и мелкие вблизи ВЗ и ЗП (рис. 3 и 4).

Структура  $\text{CaWO}_4$ , включающая  $V_{\text{O}}^{2+}$ , показывает образование дополнительных уровней около дна ЗП и потолка ВЗ: потолок ВЗ около 7.26 эВ, дно ЗП – 11.52 эВ (рис. 3) ( $E_F = 9.915$  эВ). Наблюдается

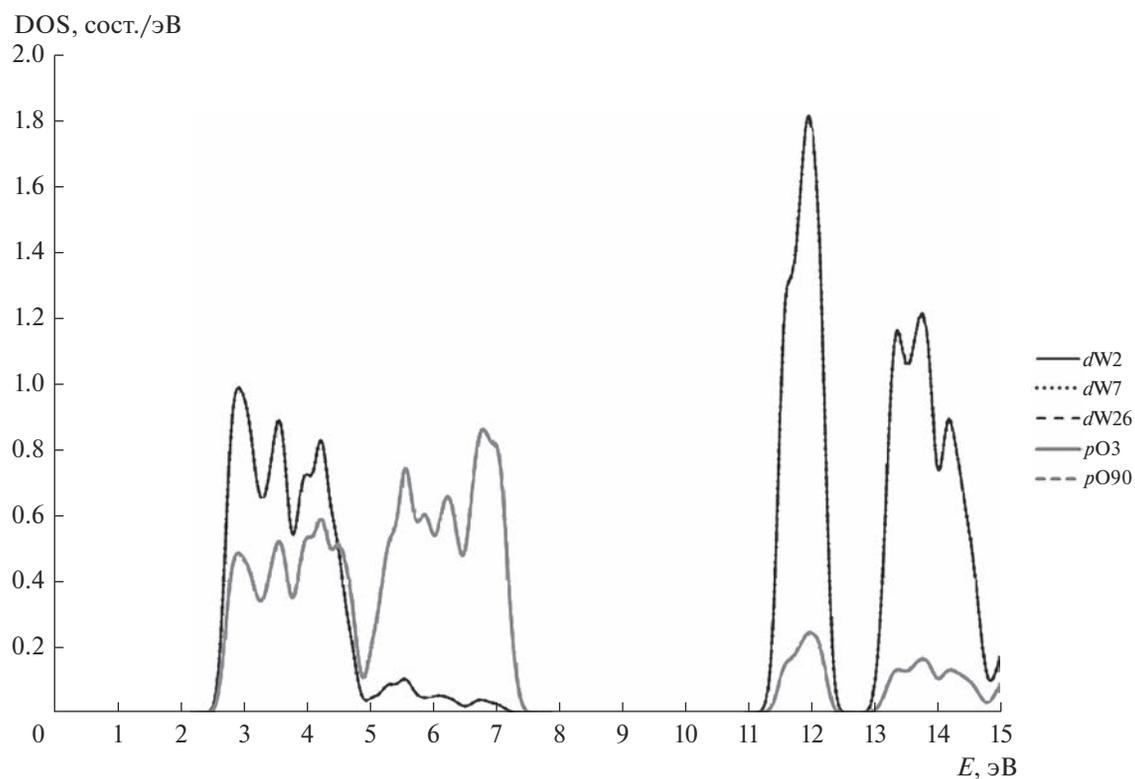


Рис. 2. Полная плотность состояний (DOS) бездефектной структуры  $\text{CaWO}_4$ ,  $E_F = 7.348$  эВ.

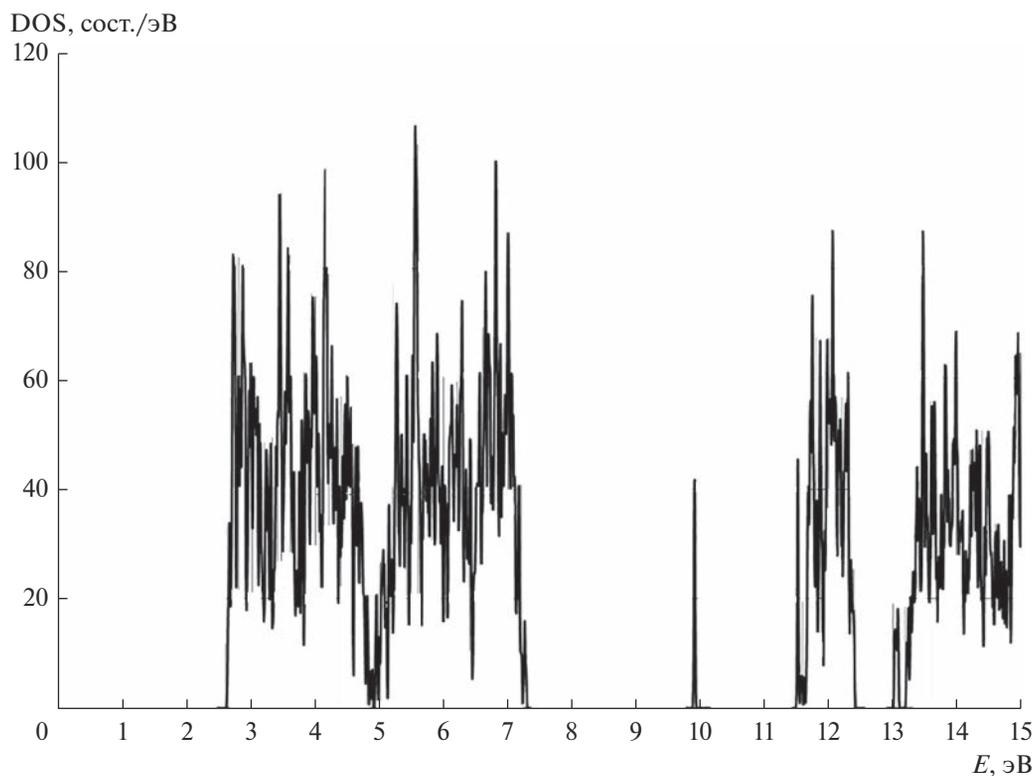
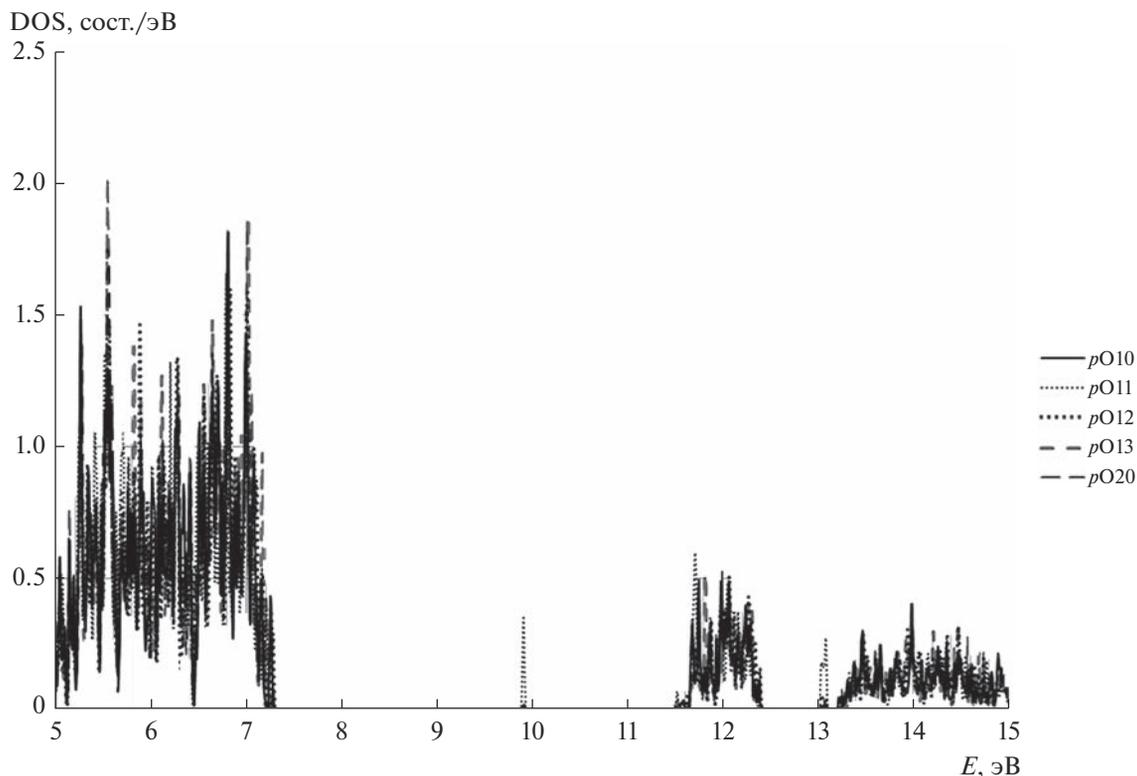


Рис. 3. Полная плотность состояний (DOS)  $\text{CaWO}_4 + V_O$ ,  $E_F = 9.915$  эВ.



**Рис. 4.** Парциальная плотность состояний кислорода ( $pDOS$ )  $CaWO_4 + V_O$  (приведены для различных позиций вблизи вакансий кислорода (O10–O12 входят в дефектный тетраэдр  $WO_3$ )).

различная электронная структура для атомов суперячейки вследствие их неидентичности. Наибольший вклад в образование дополнительных уровней вносят атомы вольфрама дефектного тетраэдра вблизи вакансий. Близкие результаты получены в работе [6], однако пик плотности состояния в запрещенной зоне (ЗЗ) на уровне приблизительно 2.3 эВ возникает только за счет вклада O 2*p*. В данной работе электронная структура и спектры поглощения для идеального  $CaWO_4$  и  $CaWO_4$ , содержащего кислородные вакансии  $V_O^{2+}$ , были вычислены с помощью теории функционала плотности кодом CASTEP с оптимизируемой структурой решетки.

Сужение ЗЗ смещает спектры возбуждения и люминесценции, возникает “зеленая” полоса [21]. Спектры возбуждения и люминесценции внутренних “синих” центров – соответственно 5.2 и 2.88 эВ, внешней “зеленой” люминесценции – 4.6 и 2.3 эВ [13]. Эти центры одной природы, что подтверждено при изучении температурной зависимости спектров возбуждения и люминесценции [25]: первые связаны с регулярными тетраэдрами  $WO_4$ , вторые – вблизи с тетраэдрами  $WO_4$  вакансий кислорода. Повышение температуры

приводит к высокоэнергетическому сдвигу и расширению полос излучения [25] вследствие перекрытия края возбуждения внутренней эмиссии с соседней полосой поглощения дефектных центров. Это подавляет их возбуждение и приводит к спектральному перераспределению излучаемого света в пользу “синей” эмиссии. Можно предположить, что эти центры идентичны, т.е. это нормальный и искаженный тетраэдр рядом с вакансией кислорода. Следовательно, полосы излучения на уровне 2.2–2.4 эВ являются результатом рекомбинации электронно-дырочных (e–h) пар около кислородных вакансий [13].

Электронно-дырочные ловушки образуют центры захвата, ответственные за пики ТСЛ. Пики ТСЛ при 100 и 152 К, вероятно, связаны с примесными дефектами [22], пик 304 К обусловлен  $V_O^{2+}$ , глубина ловушки примерно соответствует глубине уровней (рис. 3–5). Основной вклад в образование этих уровней вносят окрестности дефекта. Аналогичные результаты получены в работе [23], где приведены спектры ТСЛ идеального кристалла  $CaWO_4$  с двумя основными пиками – при 160 и 240 К, природа пика 302 К в спектрах неупорядоченных кристаллов не выяснена.

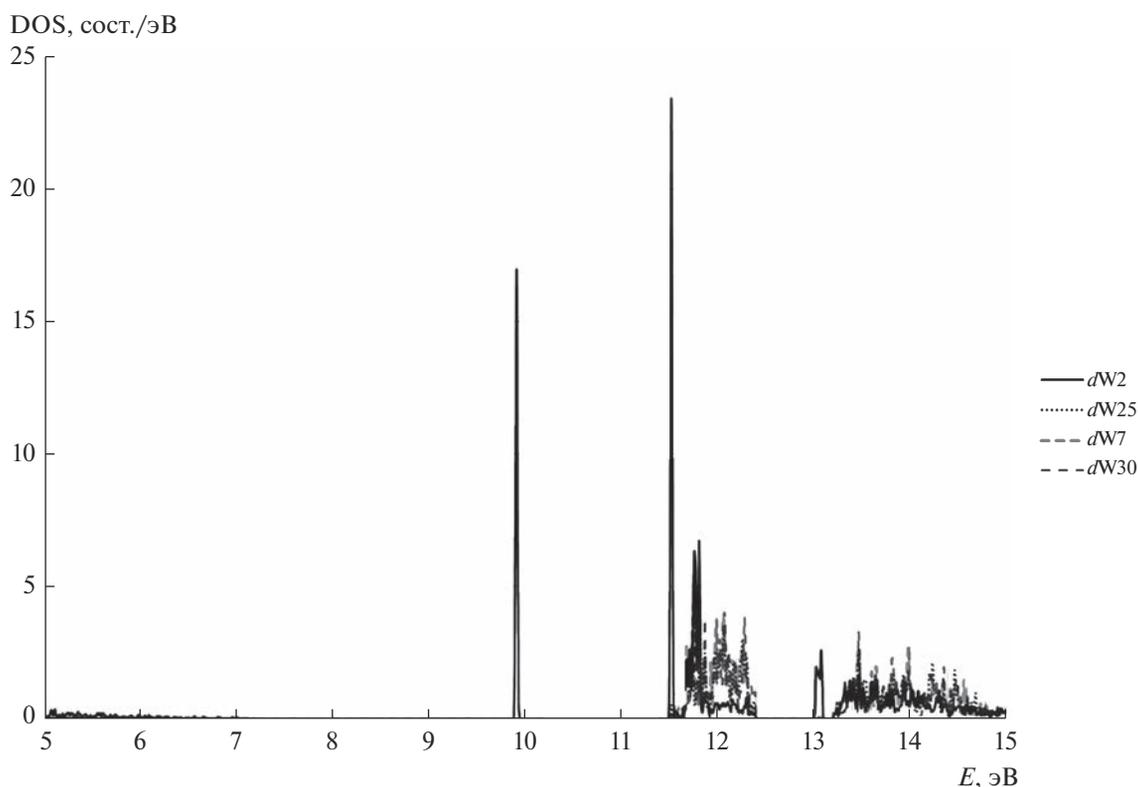


Рис. 5. Парциальная плотность состояний вольфрама ( $pDOS$ )  $CaWO_4 + V_O$  (приведены для различных позиций вблизи вакансий кислорода (W2 входит в дефектный тетраэдр  $WO_3$ )).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ТСЛ вольфрамовых со структурой шеелита изучена как функция их состава по кислороду. Нейтральный сложный дефект  $Na_{Ca}-V_O$ , как предполагается, ответственен за пик при 100 К. Пики при 164 и 290 К предварительно приписывались комплексу  $Na_{Ca}-V'_O-WO_4$  [22]. Пик при 304 К связан с  $V_O^{2+}$ .

Значение  $E_g = 4.7$  эВ для бездефектного вольфрамата меньше расчетного  $E_g = 6.5$  эВ [8], но ближе к экспериментальному 5.2 эВ [14]. Расчет ширины ЗЗ с привлечением зонных методов занижает значения  $E_g$  по сравнению с методами Хартри–Фока. Вычисления позволили получить информацию о происхождении и положении электронных состояний в энергетических зонах  $CaWO_4$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, аттестация и экспериментальное определение функциональных характеристик материалов было выполнено при поддержке гранта РФФ 20-73-10048.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникаль-

ный идентификатор проекта RF—2296.61321X0043 (соглашение № 075-15-2021-672) и Центра коллективного пользования “Геоаналитик” Института Геологии и геохимии УрО РАН (дооснащение и развитие при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-680)).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spassky D., Mikhailin V., Nazarov M., Ahmad-Fauzi M.N., Zhanov A. Luminescence and Energy Transfer Mechanisms in  $CaWO_4$  Single Crystals // *J. Lumin.* 2012. V. 132. P. 2753–2762. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.05.028>
2. Ninkovic J., Angloher G., Bucci C., Cozzini C., Frank T., Hauff D., Kraus H., Majorovits B., Mikhailik V., Petricca F., Pröbst F., Ramachers Y., Rau W., Seidel W., Uchaikin S.  $CaWO_4$  Crystals as Scintillators for Cryogenic Dark Matter Search // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A.* 2005. V. 537. P. 339–343. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.08.039>
3. Michail C., Valais I., Fountos G., Bakas A., Fountzoula C., Kalyvas N., Karabotsos A., Sianoudis I., Kandarakis I. Luminescence Efficiency of Calcium Tungstate ( $CaWO_4$ ) under X-ray Radiation: Comparison with  $Gd_2O_3:S:Tb$  // *Meas.* 2018. V. 120. P. 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.02.027>
4. Mikhailik V.B., Kraus H., Miller G., Mykhaylyk M.S., Wahl D. Luminescence of  $CaWO_4$ ,  $CaMoO_4$ , and

- ZnWO<sub>4</sub> Scintillating Crystals under Different Excitations // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 083523-1–083535-8.  
<https://doi.org/10.1063/1.1872198>
5. *Mork V., Namozov B., Yaroshevich N.* Complex Oxides: Electron Excitations and their Relaxation // *Radiat. Meas.* 1995. V. 24. № 4. P. 371–374.
  6. *Li Y., Sun L., Wang Z., Wang S., Liu X., Wang Y.* Investigation of Oxygen Vacancy and Photoluminescence in Calcium Tungstate Nanophosphors with Different Particle Sizes // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 50. P. 36–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.022>
  7. *Du P., Wu S., Yu J.S.* Synthesis, Electronic Structure and Luminescence Properties of Color-Controllable Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>-Codoped CaWO<sub>4</sub> Phosphors // *J. Lumin.* 2016. V. 173. P. 192–198.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.014>
  8. *Evarestov R.A., Kalinko A., Kuzmin A., Losev M., Purans J.* First-Principles LCAO Calculations on 5d Transition Metal Oxides: Electronic and Phonon Properties // *Integr. Ferroelectr.* 2009. V. 108. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1080/10584580903323990>
  9. *Shao Z., Zhang Q., Liu T., Chen J.* First-Principles Study on the Electronic Structure of CaWO<sub>4</sub> Crystals Containing the F-Type Centers // *Solid State Commun.* 2008. V. 146. P. 258–260.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.014>
  10. *Shao Z., Zhang Q., Liu T., Chen J.* Computer Study of Intrinsic Defects in CaWO<sub>4</sub> // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2008. V. 266. P. 797–801.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.01.018>
  11. *Shao Z., Zhang Q., Liu T.* First-principles Study on Electronic Structure and Absorption Spectra for the CaWO<sub>4</sub> Crystal with Oxygen Vacancy // *Comput. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1018–1021.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.02.013>
  12. *Afanasiev P.* Non-Aqueous Metathesis as a General Approach to Prepare Nanodispersed Materials: Case Study of Scheelites // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 229. P. 112–123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.05.006>
  13. *Carvalho I.P., Lima A.F., Lalic M.V.* Theoretical Study of Electronic and Optical Properties of the Scheelite MWO<sub>4</sub> (M = Ca, Sr or Ba) Compounds by Applying the Modified Becke-Johnson Exchange-correlation Potential // *Opt. Mater.* 2019. V. 92. P. 187–194.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.026>
  14. *Orhan E., Anicete-Santos M., Maurera M.A.M.A., Pontes F.M., Souza A.G., Andrés J., Beltrán A., Varela J.A., Pizani P.S., Taft C.A., Longo E.* Towards an Insight on the Photoluminescence of Disordered CaWO<sub>4</sub> from a Joint Experimental and Theoretical Analysis // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 1284–1291.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.038>
  15. *Treadway M.J., Powell R.C.* Luminescence of Calcium Tungstate Crystals // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 4003–4011.  
<https://doi.org/10.1063/1.1681693>
  16. *Murk V., Nikl M., Mihokova E., Nitsch K.* A Study of Electron Excitations in CaWO<sub>4</sub> and PbWO<sub>4</sub> Single Crystals // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 249–256.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/1/026>
  17. *Mikhailik V.B., Kraus H., Wahl D., Itoh M., Koike M., Bailiff I.K.* One- and Two-Photon Excited Luminescence and Band-Gap Assignment in CaWO<sub>4</sub> // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 205110.
  18. *Gouveia A.F., Assis M., Ribeiro L.K., Lima A.E.B., de Oliveira Gomes E., Souza D., Galvao Y.G., Rosa I.L.V., da Luz Jr. G.E., Guillamon E., Longo E., Andres J., San-Miguel M.A.* Photoluminescence Emissions of Ca<sub>1-x</sub>WO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup>: Bridging between Experiment and DFT Calculations // *J. Rare Earths.* 2022. V. 40. P. 1527–1534.  
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.08.023>
  19. *Giannozzi P. et al.* QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Opensource Software Project for Quantum Simulations of Materials // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 395502.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
  20. *Fletcher R.* Practical Methods of Optimization. N. Y.: Wiley, 1987.
  21. *Синельников Б.М., Соколенко Е.В., Зевков В.Ю.* Природа центров “зеленой” люминесценции в шеелите // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32. № 9. С. 1139–1141.
  22. *Соколенко Е.В., Жуковский В.М., Буянова Е.С., Краснобаев Я.А.* Люминесцентные свойства разупорядоченных кислородом вольфраматов со структурой шеелита: II. Термолюминесценция // *Неорган. материалы.* 1998. Т. 34. № 5. С. 616–618.
  23. *Blistanov A.A., Zakutailov K.V., Ivanov M.A., Kyvat E.V., Klassen A.V., Kochurikhin V.V., Yakimova I.O.* Defects in Calcium Tungstate Crystals // *Cryst. Rep.* 2006. V. 51. № 4. P. 661–663.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774506040201>
  24. *Murk V., Nikl M., Mihokova E., Nitsch K.* A Study of Electron Excitations in CaWO<sub>4</sub> and PbWO<sub>4</sub> Single Crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 249–256.
  25. *Christofilos D., Ves S., Kourouklis G.* Pressure Induced Phase Transitions in Alkaline Earth Tungstates A // *Phys. Status Solidi B.* 1996. V. 198. P. 539–544.

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\beta$ -СИАЛОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NaF КАК СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ

© 2023 г. Н. С. Ахмадуллина<sup>1</sup>, \*, В. П. Сиротинкин<sup>1</sup>, К. А. Ким<sup>1</sup>, А. С. Лысенков<sup>1</sup>, М. Г. Фролова<sup>1</sup>, С. В. Федоров<sup>1</sup>, Н. А. Овсянников<sup>1</sup>, С. Н. Ивичева<sup>1</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: nakhmadullina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 02.07.2023 г.

Принята к публикации 03.07.2023 г.

Изучено влияние фторида натрия как спекающей добавки для  $\beta$ -сиалонов на фазовый состав и физико-механические свойства  $\text{Si}_3\text{AlON}_7$  и  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ . Показано, что двухстадийный высокотемпературный обжиг  $\beta$ -сиалонов в атмосфере азота с добавлением NaF не приводит к значимым изменениям в фазовом составе образцов. Плотность и микротвердость полученных с добавлением 0.5 и 5.0 мас. % NaF образцов оказываются ниже, чем для образцов без спекающих добавок, однако прочность на изгиб демонстрирует рост на величину до +14.3% для  $\text{Si}_3\text{AlON}_7$  при содержании NaF 0.5 мас. % и до +4.9% для  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  при содержании NaF 5.0 мас. %.

**Ключевые слова:** сиалон, фторид натрия, спекающая добавка, плотность, микротвердость, прочность на изгиб

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090014, **EDN:** XOQQKB

### ВВЕДЕНИЕ

Нитридные керамические материалы обладают высокой термической, химической и механической стабильностью, что определяет их применение в машиностроении, авиакосмической, химической и медицинской промышленности [1–5]. Оксонитриды кремния-алюминия ( $\text{SiAlON}$  – сиалоны) используются для изготовления деталей автомобильных двигателей, сильно нагруженных подшипников, лопаток газовых турбин и т. п. благодаря также и легкой компактируемости, спекаемости и простоте в обработке [1, 6–8]. В то же время, синтез сиалонов с заданным составом и свойствами является непростой задачей. Сиалоны представляют собой твердые растворы, образующиеся в результате замещения в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  кремния и азота алюминием и кислородом в широком диапазоне концентраций [8]. Всего на сегодняшний день известно 6 типов сиалонов, включая  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $O'$ -,  $X$ -,  $R$ - и  $H$ - $\text{SiAlON}$ .  $\alpha$ - $\text{SiAlON}$  являются производными  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , они могут быть описаны общей формулой  $\text{M}_{m/z}\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ , где  $\text{M}$  – металл с валентностью  $z$  [9, 10].  $\alpha$ - $\text{SiAlON}$  сложны в получении, поскольку исходная структура  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  неустойчива в типичных условиях синтеза и может быть стабилизирована только в присут-

ствии ионов  $\text{M}$ .  $O'$ - $\text{SiAlON}$  изоструктурны оксонитриду кремния  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , структура которого состоит из слоев, сформированных кольцами  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и объединенных связями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . В  $O'$ - $\text{SiAlON}$   $\text{Al}$  и  $\text{O}$  замещают часть атомов  $\text{Si}$  и  $\text{N}$ , поэтому общая формула имеет вид  $\text{Si}_{2-z}\text{Al}_z\text{N}_{2-z}\text{O}_{1+z}$  с  $z < 0.4$  [11].  $X$ - $\text{SiAlON}$  это соединение состава  $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$  с узкой областью гомогенности [12, 13].  $X$ - $\text{SiAlON}$  имеет триклинную структуру, ячейка которой содержит (в идеальном случае) шесть фрагментов  $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ . Кристаллическая структура в целом состоит из чередующихся цепей октаэдров и тетраэдров, связанных в слои. Слои в свою очередь упакованы параллельно друг другу и связаны сетью тетраэдров, некоторые элементы которой напоминают элементы ячеек  $\text{Si}_6\text{N}_8$  в структуре  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .  $R$ - и  $H$ - $\text{SiAlON}$  представляют собой твердые растворы состава  $z\text{AlN}\cdot\text{SiO}_2$ . Растворы являются упорядоченными политапами со слоистой структурой, описываемыми символами Рамсделла  $8H$  ( $z = 3$ ),  $15R$  ( $z = 4$ ),  $12H$  ( $z = 5$ ),  $21R$  ( $z = 6$ ),  $27R$  ( $z = 8$ ) и  $2H^{\delta}$  [6, 14–16].

$\beta$ - $\text{SiAlON}$  являются производными  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с общей формулой  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ,  $z = 0-4.2$  [9, 17–19].  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  является наиболее стабильной формой нитрида кремния, поэтому  $\beta$ - $\text{SiAlON}$  могут быть полу-

чены высокотемпературным синтезом без ионов дополнительных металлов. Однако, как и в случае других сиалонов, сложность состоит в довольно низкой скорости диффузии, которая становится заметной только при температурах выше 1700°C, при которых уже может наблюдаться частичное разложение Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Поэтому в настоящее время активно ведется разработка подходов с использованием спекающих добавок, которые облегчают образование жидкой фазы и позволяют снизить температуру спекания под давлением или же без него [20]. Уплотнение и спекание Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiAlON различных типов может быть достигнуто за счет использования оксидных добавок, таких как Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, а также фторидов – в первую очередь MgF<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub> [21, 22], в то время как фториды щелочных металлов – NaF, LiF – чаще используются для синтеза α-SiAlON [23, 24]. Ранее нами были исследованы условия синтеза сиалонов с использованием в качестве исходных компонентов различных комбинаций соответствующих нитридов и оксидов кремния и алюминия, а также не содержащих нитридов исходных смешанных ксерогелей кремния-алюминия [25–36].

Еще одной актуальной проблемой, которая может быть решена путем использования оксидных и фторидных добавок, является получение прозрачной керамики на основе сиалонов. Для большинства прозрачных керамических материалов характерна кубическая структура, их прозрачность не зависит от толщины слоя. Сиалоны же имеют гексагональную структуру, обуславливающую двойное лучепреломление, и их оптические свойства заметно хуже, чем у керамики с кубической структурой. Однако оптические свойства можно существенно улучшить, добившись подходящего размера и структуры зерен, как было показано, например, для поликристаллического оксида алюминия [37]. Как показали проведенные исследования, фториды щелочных и щелочноземельных металлов могут быть эффективны в такого рода применениях [38].

Цель настоящей работы – исследование влияния фторида натрия NaF как спекающей добавки для β-SiAlON на состав и структуру Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> и Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные вещества и материалы.** В качестве исходных веществ использовали порошки SiAlON производства ООО “Плазмотерм”. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), порошки представляют собой β-SiAlON Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> (S1) и Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (S2) с небольшой (не более 3 об. %) примесью X-SiAlON Si<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N. Использовался фторид натрия NaF квалификации “х. ч.”. Ацетон

квалификации “х. ч.” использовался без дополнительной очистки.

**Обжиг сиалонов с добавлением NaF.** Смеси порошков сиалона и фторида натрия в заданных соотношениях перед обжигом предварительно гомогенизировали посредством интенсивного перетирания в агатовой ступке с ацетоном с последующей сушкой на воздухе при температуре 120°C в течение 30 мин. Гомогенизированную смесь прессовали и обжигали в токе азота под давлением 1 атм. Температуру поднимали со скоростью ~350°C/ч и выдерживали образец при 1450°C в течение 1 ч, после чего нагревали со скоростью около 70°C/ч до 1650°C и выдерживали в течение 2 ч, затем давали остыть естественным путем.

**Электронная микроскопия.** Изображения РЭМ были получены с помощью растровых электронных микроскопов (РЭМ) Carl Zeiss Sigma VP и Carl Zeiss LEO 430i, оснащенных приставками рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

**Рентгенофазовый анализ.** Фазовый состав исходных порошков и полученных керамических образцов устанавливали методом РФА на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным счетчиком D/teX в CuK<sub>α</sub>-злучении при 40 кВ и 30 мА.

**Определение плотности.** Плотность образцов определялась классическим гидростатическим взвешиванием. Образцы взвешивали в сухом состоянии ( $m_{dry}$ ), после чего подвергали кипячению в дистиллированной воде в течение 40 мин и взвешивали в воде ( $m_w$ ) и далее на воздухе ( $m_{wet}$ ). Плотность рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{m_{dry}}{m_{wet} - m_w}.$$

**Микротвердость по Виккерсу** измеряли на приборе Micro-Hardness Tester 401/402 MVD при нагрузке 981 мН с выдержкой 10 с.

**Прочность на изгиб** определялась при трехточечном изгибе при помощи разрывной машины Instron 5581.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика исходных порошков SiAlON.** Характеристика порошков методами РФА и РЭМ в сочетании с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией была выполнена ранее [27]. Образцы S1 и S2 состоят из однородных частиц размером менее 2 мкм, представляющих собой агрегаты частиц меньшего размера. Составляющие элементы (Si, Al, O и N) равномерно распределены в объеме образцов, их содержание отвечает предполагаемым составам с учетом точности определения, а также избыточного содержания кислорода в поверхностном слое.

**Таблица 1.** Фазовый состав образцов  $\beta$ -сиалонов после высокотемпературного обжига

Образец	Основная фаза	Минорная фаза
S1blank	$\text{Si}_5\text{AlON}_7$	$\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$
S1:0.5NaF	$\text{Si}_5\text{AlON}_7$	$\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_8\text{N}_9$
S1:5.0NaF	$\text{Si}_5\text{AlON}_7$	—
S2blank	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$	$\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$
S2:0.5NaF	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$	$\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_8\text{N}_9$
S2:5.0NaF	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$	—

**Синтез и характеристика  $\beta$ -SiAlON:NaF.** Синтез  $\beta$ -SiAlON:NaF осуществляли путем высокотемпературного обжига смесей соответствующих  $\beta$ -SiAlON с фторидом натрия. Были приготовлены образцы  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  и  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  с содержанием фторида натрия 0.5 и 5.0 мас. % (образцы S1:xNaF и S2:xNaF), а также проведены обжиги обоих видов сиалонов без добавления NaF (образцы S1blank и S2blank).

Полученные образцы, согласно данным РФА, являются фактически однофазными (табл. 1, рис. 1), фазовый состав образцов после обжига соответствует исходным образцам независимо от содержания NaF. Вместо фазы X-SiAlON состава  $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$ , содержащейся в исходных материалах, в образцах после обжига идентифицируется фаза того же структурного типа, однако несколько иного состава, который может быть описан как  $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ . Наибольшее ее содержание наблюдается в образцах, обожженных без добавления фторида натрия. Кроме того, в образцах S1:0.5NaF и S2:0.5NaF обнаруживается фаза  $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_8\text{N}_9$ , хотя и в незначительных количествах, в то время как образцы S1:5.0NaF и S2:5.0NaF представляют собой чистые  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  и  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  соответственно.

Следует упомянуть, что использовавшийся ранее подход к модификации  $\beta$ -SiAlON спекающей добавкой NaF с содержанием 0.5 и 2.0 мас. %, предусматривающий двухстадийный обжиг при  $900^\circ\text{C}$  на воздухе и затем при  $1650^\circ\text{C}$  в атмосфере азота, приводил к существенным изменениям в фазовом составе образцов [27]. Предложенный в данной работе

метод позволяет достичь той же степени уплотнения образцов при сохранении их однофазного состояния.

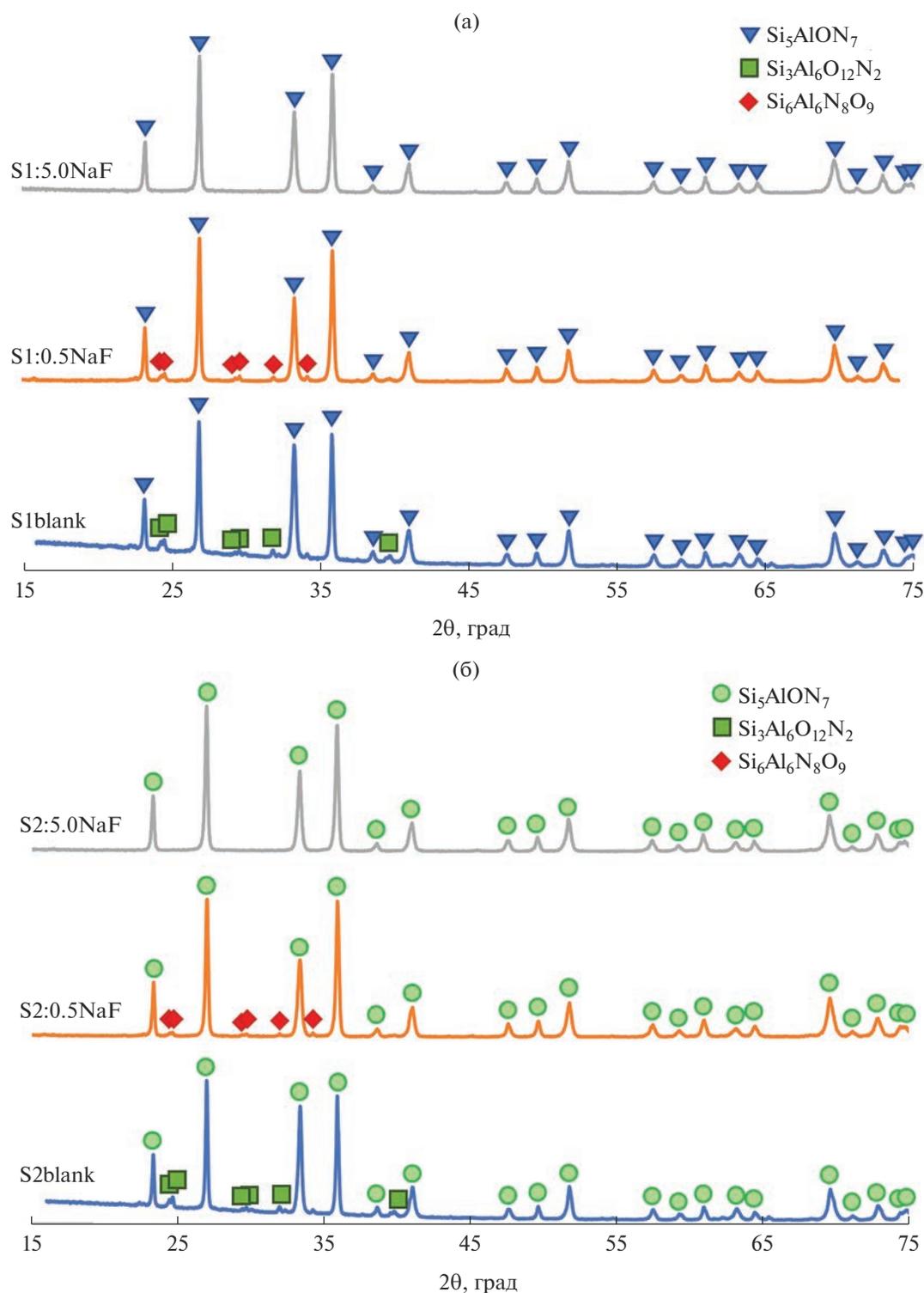
РЭМ-изображения образцов после обжига показывают консолидацию отдельных кристаллитов в компактный материал (рис. 2), однако процесс проходит не до конца, поскольку отдельные кристаллиты все еще могут быть идентифицированы на изображениях, а кроме того, наблюдается значительное количество пор. На микроуровне поверхность сохраняет свою шероховатость, но при этом является однородной (рис. 2а и 2г).

Выполненный при помощи рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) элементный анализ показывает наличие малых количеств натрия и фтора в составе образцов, поэтому их содержание не может быть правильно оценено. Для всех основных элементов (Si, Al, O, N) наблюдается равномерное распределение по всему объему образцов (рис. 3), а общий элементный состав отвечает ожидаемому с учетом погрешности определения содержания элементов, а также избытка кислорода в поверхностном слое вследствие контакта образца с воздухом (см. табл. 2). Содержание элементов было нормализовано исходя из того, что суммарное содержание Si, Al, O и N составляет 100%. Помимо перечисленных элементов, образцы содержат значительное количество поверхностного углерода, не входящего в общий состав образца.

**Физико-механические характеристики  $\beta$ -SiAlON:NaF.** Достижимая степень компактирования может быть оценена по плотности образцов, определяемой методом гидростатического взвешивания. Теоретические плотности для  $\beta$ -сиалонов составляют 3.160 ( $z = 1$ ), 3.118 ( $z = 2$ ) и 3.077 г/см<sup>3</sup> ( $z = 3$ ) [10]. В табл. 3 приведены значения плотности полученных образцов и их относительные отклонения от теоретических плотностей соответствующих сиалонов. Видно, что в случае  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  отклонение составляет 3.8% в случае обжига без спекающей добавки и возрастает до 4.7 и 5.4% при введении 0.5 и 5.0 мас. % NaF соответственно, т.е. добавка NaF приводит к снижению достигаемой плотности. Учитывая, что данные РЭМ показывают уплотнение материала на микроуровне, можно

**Таблица 2.** Элементный состав образцов  $\beta$ -SiAlON и  $\beta$ -SiAlON:NaF после высокотемпературного обжига по данным РЭДС

Образец	Si, ат. %	Al, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	Si/Al
S1blank	35.1	5.6	9.5	49.8	6.3
S1:0.5NaF	32.2	5.2	12.2	50.4	6.2
S1:5.0%NaF	37.6	6.1	9.9	46.3	6.5
S2blank	31.1	14.1	13.4	41.4	2.2
S2:0.5NaF	33.3	13.1	12.1	41.6	2.5
S2:5.0NaF	30.9	12.8	12.6	43.7	2.4



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов β-сиалонов S1 (а) и S2 (б) после высокотемпературного обжига без добавления NaF и с добавлением 0.5 и 5.0 мас. % NaF.

предположить, что снижение плотности является следствием одновременного образования значительного количества пор, которые также обнаруживаются на РЭМ-изображениях. Любопытно, что ра-

нее при использовании режима с предварительным обжигом на воздухе [27] добавление фторида натрия, напротив, приводило к повышению плот-

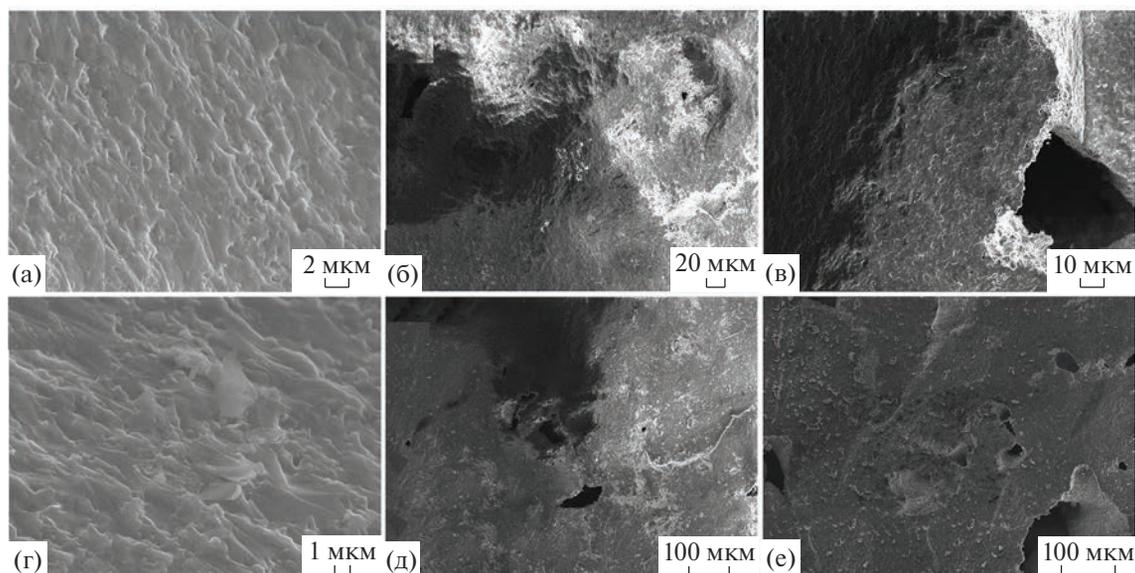


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов S1blank (а), S1:0.5NaF (б), S1:5.0NaF (в), S2blank (г), S2:0.5NaF (д) и S2:5.0NaF (е).

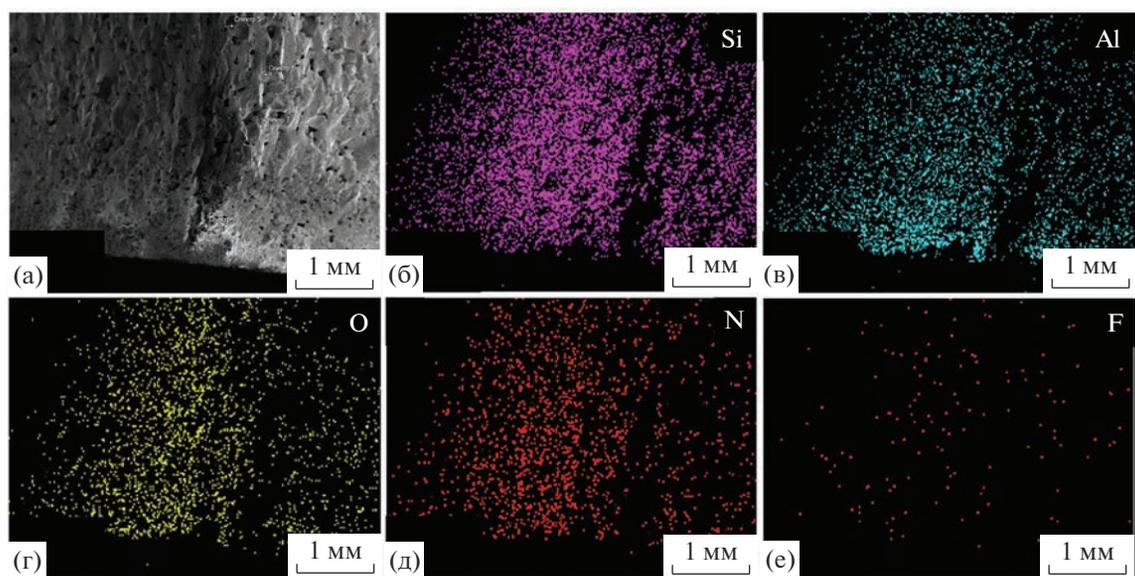


Рис. 3. РЭМ-изображение образца S1:5.0NaF (а) и результаты картирования по элементам при помощи приставки РЭДС (б–е).

ности, однако при этом наблюдалось сильное изменение фазового состава материала.

Для  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  введение фторида натрия как спекающей добавки приводит к повышению плотности получаемых образцов: в присутствии 0.5 мас. % NaF удается достичь плотности на 2.2% ниже теоретической для данной фазы, при том что в отсутствие NaF соответствующий образец (S2blank) демонстрирует плотность на 3.5% ниже. В то же время, повышение содержания NaF в шихте до 5.0 мас. % позволяет повысить плотность в срав-

нении с обжигом без спекающих добавок, однако плотность образца S2:5.0NaF оказывается все же ниже, чем образца S2:0.5NaF.

Интересное поведение демонстрируют твердость и прочность на изгиб образцов, полученных спеканием чистых сиалонов и с добавлением фторида натрия. Так, твердость (здесь и далее речь идет о микротвердости, определяемой по методу Виккерса) снижается при использовании добавки NaF, при этом снижение тем более выражено, чем больше содержание добавки, и этот эффект наблюда-

**Таблица 3.** Плотности образцов  $\beta$ -SiAlON и  $\beta$ -SiAlON:NaF после высокотемпературного обжига

Образец	$\rho_{\text{теор}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$	$\Delta\rho, \%$
S1blank	3.160	3.04	-3.8
S1:0.5NaF	3.160	3.01	-4.7
S1:5.0NaF	3.160	2.99	-5.4
S2blank	3.118	3.01	-3.5
S2:0.5NaF	3.118	3.05	-2.2
S2:5.0NaF	3.118	3.02	-3.1

**Таблица 4.** Микротвердость и прочность на изгиб образцов  $\beta$ -SiAlON и  $\beta$ -SiAlON:NaF после высокотемпературного обжига

Образец	$HV, \text{ГПа}$	$\Delta HV, \%$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$\Delta, \%$
S1blank	$17.8 \pm 0.6$	—	$255.1 \pm 51.7$	—
S1:0.5NaF	$16.0 \pm 1.2$	-10.1	$291.7 \pm 44.8$	+14.3
S1:5.0NaF	$14.8 \pm 1.1$	-16.8	$259.8 \pm 97.2$	+1.8
S2blank	$21.4 \pm 0.9$	—	$306.5 \pm 41.4$	—
S2:0.5NaF	$17.8 \pm 0.8$	-16.8	$267.4 \pm 28.5$	-12.7
S2:5.0NaF	$16.1 \pm 0.9$	-24.8	$321.5 \pm 38.9$	+4.9

ется для обоих  $\beta$ -сиалонов (табл. 4). Прочность на изгиб повышается при добавлении 0.5 мас. % NaF по сравнению с чистым сиалоном  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$ , однако снижается до исходного значения, если содержание фторида достигает 5.0 мас. %. Для  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  прочность на изгиб, напротив, снижается при содержании 0.5 мас. % NaF, а рост до 5.0 мас. % приводит к повышению прочности на изгиб до значения, превышающего таковое для чистого сиалона (табл. 4).

гиб, напротив, повышается на величину до 14.3% для  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  при содержании 0.5 мас. % NaF и до 4.9% для  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  при содержании 5.0 мас. % NaF.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности применения фторида натрия в качестве спекающей добавки для  $\beta$ -сиалонов  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  на примере  $\beta$ -сиалонов  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  ( $z = 1$ ) и  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  ( $z = 2$ ). Показано, что при двухстадийном высокотемпературном обжиге в токе инертного газа (азота)  $\beta$ -сиалонов с добавлением фторида натрия в количестве до 5.0 мас. % не наблюдается значимых изменений в фазовом и общем элементном составе образцов. При этом для  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$  добавление 0.5 мас. % NaF приводит к дополнительному уплотнению образца. Микроскопическое исследование показывает, что в целом уплотнение наблюдается во всех случаях, однако в образцах остается некоторое количество пор. По всей вероятности, вследствие этого добавка NaF отрицательно сказывается на микротвердости сиалонов после спекания, вызывая ее снижение на величину до 16.8% для  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  и до 24.8% для  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ . При этом прочность на из-

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН в области фундаментальных научных исследований № 075-01176-23-00.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Е.А. Образцовой за проведение микроскопических исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and Si-alon // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 13. P. 1325–1342. <https://doi.org/10.1134/S0020168514130032>
2. Ахмадуллина Н.С., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. Эффекты сенсibilизации в нитридных материалах, легированных ионами редкоземельных металлов // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 825–837. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2841-4>
3. Yan D.-S. Enhancing Materials Design Capability through Understanding Multicomponent Phase Relationships // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. № 2. P. 509–515.
4. Kurama S., Hermann M., Mandal H. The Effect of Processing Conditions, amount of Additives and Composition on the Microstructures and Mechanical Properties of  $\alpha$ -SiAlON Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. № 1. P. 109–119.

5. *Thompson D.P.* Cooking up Tougher Ceramics // *Nature*. 2002. V. 417. P. 237.
6. *Jack K.H.* Sialons and Related Nitrogen Ceramics // *J. Mater. Sci.* 1976. V. 11. № 6. P. 1135–1158.
7. *Gauckler L.J., Lukas H.L., Petzow G.* Contribution to the Phase Diagram  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1975. V. 58. № 7–8. P. 346–347.
8. *Hampshire S.* SiAlONs and the Representation of Phase Relationships in Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. V. 2. Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 119–127.
9. *Jack K.H., Wilson W.I.* Ceramics Based on the Si–Al–O–N and Related Systems // *Nat. Phys. Sci.* 1972. V. 238. P. 28–29.
10. *Cao G.Z., Metselaar R.*  $\alpha$ -Sialon Ceramics: a Review // *Chem. Mater.* 1991. V. 3. P. 242–252.
11. *Wang H., Chen J., Liu Y.G., Huang Z.H., Fang M.H.* In-Situ Synthesis of ( $O'+\beta$ )-Sialon/Mullite Composite Materials from Coal Gangue // *Interceram – Int. Ceram. Rev.* 2015. V. 64. P. 112–115.
12. *Anya C.C., Hendry A.* Hardness, Indentation Fracture Toughness and Compositional Formula of X-Phase Sialon // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. P. 527–533.
13. *Thompson D.P., Korgul P.* Sialon X-Phase // *Progr. Nitrogen Ceram.* 1983. V. 321. P. 375–380.
14. *Ekström T., Nygren M.* SiAlON Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. P. 259–276.
15. *Biswas M., Bandyopadhyay S., Sarkar S.* Sintering Behavior & Microstructure of SPS Processed Pure 15R-SiAlON Polytype // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 768. P. 130–135.
16. *Qin H., Li Y., Long M., Nie X., Jiang P., Xue W.* In situ Synthesis Mechanism of 15R-SiAlON Reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Refractories by Fe–Si Liquid Phase Sintering // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 1870–1879.
17. *Jack K.H.* The Fabrication of Dense Nitrogen Ceramics // *Mater. Sci. Res.* 1978. V. 11. P. 561–578.
18. *Oyama Y., Kamigaito O.* Solid Solubility of Some Oxides in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971. V. 10. P. 1637.
19. *Ekström T., Käll P.O., Nygren M., Olsson P.O.* Dense Single-Phase  $\beta$ -Sialon Ceramics by Glass-Encapsulated Hot Isostatic Pressing // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. № 5. P. 1853–1861.
20. *Hampshire S.* Silicon Nitride Ceramics // *Mater. Sci. Forum.* 2009. V. 606. P. 2741.
21. *Sorrell C.C.* Silicon-Nitride and Related Nitrogen Ceramics. 1. Phase-Equilibria and Properties of Reaction Bonded and Hot-Pressed M–Si–O–N systems // *J. Aust. Ceram. Soc.* 1982. V. 18. P. 22–34.
22. *Ziegler G., Heinrich J., Wötting G.* Relationships between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. № 9. P. 3041–3086.
23. *White G.V.* New Synthesis Routes for SiAlON and SiAlON Ceramics // *Key Eng. Mater.* 2002. V. 206–213. P. 51.
24. *Junming X., Qian L., Linhua G.* Effect of LiF on Densification and Mechanical Properties of Dy- $\alpha$ -Sialon Ceramics // *J. Rare Earths.* 2006. V. 24. № 1. Suppl. 1. P. 225–227.
25. *Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Kononov A.A., Kim K.A., Kargin Y.F., Obratsova E.A.* Synthesis and Phases Relationships of  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  in a Wide Range of  $z$  // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 9. P. 13348–13355.
26. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.* Превращения в гелях на основе алкоксидов кремния и алюминия при синтезе сиалонов по данным ИК-спектроскопии // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 12. С. 1695–1706. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2260089X>
27. *Akhmadullina N.S., Sirotkin V.P., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S., Kargin Yu.F.* High-Temperature Interactions of Silicon–Aluminum Oxynitrides (Sialons) with Sodium Fluoride // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 9. P. 140.
28. *Лысенков А.С., Титов Д.Д., Ким К.А., Мельников М.Д., Фролова М.Г., Петракова Н.В., Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Гридин Д.В.* Свойства 21R-сиалоновой керамики с добавкой оксида самария, полученной горячим прессованием // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1092–1098. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080146>
29. *Ивичева С.Н., Климашин А.А., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.* Условия азотирования смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1077–1085. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080092>
30. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Климашин А.А., Каргин Ю.Ф.* Синтез оксонитридоалюмосиликатов (SIALON) золь–гель-методом // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 12. С. 1614–1625. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120053>
31. *Ovsyannikov N.A., Kargin Y.F., Lysenkov A.S., Alad'ev N.A., Ivicheva S.N., Solntsev K.A.* Preparation of Silicon Nitride and Oxonitride by Gas-Phase Pyrolysis of Hexamethyldisilazane // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 2. P. 488–494.
32. *Ivicheva S.N., Klimashin A.A., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S., Kargin Y.F.* Formation of  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  Oxonitride from Mixtures of Xerogels and Silicon and Aluminum Nitrides in the Nitrogen Atmosphere // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 848. № 1. P. 012112.
33. *Ivicheva S.N., Lysenkov A.S., Ovsyannikov N.A., Kargin Yu.F.* Zol–Gel Synthesis of SiAlON Materials Doped by Rare-Earth Elements // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. P. 012084.
34. *Слесарев А.И., Ивичева С.Н., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Солнцев К.А., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Шульгин Б.В.* Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия сиалона  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , активированного европием // *Проблемы спектроскопии и спектрометрии*. Екатеринбург: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2018. Вып. 39. С. 55–63.
35. *Ishenko A.V., Babailova G.F., Yagodin V.V., Ivicheva S.N., Lysenkov A.S., Akhmadullina N.S., Kargin Yu.F., Shulgin B.V.* Luminescent Properties of  $\text{Eu}^{2+}$  in AlON, SiAlON, Ca-SiAlON Oxynitrides // *AIP Conf. Proc.* 2018. P. 020031.
36. *Ягодин В.В., Ищенко А.В., Ивичева С.Н., Лысенков А.С., Овсянников Н.А., Каргин Ю.Ф., Бабайлова Г.Ф.* Импульсная катодолюминесценция сиалонов, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  // *Проблемы спектроскопии и спектрометрии*. Екатеринбург: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2018. Вып. 40. С. 87–92.
37. *Goldstein A., Krell A.* Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 10. P. 3173–3197.
38. *Qian L., Junming X., Wei H.* Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications. N.Y.: Wiley, 2010.

УДК 536.21+546.161+661.833+546.66

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$

© 2023 г. П. А. Попов<sup>1</sup>, А. А. Зенцова<sup>1</sup>, А. А. Круговых<sup>1</sup>, П. П. Федоров<sup>2</sup>, \*<sup>1</sup>Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 25.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К измерена теплопроводность  $k$  серии монокристаллов твердого раствора  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  с  $x = 0–0.5$ . Температурная зависимость теплопроводности всех исследованных образцов характерна для разупорядоченных материалов. При комнатной температуре теплопроводность твердых растворов низка и составляет  $k = 1.1–1.4$  Вт/(м К).

**Ключевые слова:** твердый раствор, фторид натрия-иттрия, неодим, теплопроводность, температурная зависимость, концентрационная зависимость

DOI: 10.31857/S0002337X23090105, EDN: GZHASY

### ВВЕДЕНИЕ

Фазы переменного состава  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  с кубической структурой типа флюорита, образующиеся в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$ , где R – редкоземельные элементы (РЗЭ) [1], являются основой кристаллических материалов, которые представляют интерес для фотоники как матрицы твердотельных лазеров различного диапазона спектра [2–8] и магнитооптики [9]. Кроме того, они обладают заметной фтор-ионной проводимостью [10–12]. Наличие максимумов на кривых плавления этих фаз облегчает выращивание из расплава монокристаллов высокого качества [13, 14]. Положение точки максимума в системе  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  отвечает конгруэнтно плавящемуся составу  $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  ( $60 \pm 1$  мол. %  $\text{YF}_3$ ) [15].

В этих фазах возможны широкие изоморфные замещения катионов [11]. Предложены уравнения, связывающие параметр кубической решетчатой фазы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  с содержанием РЗЭ и ионными радиусами катионов [16].

Фазы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  являются высокотемпературными. При понижении температуры они становятся термодинамически неустойчивыми и уступают место на диаграммах состояния фазам гексагональной структуры (структурный тип гагаринита) с идеализированным составом  $\text{NaRF}_4$ . Кроме того, при понижении температуры в  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  имеют место процессы упорядочения структурных дефектов с образованием

упорядоченных флюоритоподобных фаз различной симметрии и состава. Процессы распада и упорядочения заторможены (их скорость резко уменьшается при переходе от гадолиния к лютетию), и соответствующие монокристаллы, выращенные из расплава, могут использоваться в качестве функциональных и конструкционных материалов.

Соответствующие лазерные материалы имеют аббревиатуру NYF. Использование в некоторых работах обозначения типа  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  [2, 7] восходит к старым работам [17, 18] и не имеет физического смысла.

Как показывают предварительные данные [19, 20], эти материалы характеризуются специфическим поведением теплопроводности, которая монотонно возрастает с повышением температуры. Такое стеклоподобное поведение теплопроводности кристаллов данного семейства объясняется наличием в их структуре характерных многочисленных и разнообразных дефектов [10, 21]. Особая роль в рассеянии фононов в таких кристаллах принадлежит крупным кластерам дефектов типа  $\text{R}_6\text{F}_{36}$  (R – трехвалентные ионы, в данном случае  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ ), неупорядоченно встраиваемых во флюоритовую структуру. Кроме того, в случае твердых растворов  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{R}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  значительное различие конкурирующих ионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{R}^{3+}$  является еще одной из причин рассеяния фононов.

Целью работы является исследование влияния катионного замещения в кристаллах твердого рас-

**Таблица 1.** Теплопроводность твердого раствора  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  с  $x = 0-0.5$  для различных температур

$T$ , К	$k$ , Вт/(м К)							
	0	0.002	0.005	0.01	0.05	0.1	0.25	0.5
50	0.51	0.49	0.49	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49
100	0.76	0.75	0.73	0.72	0.72	0.72	0.71	0.69
150	0.97	0.95	0.92	0.90	0.90	0.90	0.88	0.83
200	1.15	1.11	1.06	1.04	1.03	1.04	1.00	0.94
250	1.30	1.22	1.16	1.14	1.13	1.14	1.10	1.02
300	1.41	1.29	1.24	1.20	1.21	1.22	1.18	1.11

твора  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  на температурную зависимость теплопроводности  $k(T)$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы твердого раствора  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  с  $x = 0.002-0.5$  выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Стокбаргера) в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере [22]. Составы исследованных кристаллов приведены в табл. 1. Составы образцов с  $x = 0, 0.25$  и  $0.50$  соответствуют формульным выражениям  $\text{Na}_{0.38}\text{Y}_{0.62}\text{F}_{2.24}$ ,  $\text{Na}_{0.38}(\text{Y}_{0.75}\text{Nd}_{0.25})_{0.62}\text{F}_{2.24}$  и  $\text{Na}_{0.37}(\text{Y}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.63}\text{F}_{2.26}$ . Для остальных образцов составы не уточнялись.

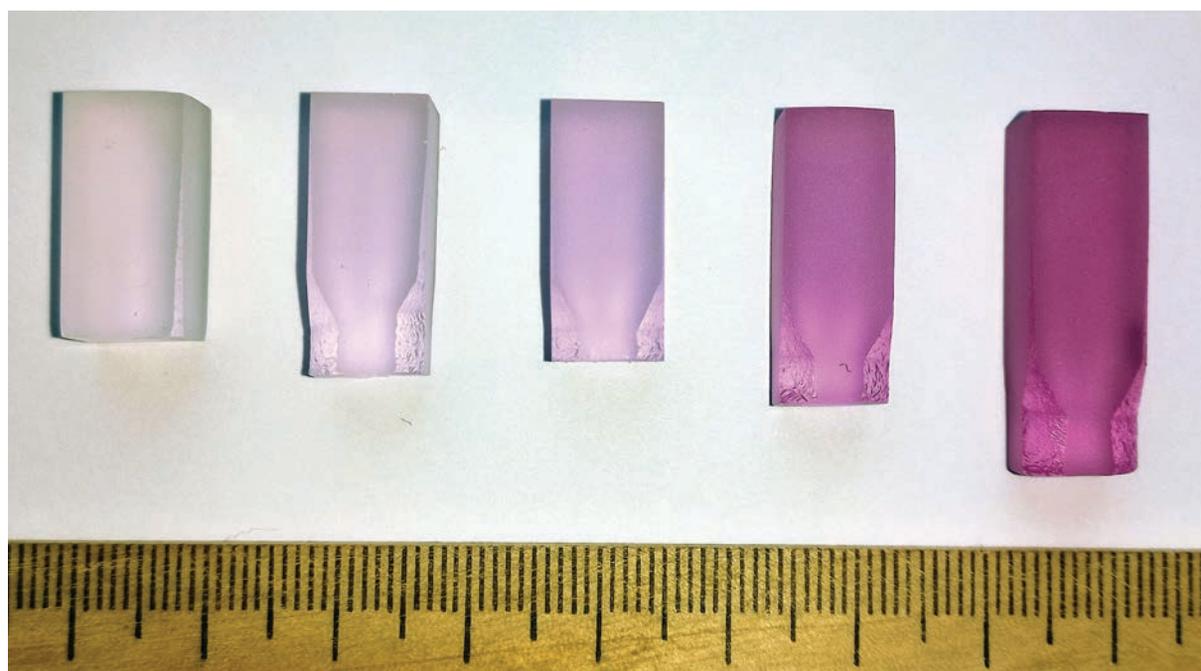
Измерение теплопроводности  $k(T)$  кристаллов проводили в интервале  $T = 50-300$  К стационарным методом продольного теплового потока. Описание

аппаратуры и методики измерений приведено в [23]. Для измерений использовали образцы в виде крупных параллелепипедов (на рис. 1 представлены фотографии пяти из восьми исследованных образцов). Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности находилась в пределах  $\pm 6\%$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены в виде графиков температурной  $k(T)$  и концентрационной  $k(x)$  зависимостей на рис. 2, 3, в табл. 1 приведены численные значения теплопроводности.

В целом исследованные кристаллы характеризуются весьма низкой теплопроводностью. При 50 К теплопроводность всех содержащих Nd образцов составляет  $k_{300} = 0.49 \pm 0.01$  Вт/(м К). При



**Рис. 1.** Фотография образцов твердого раствора  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  с  $x = 0.002, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$  (слева направо).

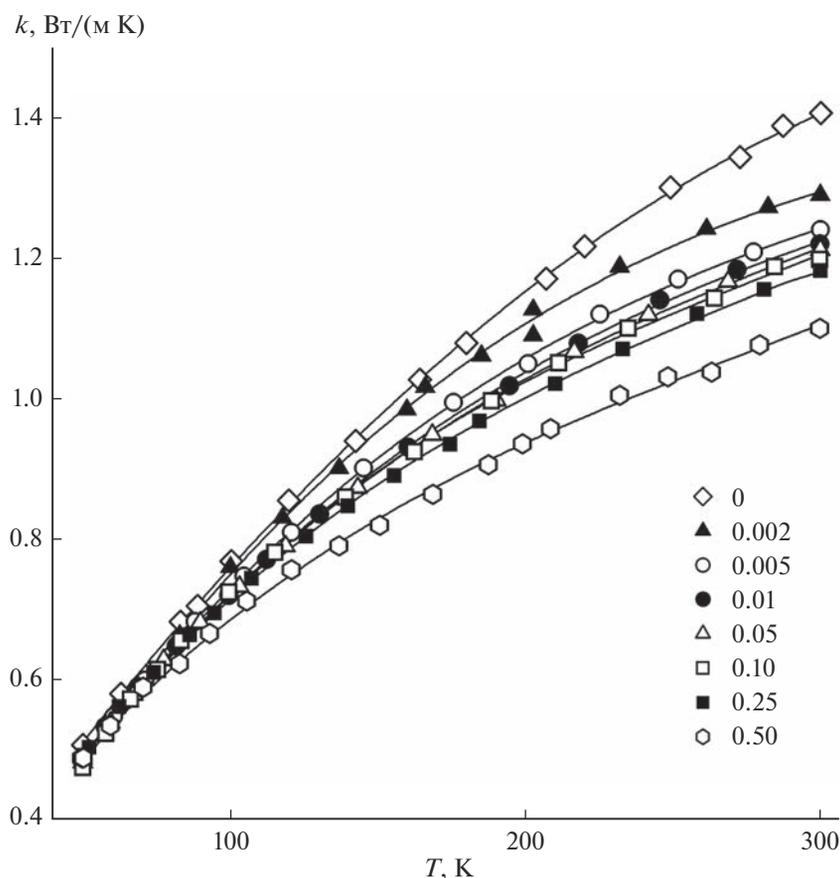


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  с  $x = 0-0.5$ .

300 К измеренные величины  $k$  лежат в диапазоне 1.1–1.4 Вт/(м К). Для сравнения у кристалла флюорита  $k_{300} = 10.3$  Вт/(м К) [24]. Для всех образцов теплопроводность монотонно возрастает с повышением температуры. Такое поведение присуще стеклам и не характерно для кристаллов. Для обычных кристаллов наблюдается возрастание теплопроводности с понижением температуры, которая проходит через максимум при приближении к гелиевым температурам [25].

Температурная зависимость теплопроводности стеклообразного типа реализуется также для разупорядоченных кристаллических материалов, которые характеризуются наличием дальнего порядка, но сильными флуктуациями ближнего. Для таких веществ предложен термин “антистекла” [26, 27], типичными представителями которых являются гетеровалентные твердые растворы  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , где М – щелочноземельные элементы (Са, Sr, Ва), характеризующиеся наличием сложных кластеров дефектов. При образовании таких гетеровалентных твердых растворов с увеличением концентрации легирующей добавки  $x$ , соответственно, дефектности кристаллической решетки и неодно-

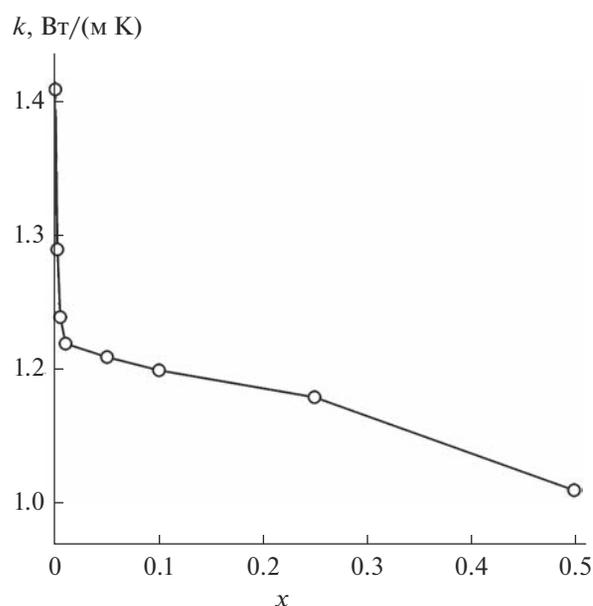


Рис. 3. Концентрационная зависимость теплопроводности твердого раствора  $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$  при  $T = 300$  К.

родности фононного спектра наблюдаются ухудшение теплопроводности, сглаживание низкотемпературного максимума теплопроводности, при этом начиная с определенной концентрации  $\text{RF}_3$  появляется монотонная стеклоподобная зависимость теплопроводности от температуры [28]. Детально этот процесс исследован для флюоритового твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  [29].

Низкая абсолютная величина теплопроводности кристаллов данного твердого раствора и стеклоподобный характер ее температурной зависимости соответствуют значительной разупорядоченности их структуры и свидетельствуют об интенсивном фонон-дефектном рассеянии. Как показывают структурные исследования [10, 21], в фазах  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  РЗЭ в основном собраны в кластеры типа  $\text{R}_6\text{F}_{36}$ , которые естественным путем неупорядоченно встраиваются в решетку флюорита. Образование таких же кластеров характерно и для твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  в системах фторидов кальция и стронция с фторидами РЗЭ иттриевой подгруппы [30]. Полностью упорядоченное расположение таких кластеров во флюоритовых фазах, образующихся в системах их фторидов щелочных металлов и РЗЭ, приводит к соединениям типа  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , которые имеют флюоритоподобную структуру с удвоенным параметром решетки [1]. Кристаллы соответствующих фаз имеют кристаллический тип зависимости теплопроводности от температуры [20].

В исследованной температурной области экспериментальные зависимости  $k(T)$  с высокой точностью аппроксимируются полиномами 3-й степени и удовлетворительно, в пределах погрешности, полиномами 2-й степени. В рамках фононной модели теплопереноса можно считать, что на фоне снизившейся вследствие интенсивного фононного рассеяния до минимальных значений средней длины свободного пробега фононов поведение коэффициента теплопроводности определяется в основном ростом с температурой теплоемкости кристалла. При  $T = 50$  К результаты измерений практически неразличимы и наибольшие различия значений теплопроводности наблюдаются в области комнатной температуры. Это можно связать с различиями плотности  $\rho$  кристаллов. В рамках фононной модели теплопереноса коэффициент теплопроводности  $k = C_V v l / 3$ , где  $C_V$  – теплоемкость единицы объема,  $v$  – средняя скорость распространения фононов (звука),  $l$  – средняя длина свободного пробега фононов [25]. При условии слабой зависимости от состава упругих характеристик и молярной теплоемкости скорость звука обратно пропорциональна  $\sqrt{\rho}$ , а величина  $C_V$ , связанная с молярной теплоемкостью  $C$  выражением  $C_V = C \frac{\rho}{M}$ , где  $M$  – молярная масса, от плотности практически не зависит. Определя-

ющая в значительной степени величину  $l$  эффективность фонон-дефектного рассеяния обычно убывает с ростом температуры [25]. Перечисленные обстоятельства делают выявленную в данном случае (при стеклоподобном характере теплопроводности) убывающую концентрационную зависимость  $k(x)$  ожидаемой.

Высокая степень беспорядка в кристаллических фазах проявляется в ряде аномальных свойств [26, 27]. В частности, стеклоподобное поведение теплопроводности обычно коррелирует с высокой ионной проводимостью [26, 27, 31]. Имеющиеся данные по электропроводности фаз  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  [10–12] подтверждают это.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измеренные величины теплопроводности показывают, что по этому параметру монокристаллы данного семейства не оптимальны для использования в лазерной технике. Однако исследованные материалы можно отнести к классу термических изоляторов и они представляют интерес для создания низкотемпературных термобарьерных покрытий.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Брянского госуниверситета им. акад. И.Г. Петровского.

Монокристаллы были выращены А.А. Быстровой в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792–1818.
2. Багдасаров Х.С., Каминский А.А., Соболев Б.П. Оптический квантовый генератор на основе кубических кристаллов  $5\text{NaF} \cdot 9\text{YF}_3 \cdot \text{Nd}^{3+}$  // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 5. С. 900–901.
3. Заморянская М.В., Петрова М.А., Семенова Т.С. Исследование состава и катодолюминесценции кристаллов некоторых двойных фторидов, активированных редкоземельными ионами // Неорган. материалы 1998. Т. 34. № 6. С. 752–757.
4. Иванова С.Э., Ткачук А.М., Жубер А.М., Гийо М.-Ф., Лу С. Спектроскопическое исследование активированных неодимом кристаллов двойного фторида натрия-иттрия  $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2} \cdot \text{Nd}^{3+}$  // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 4. С. 587–600.
5. Karimov D.N., Kirm M., Makhov V.N., Ouvarova T.V., Vielhauer S., Zimmer G. VUV Spectroscopy of a New Fluoride System  $\text{NaF}(\text{Er}, \text{Y})\text{F}_3$  // Opt. Mater. 2001. V. 16. P. 437–444.
6. Blistanov A.A., Chernov S.P., Karimov D.N., Ouvarova T.V. Peculiarities of the Growth of Disordered Na, R-Fluorite (R = Y, Ce-Lu) Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 899–9003.

7. Yang Qiao, Xiong Zhou, Haiping Xia, Jianxu Hu, Jianli Zhang, Baojiu Chen. Enhanced 2.0  $\mu\text{m}$  Emission and Lowered up-Conversion Emission in  $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  Tri-Doped  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  Single Crystals // *Opt. Laser Technol.* 2019. V. 120. P. 105695.
8. Furuya Y., Tanaka H., Fukuda K., Kawaguchi N., Yokota Y., Yanagida T., Chani V., Yoshikawa A. Growth and Luminescence Properties of Eu-Doped ( $\text{Na}_{0.425-x}\text{Lu}_{0.575+x}$ ) $\text{F}_{2.15+2x}$  Single Crystals // *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 318. P. 549–552.
9. Боугас Х., Йума Ж., Техада Х., Кривандина Е.А., Соболев Б.П. Магнитная восприимчивость натрий-редкоземельных флюоритов  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  и упорядоченных фаз // *Кристаллография.* 2001. Т. 46. № 3. С. 534–539.
10. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S., Capponi J.J., Brunel M., de Bergevin F. An Approach to the Local Arrangement of the Fluorine Atoms in the Anionic Conductors with the Fluorite Structure // *Solid State Ionics.* 1983. V. 9, 10. P. 549–554.
11. Сорокин Н.И., Быстрова А.А., Кривандина Е.А., Федоров П.П., Соболев Б.П. Анионная проводимость монокристаллов  $\text{Na}_{0.5-x}(\text{R}, \text{R}^*)_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  ( $\text{R}, \text{R}^* = \text{P3}\bar{\text{E}}$ ) с дефектной структурой типа флюорита // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. № 1. С. 128–132.
12. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Волчков И.С., Григорьев Ю.В., Соболев Б.П. Фтор-ионная проводимость кристаллов суперионного проводника  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 4. С. 601–605.
13. Федоров П.П. Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации бинарных твердых растворов вблизи точек минимумов и максимумов на кривых ликвидуса // *Неорган. материалы.* 2001. Т. 37. № 1. С. 95–103.
14. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of Solid Solutions  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458 (Supplement). <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
15. Федоров П.П., Соболев Б.П., Белов С.Ф. Изучение диаграммы плавкости системы  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  и разреза  $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}-\text{YOF}$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 5. С. 816–819.
16. Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С., Бучинская И.И., Вальковский М.Д., Соболев Б.П. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек нестехиометрических флюоритовых фаз  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  ( $\text{R}$  – редкоземельные элементы) // *Кристаллография.* 2001. Т. 46. № 2. С. 280–286.
17. Thoma R.E., Hebert G.M., Insley H., Weaver C.F. The Equilibria in the System Sodium Fluoride-Yttrium Fluoride // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 1005–1012.
18. Thoma R.E. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. P. 1222–1229.
19. Ясюкевич А.С., Мандрик А.В., Кулешов Н.В., Гордеев Е.Ю., Кораблева С.Л., Наумов А.К., Семашко В.В., Попов П.А. Выращивание и спектрально-кинетические характеристики кристаллов  $\text{Yb}^{3+}:\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$  и  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$  // *Журн. прикл. Спектроскопии.* 2007. Т. 74. № 6. С. 761–766.
20. Попов П.А., Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л., Марисов М.А., Гордеев Е.Ю., Рейтеров В.М., Осико В.В. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах  $\text{MF}-\text{RF}_3$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{R} = \text{P3}\bar{\text{E}}$  // *Докл. РАН.* 2009. Т. 426. № 1. С. 32–35.
21. Журова Е.А., Максимов Б.А., Хал С., Вильсон С.С., Соболев Б.П., Симонов В.И. Особенности дефектной структуры кристаллов  $\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$  // *Кристаллография.* 1997. Т. 42. № 2. С. 277–282.
22. Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal Growth of Fluorides // *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. Chichester: Wiley, 2005. P. 339–356.
23. Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetisov I.Sh., Sorokin N.I., Fedorov P.P. Thermal Conductivity and Expansion of  $\text{PbF}_2$  Single Crystal // *Ionics.* 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/101007/s11581-016-1802-2>
24. Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.А., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность оптической керамики из  $\text{CaF}_2$  // *Докл. РАН.* 2007. Т. 412. № 2. С. 185–187.
25. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
26. Fedorov P.P. Heterovalent Isomorphism and Solid Solutions with a Variable Number of Ions in the Unit Cell // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V.45. Suppl. 3. P. S268–S291.
27. Федоров П.П., Попов П.А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2013. Т. 4(1). С. 148–159.
28. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Басиев Т.Т. Переход от кристаллического к стеклообразному характеру температурной зависимости теплопроводности в твердом растворе  $\text{Sr}_{0.16}\text{Ba}_{0.54}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$  // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. № 5. С. 621–625.
29. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  // *Докл. РАН.* 2008. Т. 419. № 5. С. 615–617.
30. Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с. ISBN 978-5-91877-093-1
31. Федоров П.П., Сорокин Н.И., Попов П.А. Обратная корреляция ионной проводимости и теплопроводности монокристаллов твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{R}$  – редкоземельные элементы) флюоритовой структуры // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 626–632.

УДК 546.05;535.37;548.75;537.533.35

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АП-КОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$ И $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x\text{Er}_y$

© 2023 г. В. А. Крутько<sup>1</sup>, \*, М. Г. Комова<sup>1</sup>, Д. В. Поминова<sup>2</sup>, А. В. Попов<sup>2</sup>,  
А. Б. Ярославцев<sup>1</sup>, Г. Е. Никифорова<sup>1</sup>, А. В. Гавриков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: kroutko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.04.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 12.09.2023 г.

На основе матрицы  $\text{LaBWO}_6$  получены серии боратовольфраматов лантана (БВЛ), допированных эрбием  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$  и содопированных  $\text{Yb-Er}$   $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ , которые кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1$ . Синтез проводили керамическим и золь–гель (Печини) методами с последующим отжигом. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных БВЛ, которые при возбуждении в ближней инфракрасной области люминесцируют преимущественно в зеленой области спектра. Наиболее высокая энергетическая эффективность была получена для состава  $\text{La}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$  и составила  $B_{en} = 0.55\%$ . Показано, что оптимальным для получения люминофоров является золь–гель-синтез (метод Печини). Синтезированные ап-конверсионные люминофоры, обладающие высокой энергетической эффективностью и термостабильностью, могут использоваться для создания источников белого света с накачкой в ближней ИК-области.

**Ключевые слова:** боратовольфраматы РЗЭ, синтез Печини, люминесцентные свойства

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090087, **EDN:** GFJUXD

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к боратовольфраматам РЗЭ связан с наличием у них лазерных, люминесцентных, нелинейных оптических и магнитных свойств [1–11]. Боратовольфрамат лантана (БВЛ)  $\text{LaBWO}_6$  впервые был получен при изучении фазовых равновесий в субсолидусной области системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$  [12]. Согласно рентгеноструктурным данным [13], БВЛ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1$  с параметрами  $a = 6.019(2)$ ,  $b = 4.106(1)$ ,  $c = 9.468(4)$  Å;  $\beta = 99.71(3)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $V = 230.6$  Å<sup>3</sup>. В основе его структуры цепочки из плоских  $\text{BO}_3$ -треугольников, связанных друг с другом мостиковыми атомами кислорода, которые сшиваются катионами лантана в гофрированные слои, между которыми располагаются изолированные друг от друга тетраэдры  $\text{WO}_4$ . Такое строение обеспечивает БВЛ различные функциональные свойства, в т.ч. нелинейно-оптические, гиротропные и др., что объясняет интерес исследователей к этому соединению [7, 11, 14, 15].

БВЛ  $\text{LaBWO}_6$  является также подходящей матрицей для создания люминофоров [6, 8–10]. По

данным [6], у люминофоров  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$ , где  $x = 0.01\text{--}0.25$ , интенсивность люминесценции возрастала с ростом концентрации допанта вплоть до  $x = 0.20$ , что соответствует 20 ат. % европия относительно лантана. У БВЛ  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BWO}_6$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{BWO}_6$  ( $x = 0.01\text{--}0.10$ ), допированных ионами  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ , также отмечался рост интенсивности люминесценции с повышением концентрации допантов до  $x = 0.06$  (6 ат. % допантов относительно лантана) [8]. Дальнейшее повышение концентрации допантов приводило к понижению интенсивности люминесценции из-за процесса тушения, который часто связывают с миграцией энергии между ионами допантов.

Функциональные свойства БВЛ сочетаются с их высокой химической и термической стойкостью (температура плавления  $\text{LaBWO}_6$  – 1078 и 1110°C по данным [7] и [16] соответственно). Такой набор свойств указывает на перспективу использования  $\text{LaBWO}_6$  в качестве матрицы для создания преобразующих люминофоров в технологии получения белых светодиодов, которые являются альтернативой традиционным лампам накаливания [17]. Поиск таких люминофоров – одна из важ-

ных задач, на решение которой обращено внимание широкого круга исследователей. Для преобразующих люминофоров активно исследуются тугоплавкие оксидные матрицы: фосфаты [18], вольфраматы [19, 20], а также боратовольфраматы  $\text{Ln}_3\text{BWO}_9$  и  $\text{LaBWO}_6$  [4, 6, 8–10]. Допантами являются редкоземельные ионы, которые определяют спектральный состав излучения люминофора. При допировании матрицы БВЛ ионами  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  были получены красные люминофоры [6, 9]. Введение ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в БВЛ привело к получению оранжевой люминесценции, а спектр БВЛ  $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6$ , допированных ионами  $\text{Dy}^{3+}$ , состоял из двух полос – в синей и желтой областях [8]. Люминофоры с настраиваемой цветовой эмиссией: от зеленой до желтой, а затем и красной, были получены авторами [10] в ходе изменения соотношения и концентрации ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в составе БВЛ-матрицы. Для получения люминесценции в видимой области такие люминофоры возбуждают УФ-источником [21]. Однако коротковолновое УФ-возбуждение не только оказывает вредное воздействие на организм человека, но может привести к фотодеградации самого люминофора, что снижает эффективность люминесценции и производительность устройства [22, 23]. Ап-конверсионные люминофоры, позволяющие получить видимую люминесценцию при ИК-возбуждении и лишенные этих недостатков, привлекают все большее внимание исследователей [24, 25].

Хотя наиболее эффективными ап-конверсионными люминофорами являются фториды с низкой энергией фононов [26, 27], оксидные матрицы, имеющие безусловные преимущества в термостойкости и экологичности по сравнению с фторидами [28–30], все еще недостаточно хорошо изучены.

Анализ литературных источников показал отсутствие сведений о получении ап-конверсионных люминофоров на основе оксидной матрицы  $\text{LaBWO}_6$ . В данной работе показана возможность получения таких люминофоров, которые смогут найти применение в белых светоизлучающих диодах с накачкой в ближнем ИК-диапазоне.

Для этого в работе синтезированы  $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ), допированные ионами  $\text{Er}^{3+}$ , и  $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x,\text{Er}_y$  ( $x = 1, 2, 3, 5, 7$ ;  $y = 0.5, 1, 2, 5$ ), содопированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , и изучены их люминесцентные свойства. Определены микроструктура и составы ап-конверсионных люминофоров с максимальной энергетической эффективностью.

Известны различные способы получения БВЛ без допантов, а также люминофоров на основе этой матрицы. Авторами [14]  $\text{LaBWO}_6$  был синтезирован путем кристаллизации стекла, а в [15] сообщается о получении БВЛ механохимической активацией аморфного продукта с последующим его от-

жигом. Наиболее часто люминофоры на основе  $\text{LaBWO}_6$  синтезируют стандартным керамическим методом [8–10]. Наноразмерные  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$  получены авторами [6] методом Печини с добавлением лимонной кислоты (ЛК), этиленгликоля и этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В данной работе синтез люминофоров  $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x,\text{Er}_y$  проводили твердофазным и золь-гель (Печини) методами. Печини-синтез допированных БВЛ был аналогичен синтезу ап-конверсионных люминофоров состава  $\text{Gd}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_9$  [31] и проводился с добавлением лимонной кислоты и маннита.

На первом этапе требовалось понять, какому методу следует отдать предпочтение для получения наиболее эффективных люминофоров. Для этого предварительно двумя методами синтезировали БВЛ  $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x,\text{Er}_y$  с соотношением активных ионов  $\text{Yb} : \text{Er} = 2 : 1$  и  $5 : 1$  и сравнили их спектральные свойства.

Дополнительно исследовали равномерность распределения активных ионов в структуре люминофоров, полученных керамическим и золь-гель методами путем допирования БВЛ-матрицы. Этот параметр оценивали по результатам спектрально-кинетического исследования микрочастиц БВЛ  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BWO}_6$ , допированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  в малой концентрации (0.1 ат. %) и полученных в тех же условиях (твердофазным и Печини-методами). В этом случае ионы  $\text{Nd}^{3+}$  выполняют роль люминесцентного маркера однородности распределения РЗЭ в кристаллической матрице. Выбор ионов  $\text{Nd}^{3+}$  обусловлен тем, что они испытывают сильное концентрационное тушение люминесценции с уровня  ${}^4F_{3/2}$ , реализующееся по кросс-релаксационному механизму между электронными уровнями ( $({}^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}) + ({}^4I_{9/2} - {}^4I_{15/2})$ ), с последующей безызлучательной релаксацией с уровня  ${}^4I_{15/2}$  в большинстве известных кристаллических матриц: от оксидов ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [32] и фторидов РЗЭ ( $\text{LaF}_3$ ) [33] до гранатов ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [34] и смешанно-анионных оксидных соединений ( $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ ) [35]. Неравномерное распределение ионов  $\text{Nd}^{3+}$  приводит к локальным флуктуациям (сгущениям и разрежениям) их относительной концентрации внутри кристаллитов, что в свою очередь приводит к некоторому тушению люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в таких сгущениях. Тушение наглядно проявляется при измерении временного затухания люминесценции. Анализ полученных спектральных данных позволил определить оптимальный метод и условия синтеза люминофоров при использовании матрицы БВЛ.

На втором этапе проводилась оптимизация концентрации допантов ( $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ ), вводимых в структуру БВЛ, с целью получения ап-конверси-

онных люминофоров, имеющих более высокую энергетическую эффективность. Для этого были получены БВЛ  $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$ , допированные  $\text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.1, 1.0$  и  $5.0$ ), и  $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x\text{Er}_y$  ( $x = 1, 2, 3, 5, 7$ ;  $y = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ ), содопированные  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в парах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** При твердофазном синтезе БВЛ проводился поэтапный отжиг смесей из оксидов РЗЭ  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (99.995%),  $\text{WO}_3$  (“ос. ч.”) и борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (“х. ч.”), взятых в стехиометрических количествах, с промежуточными диспергированиями смесей до получения конечного продукта при  $950^\circ\text{C}$ . Для компенсации потери бора при высокотемпературном отжиге в смеси добавляли 10%-ный избыток  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . В золь-гель-синтезе допированных БВЛ  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x$  и  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$  (с активными ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ ) реагентами были: оксиды РЗЭ  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (99.995%), борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (“х. ч.”), вольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (“ч. д. а.”), ЛК  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (“ос. ч.”), маннит  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  (“ч. д. а.”),  $\text{HNO}_3$  (“ч.”).  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  растворяли при нагревании в минимальном количестве  $\text{HNO}_3$  (~1 : 1). Одновременно готовили раствор вольфрамата аммония и борной кислоты. После полного растворения реактивов к ним добавляли комплексообразователь (ЛК) из расчета 1 моль М : 2 моля ЛК, растворы сливали и к полученной смеси добавляли маннит для получения пластичной массы. Мольные отношения ЛК к манниту – 3 : 2. Для осуществления полимеризации реагенты выдерживались при  $80^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Затем раствор переносили в фарфоровую чашку и выдерживали при  $140^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. В результате получался вязкий пенистый гель коричневого цвета. Температуру повышали до  $300^\circ\text{C}$  и поддерживали в течение 3 ч, что приводило к образованию черной пластичной массы. После окончания процесса полимеризации (при  $t_1 = 80^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 140^\circ\text{C}$  и  $t_3 = 300^\circ\text{C}$ ) температуру прекурсора повышали до  $700^\circ\text{C}$ , чтобы сжечь органическую часть. Полученный таким образом порошок перетирали и отжигали в интервале температур  $700 - 800$  или  $700-950^\circ\text{C}$  с выдержкой при каждой температуре в течение 3 ч.

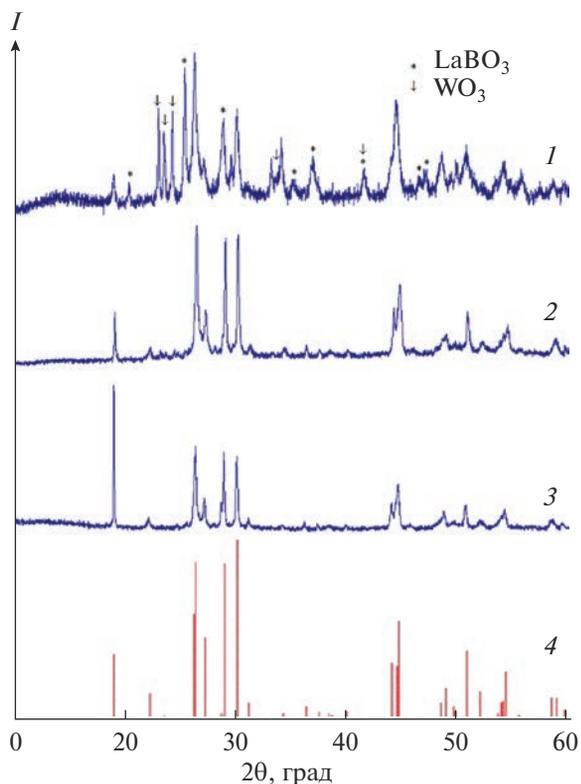
**Рентгенофазовый анализ (РФА)** промежуточных и конечных продуктов реакции проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$  с шагом сканирования  $0.0133^\circ$  и базы кристаллографических данных ICDD PDF2.

**Колебательная спектроскопия.** ИК-спектры синтезированных БВЛ регистрировали в диапазоне частот  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  в режиме нарушенного пол-

ного внутреннего отражения на спектрометре Bruker ALPHA (алмазная приставка).

**Люминесцентно-кинетические свойства** микророшков  $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ , содержащих 0.1 ат. %  $\text{Nd}^{3+}$ , изучали на экспериментальной спектроскопической установке в ИОФ РАН. Возбуждение люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в ближней ИК-области (БИК) проводилось в уровень  $^4F_{5/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  импульсным  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$  лазером LOTIS-III LS-2134-LT40 ( $f = 10 \text{ Гц}$ ,  $\tau_{\text{pulse}} = 8-30 \text{ нс}$ ). Люминесценция с метастабильного электронного уровня  $^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  детектировалась при комнатной температуре с помощью монохроматора МДР-23 (ЛОМО) со спектральным разрешением 0.3 нм. Интерференционный крайовой (longpass) фильтр FEL0850 (Thorlabs) прикреплялся к входной щели монохроматора для блокирования лазерного излучения. Кинетику затухания люминесценции детектировали ФЭУ Hamamatsu R13456P в режиме стробированного счета фотонов с помощью многоканального счетчика TimeHarv 260 (PicoQuant GmbH) с наносекундным временным разрешением. Дискриминаторы 584 и 583 (ORTEC) стандарта NIM использовали для создания точных временных логических импульсов запуска и счета фотонов импульсов люминесцентного сигнала. Люминесценцию ионов  $\text{Nd}^{3+}$  детектировали на электронном переходе  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Для получения кинетики затухания люминесценции, которая не искажается различными нелинейными процессами, например, кооперативными ап-конверсионными процессами между ионами  $\text{Nd}^{3+}$  [36] при возбуждении в уровень  $^4F_{5/2}$ , проводилось ослабление энергии лазерного импульса возбуждения до значений, при которых дальнейшее понижение энергии импульса приводит только к уменьшению интенсивности люминесценции с уровня  $^4F_{3/2}$ , но не меняет процесс кинетики затухания люминесценции.

**Регистрация спектров ап-конверсионной люминесценции и оценка энергетической эффективности**  $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$  и  $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x\text{Er}_y$ . Спектры ап-конверсионной люминесценции БВЛ с активными ионами регистрировали в видимом диапазоне (300–800 нм) при БИК-возбуждении ( $\lambda = 974 \text{ нм}$ ) при помощи оптоволоконного спектрометра ЛЭСА-01 (“Биоспек”, Россия). Выходную мощность лазера измеряли при помощи измерителя мощности PM100D, оснащенного интегрирующей сферой S142C (Thorlabs, США). Чтобы избежать паразитного лазерно-индуцированного нагрева исследуемых образцов, использовали минимальную плотность мощности, достаточную для возбуждения ап-конверсионной люминесценции. Плотность мощности возбуждающего излучения на поверхности образца составляла  $2.5 \text{ Вт/см}^2$ . Следует отметить, что при более высокой интенсивно-



**Рис. 1.** Рентгенограммы продуктов отжига смеси реактивов при твердофазном синтезе БВЛ  $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$  (на примере  $La_{0.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}BWO_6$  с соотношением  $Yb : Er = 5 : 1$ ) при 700 (1); 800 (2); 950°C (3) и штрих-рентгенограмма  $LaBWO_6$  (№ 57-1075, JCPDF) (4).

сти накачки возможно увеличение эффективности в связи с нелинейной зависимостью интенсивности ап-конверсионной люминесценции от интенсивности накачки [37, 38]. Спектрально-люминесцентные характеристики (энергетическую эффективность ( $B_{en}$ , %) и отношение интенсивностей красной и зеленой составляющих спектра ( $R/G$ ) определяли с помощью специально откалиброванной интегрирующей сферы Avantes (Нидерланды). Энергетическую эффективность ( $B_{en}$ , %) рассчитывали как отношение мощности, излученной в видимом диапазоне, к мощности, поглощенной на длине волны возбуждения. Методика подробно изложена в [39].

**Морфологию** синтезированных люминофоров анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN AMBER (Чехия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**РФА допированных БВЛ и их морфология.** При твердофазном синтезе БВЛ, допированных активными ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , образуются ортобораты РЗЭ. На рентгенограмме продукта, полученного при 700°C, присутствуют дополнительные

рефлексы, принадлежащие ортоборату лантана  $LaBO_3$  и непрореагировавшему оксиду вольфрама  $WO_3$  (рис. 1, дифрактограмма 1). На рентгенограмме продукта, полученного при 800°C, наблюдаются только основные рефлексы (рис. 1, дифрактограмма 2), т.е. образование допированных БВЛ  $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$  происходит поэтапно:



При золь–гель-синтезе  $La_{1-x-y}Yb_xEr_yBWO_6$  на рентгенограмме продукта, полученного при 700°C, присутствуют все рефлексы  $LaBWO_6$ , но они уширены (рис. 2). Средние размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния), рассчитанные по формуле Селякова–Шеррера по рефлексам 002 и  $\bar{1}02$ , составили ~36 и 90 нм после отжига продукта при 700 и 800°C соответственно. Хорошо закристаллизованный материал был получен при 950°C. В образцах, полученных методом Печини, формирование итогового продукта происходит уже при 700°C, дальнейший отжиг приводит лишь к росту размера кристаллитов, что проявляется в сужении рефлексов (рис. 2). Положения рефлексов на рентгенограммах допированных БВЛ, полученных при 950°C двумя методами, совпадают с рентгенограммой моноклинного  $LaBWO_6$  (№ 57-1075, JCPDF, пр. гр.  $P2_1$ ). Полученные образцы не содержат примесных фаз, а различие в интенсивности рефлексов обусловлено присутствием допантов и условиями съемки.

Микроструктура допированных БВЛ показана на примере образца состава  $La_{0.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}BWO_6$  (с соотношением  $Yb : Er = 5 : 1$ ), синтезированного золь–гель-методом. Продукты, полученные при разных температурах отжига, различны по своей морфологии (рис. 3). Продукт, полученный при 800°C, представляет собой мелкокристаллический порошок, состоящий из агрегатов наночастиц. При 950°C формируются частицы с размером в несколько микрон, хотя у них отсутствует четкая огранка.

## Спектрально-люминесцентные свойства допированных БВЛ

*Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции  $La_{1-x-y}Yb_xEr_yBWO_6$ , полученных разными методами, от температуры синтеза.* Для образцов, полученных при 700°C, ап-конверсионная люминесценция не наблюдалась. Образцы, полученные твердофазным путем при 800°C, также не люминесцировали, в то время как у образцов, полученных золь–гель-методом при 800°C, наблюдалась слабая люминесценция в зеленой и красной частях спектра (рис. 4). Низкая люминесценция вызвана недостаточной закристаллизован-

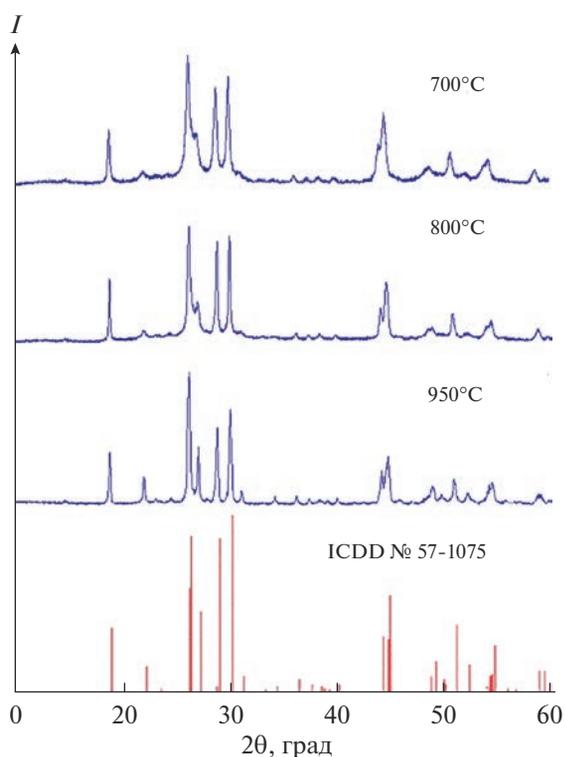


Рис. 2. Рентгенограммы промежуточных продуктов отжига при Печини-синтезе  $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$  (с соотношением  $\text{Yb} : \text{Er} = 5 : 1$ ).

ностью материала, что подтверждается данными РФА (рис. 2) и электронной микроскопии (рис. 3).

При температуре  $950^\circ\text{C}$  у люминофоров, полученных методом Печини, значительно возрастает интенсивность люминесценции в зеленой части спектра (рис. 4), что связано с получением хорошо закристаллизованного материала (рис. 3б).

*Сравнение спектроскопических свойств ап-конверсионных люминофоров  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ , по-*

*лученных разными методами при  $950^\circ\text{C}$ . При возбуждении БИК-лазером образцы, содопированные  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  и синтезированные твердофазным и золь-гель-методами, люминесцируют в видимой области спектра, т.е. проявляют свойства ап-конверсионных люминофоров. Их спектры люминесценции состоят из двух полос – в зеленой и красной областях, соответствующих переходам  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ ;  $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 5 и 6). Структура электронных уровней  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  с возможными электронными переходами, которые формируют возбуждение ионов, излучательную релаксацию (люминесценцию) и канал/каналы безызлучательной релаксации электронных уровней, показаны на рис. 6.*

Отмечено, что цвет люминесценции люминофоров  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$  одного состава (с  $\text{Yb} : \text{Er} = 2 : 1$  или  $5 : 1$ ) различается в зависимости от метода получения. Образцы, полученные твердофазным способом, люминесцируют слабо и преимущественно в красной области спектра, а синтезированные по золь-гель-технологии, имеют более интенсивную люминесценцию и преимущественно в зеленой области спектра (рис. 5). Таким образом, синтез люминофоров на основе БВЛ  $\text{LaBWO}_6$  с интенсивной ап-конверсионной люминесценцией предпочтительнее проводить золь-гель (Печини) методом при температуре  $950^\circ\text{C}$ .

*Оптимизация состава ап-конверсионных люминофоров  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ , полученных золь-гель-методом, для усиления интенсивности люминесценции БВЛ. Для этого сравнивали значения энергетической эффективности ( $V_{en}$ , %) синтезированных люминофоров. На первом этапе БВЛ допировали только ионами эрбия. В этом случае наблюдалась люминесценция, соответствующая переходам  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  и преимущественно в зеленой части спектра ( $R/G < 1$ ) (рис. 7). С ростом концентрации эрбия от 0.1 до*

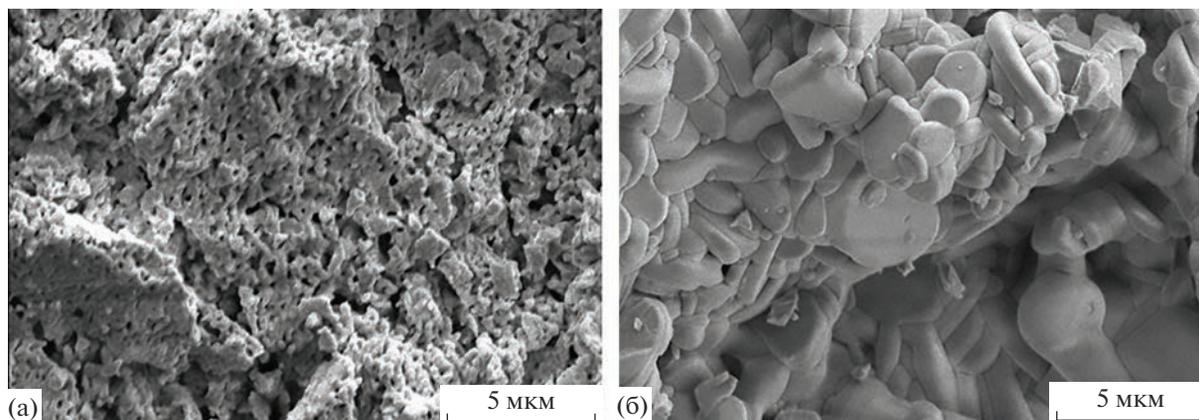


Рис. 3. Микрофотографии образцов  $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$ , полученных золь-гель-методом при  $t = 800$  (а),  $950^\circ\text{C}$  (б).

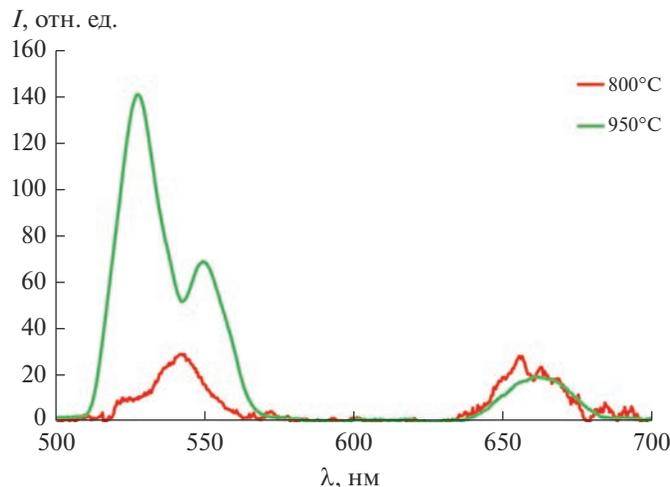


Рис. 4. Спектры ап-конверсионной люминесценции БВЛ  $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$ , полученных золь–гель-методом (Печини) с последующим отжигом при 800 и 950°C.

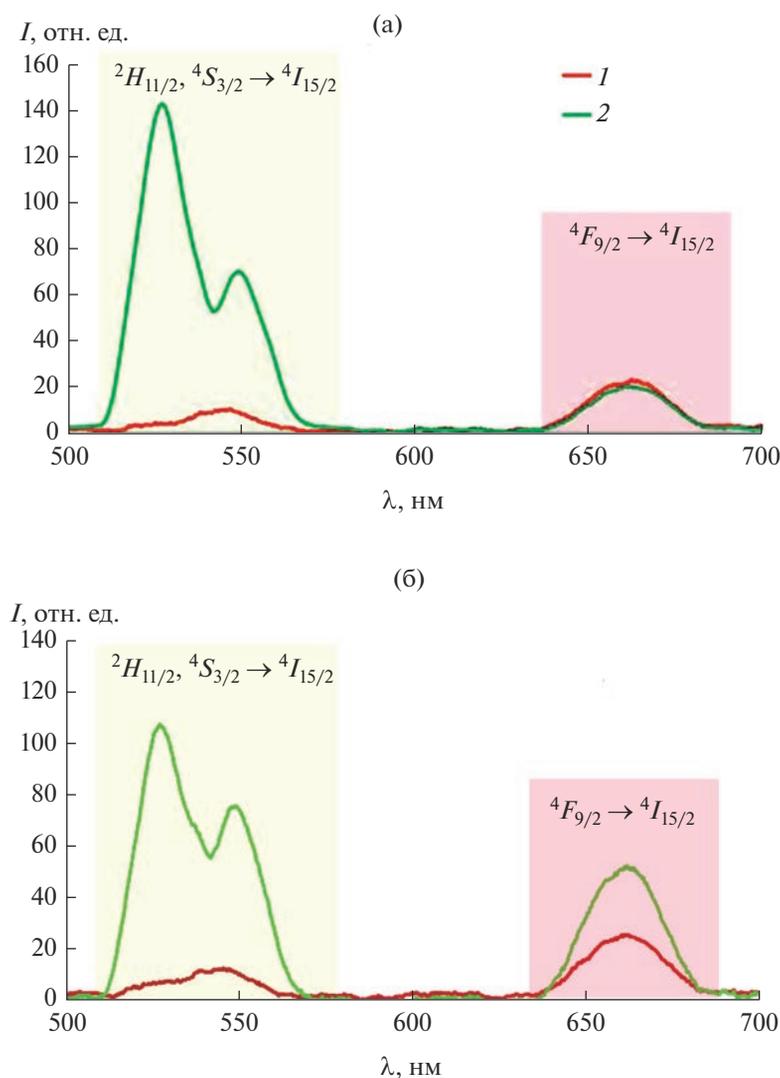
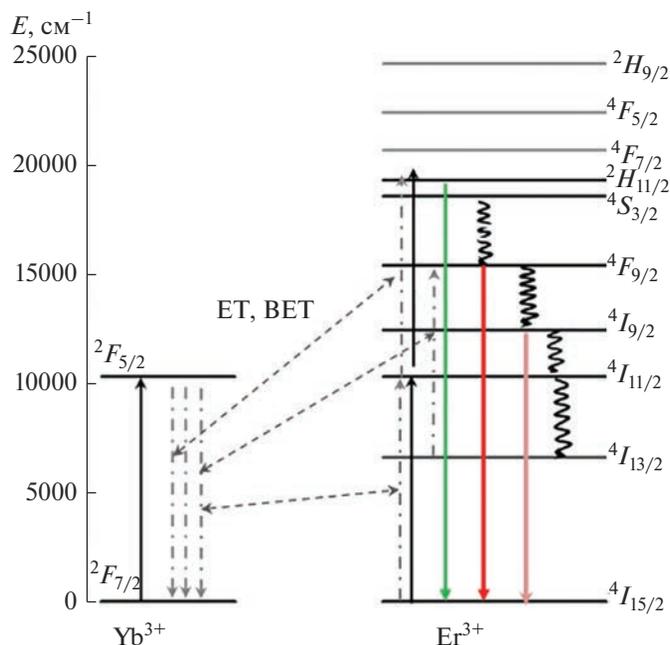
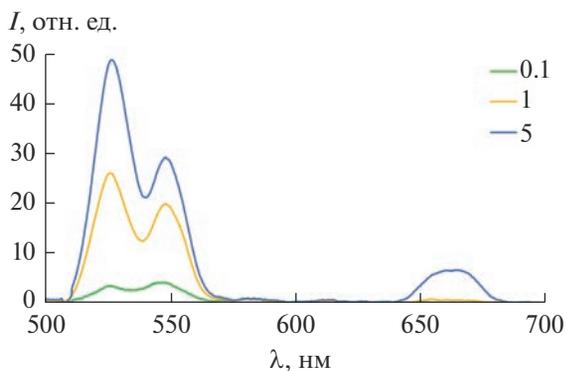


Рис. 5. Спектры ап-конверсионной люминесценции допированных БВЛ, полученных методом твердофазного взаимодействия (1) и золь–гель-методом (Печини) с последующим отжигом при 950°C (2):  $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$  (с  $\text{Yb} : \text{Er} = 5 : 1$ ) (а),  $\text{La}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$  (с  $\text{Yb} : \text{Er} = 2 : 1$ ) (б).



**Рис. 6.** Схема процесса ап-конверсионного преобразования возбуждающего ИК-излучения в люминесценцию зеленого и красного диапазонов для пары ионов  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$  (ЕТ – прямая передача энергии от иттербия к эрбию, ВЕТ – обратная передача энергии от эрбия к иттербию).

5.0 ат. % в составе БВЛ-матрицы возрастают суммарная интенсивность люминесценции и энергетическая эффективность люминофоров (табл. 1), что, предположительно, свидетельствует об ап-конверсии посредством безызлучательной передачи энергии между ионами эрбия (energy transfer upconversion, ETU), а не только поглощению из возбужденного состояния (excited state absorption, ESA) [40]. Наблюдаемое при этом небольшое возрастание  $R/G$  обусловлено ростом интенсивности красной люминесценции при высоких концентрациях эрбия в связи с кросс-релаксацией.



**Рис. 7.** Спектры люминесценции серии образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$ , где  $x = 0.1, 1.0, 5.0$ , полученных методом Печини с последующим отжигом при  $950^\circ\text{C}$ .

Усилить интенсивность ап-конверсионной люминесценции допированных БВЛ удалось путем дополнительного введения в состав люминофоров ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , которые выполняют роль сенсбилизатора люминесценции. Эффективность при содопировании 1%  $\text{Yb}^{3+}$  и 1%  $\text{Er}^{3+}$  составила 0.31% по сравнению с 0.11% для БВЛ, легированных 1%  $\text{Er}^{3+}$ .

**Таблица 1.** Спектральные характеристики ап-конверсионных люминофоров БВЛ  $\text{LnBWO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{1-x}\text{Er}_x$ ;  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$ ), полученных методом Печини (с ЛК и маннитом) с последующим отжигом при  $t = 950^\circ\text{C}$

C, ат. %		$B_{en}, \%$	$R/G$
Yb	Er		
<b>0</b>	0.1	0.03	0.03
	<b>1.0</b>	<b>0.11</b>	0.03
	5.0	0.26	0.12
<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>0.31</b>	<b>0.65</b>
<b>2.0</b>	0.5	0.022	0.52
	<b>1.0</b>	<b>0.55</b>	<b>0.45</b>
	2.0	0.15	1.3
	5.0	0.14	2.63
<b>3.0</b>	<b>1.0</b>	<b>0.14</b>	<b>0.94</b>
<b>5.0</b>	2.0	0.031	0.33
<b>7.0</b>	<b>1.0</b>	<b>0.025</b>	<b>0.99</b>

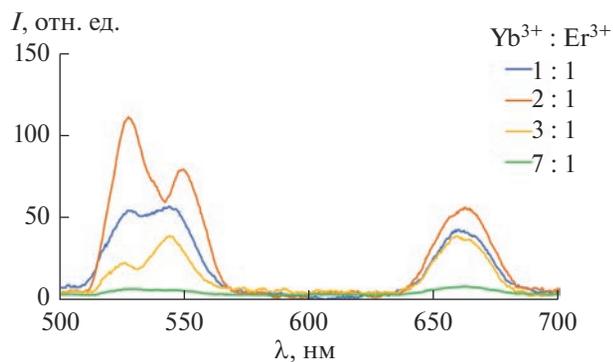


Рис. 8. Спектры ап-конверсионной люминесценции серии образцов  $La_{1-x-y}Yb_xEr_yBWO_6$ , полученных методом Печини с последующим отжигом при  $950^{\circ}C$ .

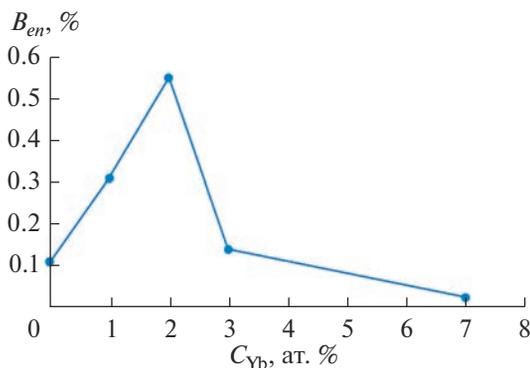


Рис. 9. Зависимость энергетической эффективности ( $B_{en}$ , %) БВЛ  $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$ , содержащих 1 ат. % Er, от концентрации иттербия.

Спектры ап-конверсионной люминесценции серии БВЛ, содопированных  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , в зависимости от концентрации иттербия при концентрации  $Er^{3+}$  1% приведены на рис. 8. Спектральные характеристики синтезированных люминофоров ( $B_{en}$ , %) и отношения интенсивностей красной и зеленой составляющих спектра ( $R/G$ ) для  $LnBWO_6$  ( $Ln = La_{1-x}Er_x; La_{1-x-y}Yb_xEr_y$ ), синтезированных методом Печини, приведены в табл. 1. Зависимости энергетической эффективности от концентрации иттербия имеет максимум при концентрации 2% (рис. 9), максимальная эффективность ( $B_{en} = 0.55\%$ ) была получена для образца с  $Yb : Er = 2 : 1$ . С увеличением концентрации  $Yb^{3+}$  в составе БВЛ от 1 до 7 ат. % при фиксированной концентрации  $Er^{3+}$  1 ат. % также возрастает интенсивность красной составляющей спектра (табл. 1). Уменьшение эффективности ап-конверсионного преобразования при увеличении концентрации иттербия обусловлено обратной передачей энергии от эрбия к иттербию, что подтверждается ростом интенсивности люминесценции в красной части спектра при концентрации иттербия больше 2%,  $R/G$  изменяется от 0.45 до 0.99 для отношения концентраций 2 : 1 и 7 : 1 соответственно [41–43].

Вариации с концентрацией эрбия (0.5, 2.0 и 5.0 ат. %) при фиксированной концентрации  $Yb^{3+}$  2% приводят к снижению эффективности до 0.15–0.14% (табл.1). При низкой концентрации ионов эрбия (0.5 ат. %) низкая эффективность обусловлена низкой интенсивностью ап-конверсионной люминесценции в связи с малым количеством излучающих центров. При отношении концентраций 2 : 2 и 5 : 5 количества введенных ионов иттербия недостаточно для эффективной сенсбилизации.

**Возможные причины различия спектроскопических свойств БВЛ  $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$ , полученных разными методами.** Одна из гипотез природы различия люминесценции БВЛ  $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$ , получен-

ных твердофазным взаимодействием и методом Печини, сводится к наличию в составе одного из люминофоров ОН-групп, которые являются эффективными тушителями люминесценции в ближней ИК-области [44].

В целом ИК-спектры материалов, полученных керамическим и золь–гель (Печини) методами с отжигом при  $950^{\circ}C$ , близки (рис. 10). Полосы в диапазоне от  $1470$  до  $1100\text{ см}^{-1}$  обусловлены присутствием в структуре соединений  $VO_3$ -групп, наличие полос в области  $950\text{--}708\text{ см}^{-1}$  связано с присутствием изолированных  $WO_4$ -тетраэдров, а узкие полосы в ИК-спектрах при  $660$  и  $630\text{ см}^{-1}$  указывают на наличие связей В–О–В в цепочках из  $VO_3$ -групп, что согласуется с данными [13–15]. Однако в ИК-спектре допированного БВЛ, полученного твердофазным методом, наблюдается широкая полоса низкой интенсивности в области валентных колебаний ОН-групп ( $2900\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 10, вставка). В то же время в спектре образца, полученного методом Печини, они отсутствуют (рис. 10, спектр I), что может свидетельствовать в пользу приведенной выше гипотезы.

Присутствие ОН-групп в люминофорах, полученных твердофазным методом, не совсем понятно, однако рассмотрение рентгенограмм продуктов отжига смеси реактивов при твердофазном синтезе (рис. 1) явно указывает на более низкую степень кристалличности продукта, полученным при  $700^{\circ}C$  (рис. 1, дифрактограмма I) по сравнению с продуктом, полученным при той же температуре золь–гель-методом (рис. 2). Кроме того, в продукте твердофазного синтеза БВЛ  $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$ , отожженного при  $700^{\circ}C$ , присутствует значительное количество ортобората лантана  $LaBO_3$  и оксида  $WO_3$ . Наиболее вероятно, что это является следствием худшей гомогенизации продукта при твердофазном синтезе по сравнению с золь–гель-методом. Можно предположить, что некоторый дисбаланс состава сохраняется также при прока-

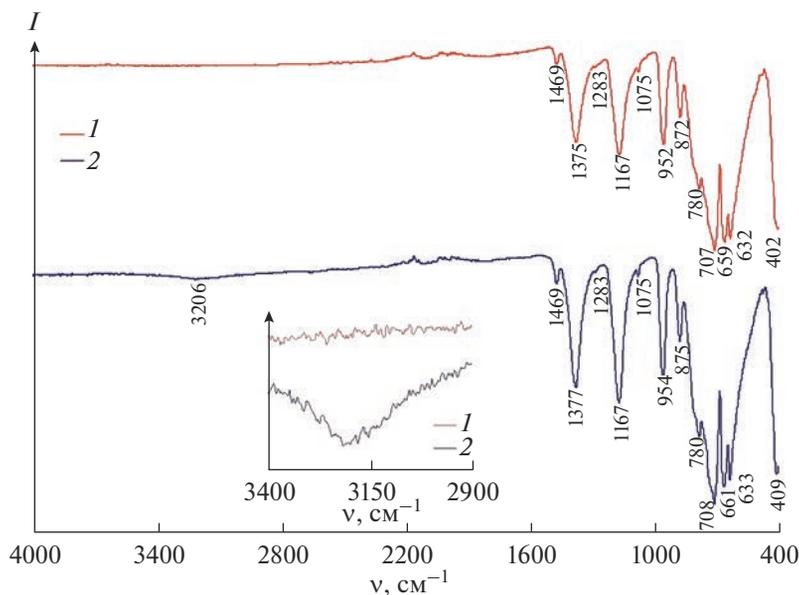


Рис. 10. ИК-спектры образцов  $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$  ( $\text{Yb} : \text{Er} = 5 : 1$ ), синтезированных золь–гель- (1) и твердофазным методом (2).

ливании продукта при более высоких температурах. Вследствие этого на поверхности образцов БВЛ  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$ , полученных керамическим методом, может присутствовать некий избыток одного из компонентов, что приводит к сорбции воды с образованием ОН-групп.

Основной причиной различия спектроскопических свойств БВЛ  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$ , полученных разными методами, очевидно, является разная степень гомогенизации исходных компонентов реакции в разных методах синтеза. Как показано выше, в случае твердофазного синтеза процесс кристаллизации готового продукта проходит стадию образования ортобората лантана, допированного Yb и Er. И только с повышением температуры ортоборат лантана взаимодействуют с оксидом вольфрама с образованием допированного БВЛ. В этом случае отсутствие гомогенного продукта приводит к неравномерному распределению активных ионов в структуре БВЛ-матрицы. Для подтверждения этого предположения проведено спектрально-кинетическое исследование микрочастиц БВЛ  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BWO}_6$ , допированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  в малой концентрации (0.1 ат. %).

**Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в БВЛ  $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ , полученных твердофазным и золь–гель (Печини) методами ( $t = 950^\circ\text{C}$ ).** Проведены люминесцентно-кинетические исследования микрочастиц  $\text{LaBWO}_6$ , допированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  в малой концентрации (0.1 ат. %). В спектре люминесценции, зарегистрированном на переходе  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , видны слабо структурированные спектральные полосы, образованные элек-

тронными переходами между двумя штарковскими компонентами возбужденного и пятью компонентами основного электронных уровней этого перехода (рис. 11). Для детектирования кинетики затухания люминесценции с уровня  ${}^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  выбрана самая интенсивная спектральная полоса в спектре люминесценции с длиной волны около 873 нм (указана стрелкой на рис. 11).

Кинетика затухания люминесценции в БВЛ, полученном методом Печини, является строго одно-

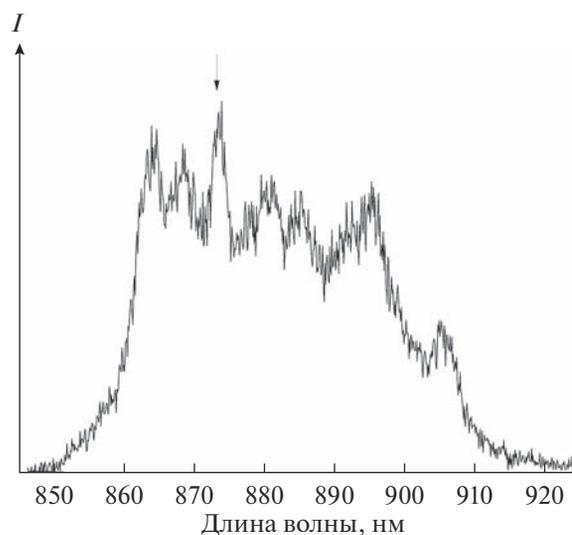
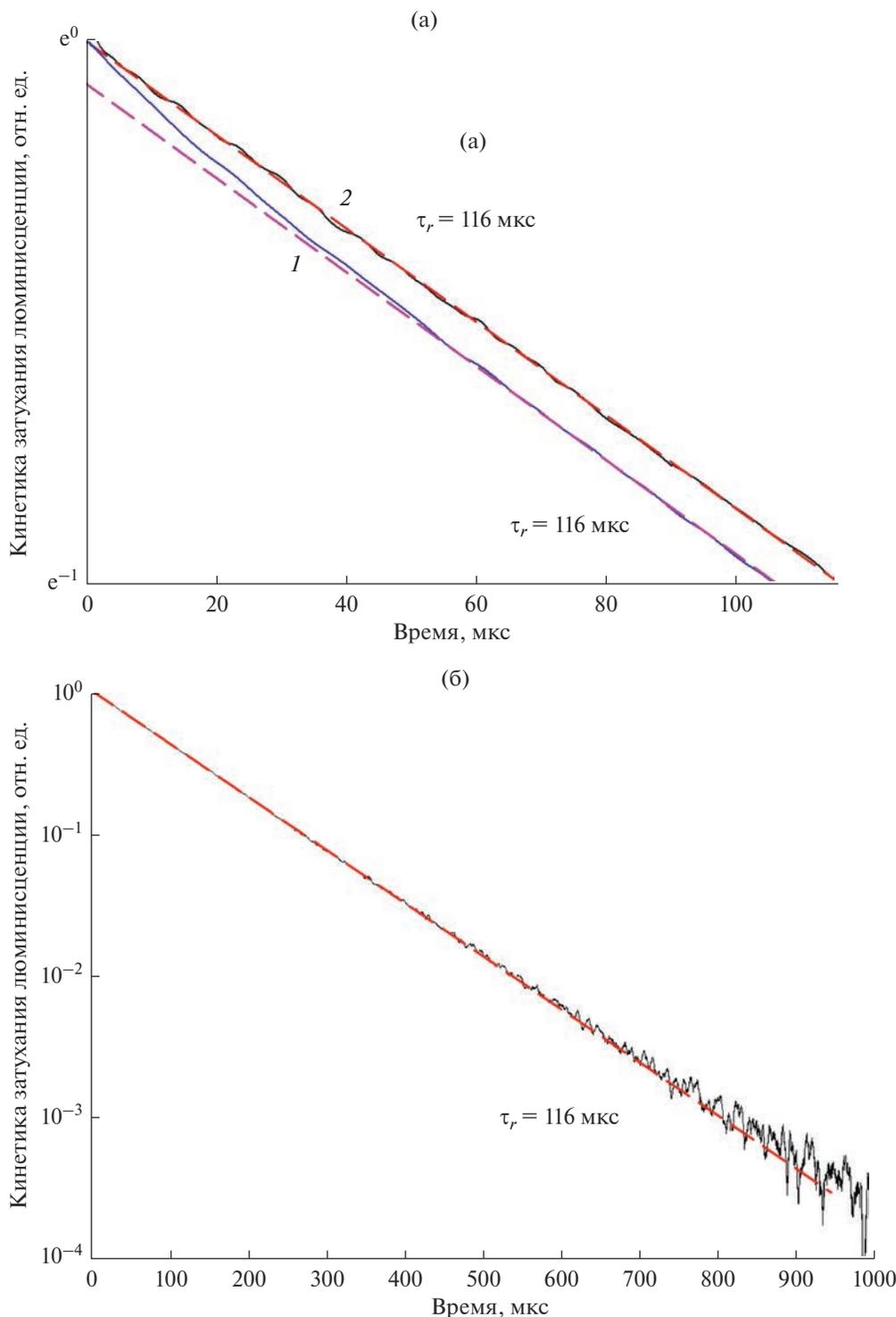


Рис. 11. Спектр люминесценции микрочастиц  $\text{LaBWO}_6:\text{Nd}$  (0.1 ат. %) зарегистрированный на электронном переходе  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  при возбуждении  $\lambda_{exc} = 797.4$  нм,  $T = 300$  К.



**Рис. 12.** Кинетика затухания люминесценции микрочастиц БВЛ  $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ , полученных керамическим синтезом (1) и Печини-синтезом с последующим отжигом при  $950^\circ\text{C}$  (2) (а); зарегистрированная при комнатной температуре на электронном переходе  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на длине волны  $\lambda_{det} = 873$  нм при возбуждении  $\lambda_{exc} = 797.4$  нм (б).

экспоненциальной (рис. 12а, кривая 2) на глубину затухания 4-го порядка (рис. 12б, черная кривая) и описывается уравнением  $I/I_0 = \exp(-\tau/\tau_r)$ , где  $\tau_r = 116$  мкс – радиационное время жизни уровня

${}^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллической матрице  $\text{LaBWO}_6$  (рис. 12б). Такое поведение кинетики затухания люминесценции согласуется с наличием только одной кристаллографической позиции

ионов лантана ( $\text{LaO}_{10}$ ) в структуре БВЛ [13] и четко показывает отсутствие любых процессов безызлучательной передачи энергии с возбужденных ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (как концентрационного тушения, так и тушения на неконтролируемых акцепторах, например, ОН-группах). Последний факт свидетельствует о высокой однородности распределения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллитах БВЛ, полученных методом Печини, и отсутствию в них ОН-групп.

В то же время для образца  $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ , полученного твердофазным методом, в кинетике затухания люминесценции с уровня  ${}^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  во временном диапазоне 0–60 мкс наблюдается отклонение от одноэкспоненциальной зависимости (рис. 12а, кривая 1). Этот факт может быть связан с двумя причинами: 1) с концентрационным тушением люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в локальных “сгущениях” ионов в кристаллитах БВЛ за счет неоднородности распределения этих примесных ионов; 2) с тушением люминесценции на ангармонических колебаниях молекулярных ОН-групп [44], которые обнаружены на ИК-спектрах в БВЛ, полученных методом твердофазного синтеза. Точнее определить природу неэкспоненциальности кривой затухания люминесценции в этом случае нам не удалось. По-видимому, оба описанных выше процесса в разной степени приводят к некоторому тушению люминесценции.

Полученное значение  $\tau_r = 116$  мкс в  $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$  практически совпадает с таковым ( $\tau_r = 115$  мкс), полученным для монокристалла боратомолибдата  $\text{La}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{BMoO}_6$ , содержащего 0.5 ат. % Nd [45]. Этот результат является косвенным доказательством изоструктурности боратовольфрамата  $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$  боратомолибдату  $\text{La}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{BMoO}_6$ , синтезированному авторами [45], а также согласуется с данными [13] и [16] об изоструктурности  $\text{LaBWO}_6$  и  $\text{LaBMoO}_6$ , которые кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе матрицы БВЛ  $\text{LaBWO}_6$  получены люминофоры  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$  с различными концентрациями  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$  с различными концентрациями и соотношениями активных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Показано, что  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$  и  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$  люминесцируют преимущественно в зеленой области спектра.

По данным ИК-спектроскопии, спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции обоснован выбор золь–гель-метода синтеза для получения ап-конверсионных люминофоров на основе матрицы БВЛ. Определены оптимальные

концентрации допантов ( $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ ) в составе этой оксидной матрицы.

Полученные ап-конверсионные люминофоры, обладающие высоким энергетическим выходом, могут использоваться для создания источников белого света с накачкой в ближней ИК-области.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при бюджетном финансировании (номер госрегистрации 1021071612854-0-1.4.2).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефанович С.Ю., Венковский Н.У., Мосунов А.В., Крутько В.А. Оптическая нелинейность и диэлектрические свойства нецентросимметричных кристаллов семейства боратовольфраматов РЗЭ  $\text{Ln}_3\text{BWO}_9$  // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2040–2045.
2. Maczka M., Tomaszewski P., Stepien-Damm J., Majchrowski A., Macalik L., Hanuza J. Crystal Structure and Vibration Properties of Nonlinear  $\text{Eu}_3\text{BWO}_9$  and  $\text{Nd}_3\text{BWO}_9$  // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 3595–3602.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.06.016>
3. Крутько В.А., Попов А.В., Воронько Ю.К., Чудинова Н.Н. Люминесцентные свойства гексагональных  $\text{Ln}_3\text{BWO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Y}$ ), активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 8. С. 1001–1006.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168510080182>
4. Zhu R., Huang Y., Seo H.J. A-Red-Emitting Phosphor of Eu-Based Borotungstate  $\text{Eu}_3\text{BWO}_9$  for White Light-Emitting Diodes // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. H1116–H1120.  
<https://doi.org/10.1149/1.3501964>
5. Lu-Ling Li, Xiao-Yu Yue, Wen-Jing Zhang et al. Magnetism and Giant Magnetocaloric Effect in Rare-Earth-Based Compounds  $\text{R}_3\text{BWO}_9$  ( $\text{R}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) // Chin. Phys. B. 2021. V. 30. № 7. P. 077501–077505.  
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/abf916>
6. Yanlin Huang, Hyo Jin Seo. A Novel Red-Emitting Nano-Phosphor of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped  $\text{LaBWO}_6$  // Mater. Lett. 2012. V. 84. P. 107–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.051>
7. Sun C.X., Lin Z.B., Zhang L.Z., Huang Y.S., Wang Chin G.F. Phase Diagram, Growth and Optical Property of the  $\text{LaBWO}_6$  Crystal // J. Struct. Chem. 2013. V. 32. P. 1088–1092.  
<https://www.researchgate.net/publication/283843691>
8. Daoyun Zhu, Zhongfei Mu. Synthesis of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  Doped  $\text{LaBWO}_6$  for Evaluation as Potential Materials in Luminescent Display Applications // Displays. 2014. V. 35. P. 261–265.  
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2014.09.005>

9. Xiong F.B., Lin H.F., Ma Z., Wang Y.P., Lin H.Y., Meng X.G., Shen H.X., Zhu W.Z. Luminescence Properties of a Novel Red-Emitting Phosphor  $\text{LaBWO}_6: \text{Pr}^{3+}$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ) // *Opt. Mater.* 2017. V. 66. P. 474–479. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.002>
10. Bin Li, Xiaoyong Huang, Heng Guo, Yujia Zeng. Energy Transfer and Tunable Photoluminescence of  $\text{LaBWO}_6: \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  Phosphors for Near-UV White LEDs // *Dyes Pigments.* 2018. V. 150. P. 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.003>
11. Kaminskii A.A. Monoclinic  $\text{LaBWO}_6$ : A New SRS-Active Crystal // *Quant. Electron.* 2019. V. 49. P. 377–379. <https://doi.org/10.1070/QEL16980>
12. Джурицкий Б.Ф., Резник Е.М., Тананаев И.В. Синтез и физико-химические свойства боратовольфрамов редкоземельных элементов // *Журн. неорган. химии.* 1980. Т. 25. № 11. С. 2981–2987.
13. Палкина К.К., Сайфуддинов В.З., Кузнецов В.Г., Джурицкий Б.Ф., Лысанова Г.В., Резник Е.М. Структура и синтез кристаллов соединений  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$  // *Журн. неорган. химии.* 1979. Т. 24. № 5. С. 1193–1198.
14. Aleksandrov L., Komatsu T., Iordanova R., Dimitriev Y. Raman Spectroscopic Study of Structure of  $\text{WO}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  Glasses with no Color and Crystallization of  $\text{LaBWO}_6$  // *Opt. Mater.* 2011. V. 34. P. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.002>
15. Gancheva M., Aleksandrov L., Iordanova R., Dimitriev Y. Synthesis of Amorphous and Crystalline  $\text{LaBWO}_6$  Using Mechanochemical Activation // *J. Chem. Technol. Metall.* 2015. V. 50. № 4. P. 467–473.
16. Джурицкий Б.Ф., Лысанова Г.В. Соединения редкоземельных элементов со смешанными оксоанионами: синтез, строение, границы существования в ряду  $\text{La-Lu}$  // *Журн. неорган. химии.* 1998. Т. 43. № 12. С. 2065–2074.
17. Mu-Huai Fang, Zhen Bao, Wen-Tse Huang, Ru-Shi Liu. Evolutionary Generation of Phosphor Materials and Their Progress in Future Applications for Light-Emitting Diodes // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 13. P. 11474–11513. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00952>
18. Lei Zhao, Dandan Meng, Yanyan Li, Yun Zhang, Haiqing Wang. Tunable Emitting Phosphors  $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2: \text{Tm}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$  for Light-Emitting Diodes and Field Emission Displays // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 728. P. 564–570. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.025>
19. Jin X.Y., Xie Y., Tang R., Geng X., Che J.Z., Lou L.Y., Chen W.S., Deng B., Yu R.J. Novel Double Perovskite  $\text{Sr}_3\text{WO}_6: \text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$  Orange-Red Emitting Phosphors with High Thermal Stability for White LEDs // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 899. P. 162739. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162739>
20. Dai J., Zhao D., Zhang R.J., Jia L., Yao Q.X. Enhancing Luminescence Intensity and Improving Thermostability of Red Phosphors  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8: \text{Eu}^{3+}$  by Co-doping with  $\text{Sm}^{3+}$  Ions // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 891. P. 161973. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161973>
21. Yadav R.S., Monika, Rai S.B., Dhoble S.J. Recent Advances on Morphological Changes in Chemically Engineered Rare Earth Doped Phosphor Materials // *Prog. Solid State Chem.* 2020. V. 57. P. 100267. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2019.100267>
22. Moine B., Bizarri G. Degradation Mechanism of Phosphors by Vacuum Ultraviolet Excitation // *Opt. Mater.* 2006. V. 28. № 6–7. P. 587–591. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.067>
23. Zhang Z.H., Wang Y.H., Li X.X., Du Y.K., Liu W.J. Photoluminescence Degradation and Color Shift Studies of Annealed  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$  Phosphor // *J. Lumin.* 2007. V. 122–123. P. 1003–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.351>
24. Yang J., Zhang C., Peng C., Li C., Wang L., Chai R., Lin J. Controllable Red, Green, Blue (RGB) and Bright White Upconversion Luminescence of  $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  Nanocrystals through Single Laser Excitation at 980 nm // *Chemistry.* 2009. V. 15. № 18. P. 4649–4655. <https://doi.org/10.1002/chem.200802106>
25. Mahalingam V., Naccache R., Ventrone F., Capobianco J.A. Enhancing Upconverted White Light in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -Doped  $\text{GdVO}_4$  Nanocrystals via Incorporation of  $\text{Li}^+$  Ions // *Opt. Express.* 2012. V. 20. № 1. P. 111–119. <https://doi.org/10.1364/OE.20.000111>
26. Banski M., Podhorodecki A., Misiewicz J., Afzaal M., Abdelhady L.A., O'Brien P. Selective Excitation of  $\text{Eu}^{3+}$  in the Core of Small  $\beta\text{-NaGdF}_4$  Nanocrystals // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 801–807. <https://doi.org/10.1039/C2TC00132B>
27. Gao C., Zheng P., Liu Q. et al. Recent Advances of Upconversion Nanomaterials in the Biological Field // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 2474. <https://doi.org/10.3390/nano11102474>
28. Wang G., Jia G., Wang J., Kong H., Lu Y., Zhang C. Novel Rare Earth Activator Ions-Doped Perovskite-Type  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Phosphors: Facile Synthesis, Structure, Multicolor Emissions, and Potential Applications // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 877. P. 160217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160217>
29. Roy A., Dwivedi A., Mishra H., Rai A.K., Rai S.B. Generation of Color Tunable Emissions from  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  Co-doped  $\text{YTao}_4$  Phosphors through NIR Excitation Under Different Conditions (Variation of Concentration, Excitation Pump Power and the External Temperature) // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 865. P. 158938. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158938>
30. Lim C.S., Aleksandrovsky A.S., Molochev M.S., Oreshonkov A., Atuchin V. Structural and Spectroscopic Effects of  $\text{Li}^+$  Substitution for  $\text{Na}^+$  in  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{-CaGd}_{0.5}\text{Ho}_{0.05}\text{Yb}_{0.45}(\text{MoO}_4)_3$  Scheelite-Type Upconversion Phosphors // *Molecules.* 2021. V. 26. № 23. P. 7357. <https://doi.org/https://www.researchgate.net/publication/280610057> <https://doi.org/10.3390/molecules26237357>
31. Крутько В.А., Комова М.Г., Поминова Д.В. Синтез и люминесцентные свойства наноразмерных боратовольфрамов  $\text{Gd}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_9$  // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 11. С. 1210–1216. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1811009X>
32. Orlovskii Yu.V., Popov A.V., Platonov V.V., Fedorenko S.G., Sildos I., Osipov V.V. Fluctuation Kinetics of Fluores-

- cence Hopping Quenching in the  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  Spherical Nanoparticles // *J. Lumin.* 2013. V. 139 P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.029>
33. Fedorenko S.G., Popov A.V., Vagapova E.A., Baranchikov A.E., Orlovskii Yu.V. Concentration Self-Quenching of Luminescence in Crystal Matrices Activated by  $\text{Nd}^{3+}$  Ions: Theory and Experiment // *J. Lumin.* 2018. V. 198. P. 138–145. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2018.02.032>
  34. Diaz-Torres L.A., Barbosa-Garcia O., Pinto-Robledo V., David Sumida D., Hernandez J.M. Evidence of Energy Transfer among Nd Ions in Nd:YAG Driven by a Mixture of Exchange and Multipolar Interactions // *Opt. Mater.* 1998. V. 10. P. 319–326.
  35. Popov A.V., Fedorenko S.G., Krut'ko V.A., Iskhakova L.D., Komova M.G., Timofeeva E.E., Kononkova N.N., Orlovskii Yu.V. Impurity Fluorescence Self-Quenching in  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{BWO}_9$  Krystalline Powders: Experiment and Analysis // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 822. P. 153654. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153654>
  36. Reddy B.R., Venkateswarlu P. Energy up-conversion in  $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$  // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 5845–5850. <https://doi.org/10.1063/1.445754>
  37. Ikonnikov D.A., Voronov V.N., Molokeev M.S., Aleksandrovsky A.S. Upconversion Luminescence of  $\text{CsScF}_4$  Crystals Doped with Erbium and Ytterbium // *Opt. Mater.* 2016. V. 60. P. 584–589. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.016>
  38. Aleksandrovsky A.S., Gudim I.A., Krylov A.S., Malakhovskii A.V., Temerov V.L. Upconversion Luminescence of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:(\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+})$  Crystals // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 496. P. L18–L21. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.089>
  39. Ryabova A.V., Pominova D.V., Krut'ko V.A., Komova M.G., Loschenov V.B. Spectroscopic Research of Upconversion Nanomaterials Based on Complex Oxide Compounds Doped with Rare-Earth Ion Pairs: Benefit for Cancer Diagnostics by Upconversion Fluorescence and Radio Sensitive Methods // *Photon Lasers Med.* 2013. V. 2. № 2. P. 117–128. <https://doi.org/10.1515/plm-2013-0013>
  40. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
  41. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Soukka T., Resch-Genger U. Explaining the Influence of Dopant Concentration and Excitation Power Density on the Luminescence and Brightness of  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  Nanoparticles: Measurements and Simulations // *Nano Res.* 2019. V. 12. № 8. P. 1871–1879. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2450-4>
  42. Liu J., Deng H., Huang Z., Zhang Y., Chen D., Shao Y. Phonon-Assisted Energy Back Transfer-Induced Multicolor Upconversion Emission of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  Nanoparticles under Near-Infrared Excitation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 15412–15418.
  43. Punjabi A., Wu X., Tokatli-Apollon A., El-Rifai M., Lee H., Zhang Y., Wang C., Liu Z., Chan E.M., Duan C. Amplifying the Red-Emission of Upconverting Nanoparticles for Biocompatible Clinically Used Prodrug-Induced Photodynamic Therapy // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 10621–10630.
  44. Ермолаев В.Л., Свешикова Е.Б., Бодунов Е.Н. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе // *УФН.* 1996. Т. 166. № 3. С. 279–302.
  45. Becker P., van der Wolf B., Bohat'y L., Dong J., Kaminskii A.A. Monoclinic  $\text{LaBO}_2\text{MoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  – a New SE- and  $(\chi(2) + \chi(3))$ -Active Crystal for Multifunctional Lasers // *Laser Phys. Lett.* 2008. V. 5. № 10. P. 737–745. <https://doi.org/10.1002/lapl.200810056>

УДК 544.23:543.42

## РАСТВОРИМОСТЬ ЦИРКОНИЯ И РУБИДИЯ В НАТРИЕВЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2023 г. В. Е. Еремяшев<sup>1</sup>, \*, \*\*, Г. Г. Кориневская<sup>1, 2</sup>, М. А. Рассомахин<sup>1</sup>, Д. Е. Живулин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Челябинская обл., Миасс, 456317 Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: vee-zlat@mail.ru

\*\*e-mail: vee-zlat@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 30.08.2023 г.

В рамках поиска новых вариантов матричных материалов для остекловывания высокоактивных радиоактивных отходов различного состава и совершенствования способов их применения были синтезированы и изучены образцы матричных материалов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba}, \text{Ca})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ . Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии для образцов, полученных быстрым охлаждением из расплавов с содержанием рубидия 3.6–4.5 мол. %, зафиксировано формирование однородного стеклообразного вещества, установлены значения концентрации циркония, отражающие его растворимость в стекле, и присутствие равномерно распределенных кристаллов бадделеита, указывающих на избыточное содержание циркония в исходном расплаве. Для образцов с содержанием рубидия 6.7–8.5 мол. % установлено формирование вещества с менее однородной структурой и значительным присутствием цирконий- и рубидийсодержащих кристаллических фаз. На основе сравнения полученных результатов сделан вывод об оптимальном содержании циркония и рубидия в составе радиоактивных отходов при их иммобилизации методом остекловывания с использованием матричных материалов изученной системы.

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, иммобилизация, алюмоборосиликатное стекло, рубидий, цирконий, структура

**DOI:** 10.31857/S0002337X2309004X, **EDN:** HXFQMM

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема переработки и хранения больших объемов радиоактивных отходов (РАО) [1–4] определяет постоянный интерес к поиску новых вариантов матричных материалов для их иммобилизации методом остекловывания и исследованию структуры и свойств этих материалов. Наиболее привлекательным вариантом повышения емкости данных матричных материалов по отношению к объему вносимых РАО является получение комплексных стеклообразных материалов с участием радиоактивных изотопов из состава РАО в формировании структурных единиц стекла в качестве катионов-модификаторов (Cs, Rb, Sr, Ba) и катионов-сеткообразователей (Zr, Mo).

Рубидий относится к распространенным компонентам РАО [5, 6]. В структуре алюмоборосиликатных стекол ионы  $\text{Rb}^+$  участвуют в координации немостиковых атомов кислорода (O), связан-

ных с треугольниками  $\text{BO}_2\text{O}^-$ ,  $\text{BOO}_2^{2-}$  и тетраэдрами  $[\text{BO}_3\text{O}]^-$ ,  $[\text{SiO}_2\text{O}_2]^{2-}$ ,  $[\text{SiO}_3\text{O}]^-$  (O – мостиковый атом кислорода). Также они могут выступать как компенсаторы заряда четырехкоординированного алюминия и бора в тетраэдрах  $[\text{AlO}_4]^-$  и  $[\text{BO}_4]^-$ .

Цирконий, как и рубидий, также является распространенным и массовым компонентом реакторных РАО [5–8]. Присутствие  $\text{ZrO}_2$  в составе РАО при остекловывании приводит к участию ионов  $\text{Zr}^{2+}$  в формировании сетки стекла в составе комплексов  $[\text{ZrO}_6]^{2-}$  с участием ионов щелочных и щелочноземельных металлов в координации заряда этих комплексов [7–10]. Участие рубидия и циркония в формировании структурных единиц сетки стекла оказывает значительное влияние на степень полимеризации структуры стекол и их физико-химические свойства.

С целью поиска новых вариантов матричных материалов для остекловывания РАО с высоким содержанием рубидия и циркония и совершенствования способов их применения были синтезированы и изучены образцы материалов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba}, \text{Ca})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ , составы которых представляют интерес при иммобилизации РАО.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом быстрого охлаждения расплава (закалки) были синтезированы восемь образцов стекло-содержащих материалов, имитирующих материалы, которые могут быть получены методом остекловывания при иммобилизации РАО с высоким содержанием рубидия и циркония. Выбранный состав этих материалов отражает разное соотношение  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$  и возможное присутствие Ca, Sr и Ba. Коэффициенты, характеризующие мольное соотношение оксидов-стеклообразователей в составе материалов, имели следующие значения:  $K_1 = n(\text{SiO}_2)/n(\text{B}_2\text{O}_3) = 2.5$  и  $K_2 = n(\text{SiO}_2)/(n(\text{B}_2\text{O}_3) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)) = 2$ . Добавление  $\text{ZrO}_2$  в общий состав образцов составило 10 мол. % от суммы всех компонентов, представленных в оксидах.

Для синтеза из реактивов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  квалификации “ос. ч.” и  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{ZrO}_2$  квалификации “х. ч.” были подготовлены исходные смеси с рассчитанным сочетанием компонентов. Высокотемпературный синтез образцов был проведен плавлением и быстрым охлаждением (закалкой) полученного расплава по методике, описанной ранее [11–13]. Для этого все смеси после тщательного перемешивания были помещены в платиновые тигли и нагреты в электропечи до 1200–1250°C. После выдержки при максимальной температуре для гомогенизации полученные расплавы были вылиты на металлическую поверхность и охлаждены до комнатной температуры. Дополнительно была выполнена термообработка (отжиг) полученных образцов в электропечи при температуре 600°C в течение 4 ч.

Получение изображений поверхности образцов, изучение однородности, определение содержания и распределения химических элементов в объеме образцов было выполнено методом рентгеноспектрального анализа (РСА) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3, оснащенном энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford Instrument X-act. Измерения проводились с ускоряющим напряжением 15–20 кВ на четырех разных участках полированной поверхности каждого образца с размерами  $4 \times 4$  мкм. Точность определения среднего значения содержания химических элементов составила  $\pm 0.5$  мас. %. Карты распределения характеристического излучения, отражающие распределение

химических элементов по поверхности образцов, были получены наложением пяти последовательных кадров с временем набора 262 с.

Фазовый состав образцов материалов после их синтеза был изучен методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы регистрировались на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $2\theta$  от 5° до 90°.

Исследование структурных особенностей стекла в полученных образцах было проведено методом инфракрасной спектроскопии с использованием методики прессования исследуемого вещества с KBr и регистрации спектров на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в диапазоне 400–2000  $\text{cm}^{-1}$ . Для сравнения были использованы ИК-спектры образцов стекол аналогичного состава, ранее синтезированных нами без добавления циркония.

Измерение плотности синтезированных образцов было выполнено на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (АККУПИК 1340, Micromeritics, США) для навесок массой 0.9–1.2 г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения химического состава образцов (табл. 1) указывают на его соответствие запланированному содержанию натрия, щелочноземельных элементов, алюминия, циркония и кремния. Несколько заниженное содержание рубидия и бора является следствием частичного испарения этих компонентов при синтезе и сложности количественного определения их содержания методом РСА. Карты распределения химических элементов на поверхности участков образцов без кристаллов подтверждают равномерное распределение всех химических элементов.

Концентрация  $\text{ZrO}_2$ , отражающая растворимость циркония в стекле, во всех образцах лежит в диапазоне 8.03–9.48 мол. %, что соответствует 12.35–15.43 мас. % и ниже содержания  $\text{ZrO}_2$  в исходной смеси (10 мол. %). Наибольшее содержание циркония в стекле установлено в образце NRZ-4, который отличается более высоким содержанием натрия.

Изображения полированной поверхности образцов, полученные в обратно-рассеянных электронах с помощью сканирующей электронной микроскопии, указывают на то, что образцы с более низким содержанием рубидия более однородные. Они состоят из стекла и кристаллов небольшого размера, неравномерно распределенных в объеме образцов в результате их гравитационного оседания в расплаве (рис. 1). По данным РСА, химический состав этих кристаллов соответствует бадделиту ( $\text{ZrO}_2$ ).

В образцах с более высоким содержанием рубидия присутствуют зоны стекла, чередующиеся со значительно раскристаллизованными участками

**Таблица 1.** Химический состав синтезированных образцов

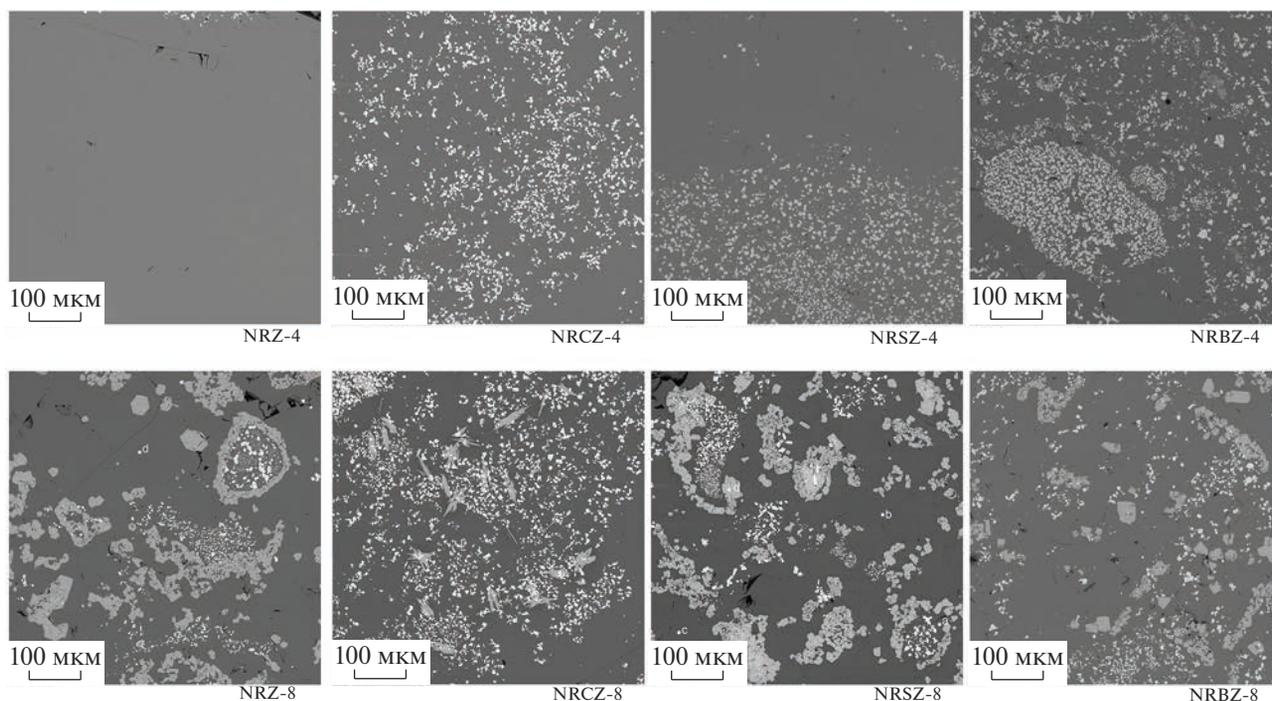
Образец	С, мол. %/мас. %						
	оксиды-модификаторы			оксиды-стеклообразователи			
	Na <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	MO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
NRZ-4	17.40/14.34	3.69/9.18	0	5.07/6.87	20.12/18.63	44.31/35.41	9.42/15.43
NRZ-8	14.43/11.33	6.75/15.97	0	5.27/6.80	24.65/21.74	40.32/30.69	8.58/13.39
			CaO				
NRCZ-4	14.75/12.13	4.49/11.14	5.67/4.22	4.92/6.65	16.99/15.69	44.20/35.23	8.97/14.66
NRCZ-8	10.01/7.74	8.45/19.71	5.62/3.94	5.60/7.13	16.88/14.67	45.40/34.04	8.03/12.35
			SrO				
NRSZ-4	14.31/11.51	4.03/9.77	4.36/5.86	5.19/6.87	18.93/17.10	44.33/34.56	8.85/14.15
NRSZ-8	11.12/8.48	7.35/16.91	4.59/5.84	5.71/7.15	20.16/17.26	42.83/31.65	8.24/12.49
			BaO				
NRBZ-4	14.00/10.89	3.68/8.62	5.23/10.06	5.32/6.81	16.14/14.10	46.48/35.03	9.15/14.14
NRBZ-8	10.37/7.58	7.37/16.25	5.57/10.07	5.05/6.07	16.08/13.20	46.09/32.66	9.48/13.78

(см. рис. 1). На этих участках установлено присутствие кристаллов оксида циркония, цирконосиликата рубидия и алюмосиликата рубидия.

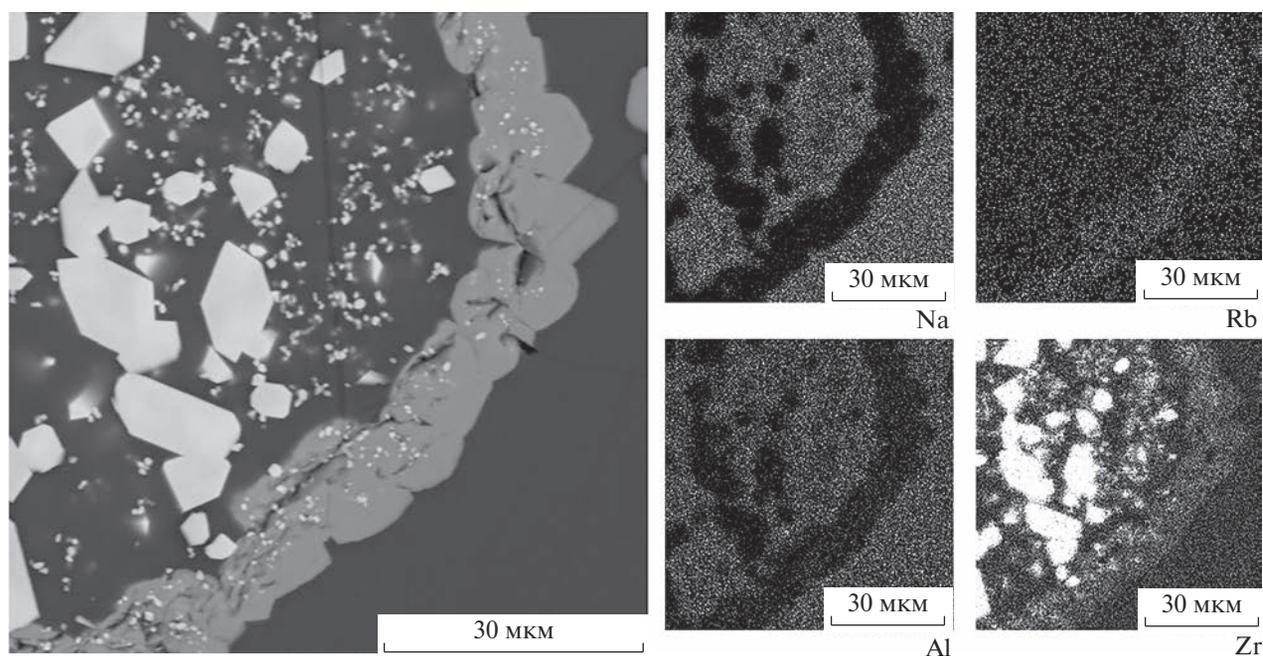
Химический состав кристаллов первого вида хорошо соответствует бадделиту (100% ZrO<sub>2</sub>), который представлен небольшими включениями разного размера (1–20 мкм), неравномерно распределенными в объеме образцов. Внешний вид данных

кристаллов указывает на то, что их образование связано с неполным растворением циркония в расплаве вследствие его избыточного содержания и вторичной кристаллизацией бадделита при охлаждении расплава.

Кристаллы второго вида, присутствующие в большом количестве в образцах с более высоким содержанием рубидия (рис. 2), образуют кайму око-



**Рис. 1.** Изображения наиболее неоднородных участков образцов синтезированного материала, полученные методом электронной микроскопии.



**Рис. 2.** Электронные изображения и карты распределения натрия, рубидия, алюминия и циркония, полученные для зоны кристаллизации бадделеита и цирконосиликата рубидия в образце NRZ-8.

ло кристаллов бадделеита (NRZ-8, NRSZ-8) и отдельные скопления (NRBZ-8). В образце NRCZ-8 данный вид кристаллов вытянутой игольчатой расщепленной формы удалось получить в заметном количестве только при условии более медленного охлаждения расплава в выключенной электропечи без закалки. Химический состав данных кристаллов соответствует цирконосиликату рубидия  $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$  (табл. 2), который является структурным аналогом калиевого цирконосиликата  $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$  [14]. Подобные кристаллы состава  $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ранее были синтезированы только методом ионного обмена в водной среде [15].

По данным PCA, химический состав третьего вида кристаллов, редко встречающихся только в образцах NRSZ-8 и NRBZ-8 в ассоциации с цирконосиликатом (рис. 3), соответствует алюмоси-

ликату рубидия  $\text{RbAlSi}_2\text{O}_{10}$  (рубидиевый микроклин, рубиклин).

На дифрактограммах всех образцов в области  $2\theta = 23^\circ - 33^\circ$  присутствует невысокое широкое гало, характерное для стекол, полученных быстрым охлаждением расплава (рис. 4). Форма данного гало и положение его максимума на дифрактограммах одинаковы для всех образцов, что отражает их близкий химический состав и подобие структуры.

На всех дифрактограммах зафиксированы отражения, соответствующие  $\text{ZrO}_2$  (бадделеит) [16], и интенсивность этих отражений выше на дифрактограммах образцов с более низким содержанием рубидия (3.6–4.5 мол. %). На дифрактограммах образцов с более высоким содержанием рубидия (6.7–8.5 мол. %) доминируют отражения, характерные для кристаллов с гексагональной элементарной ячейкой ( $a = 7.0502(7)$ ,  $c = 10.2093(18)$ ,

**Таблица 2.** Химический состав кристаллов в образцах

Образец	Зона	C, мол. %/мас. %				Кристалл
		$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$	
NRZ-8	22529g	18.3/37.3	0	23.2/25.5	57.5/37.2	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
NRCZ-8	23213g	18.4/36.0	0	19.0/24.6	62.6/39.4	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
NRSZ-8	22530d	17.3/36.6	14.8/17.1	0	67.9/46.3	$\text{RbAlSi}_2\text{O}_{10}$
	22530h	19.2/38.2	0	19.9/25.3	58.9/36.5	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
NRBZ-8	22857q	16.0/32.1	0	20.4/27.0	63.6/40.9	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$

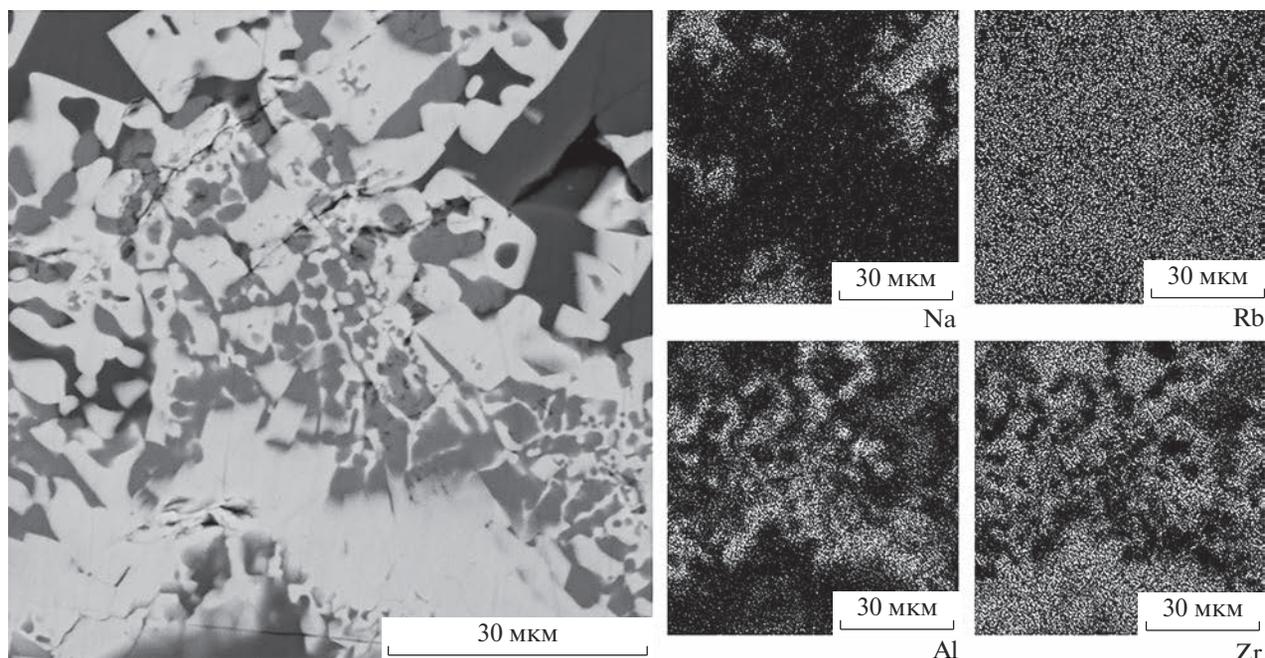


Рис. 3. Электронные изображения и карты распределения натрия, рубидия, алюминия и циркония, полученные для зоны кристаллизации цирконосиликата и алюмосиликата рубидия в образце NRZ-8.

$V = 439.47(8)$ ), изоструктурных по отношению к  $K_2ZrSi_3O_9$  [15]. Данный набор отражений соответствует фазе  $Rb_2ZrSi_3O_9$ . Отсутствие на всех дифрактограммах отражений рубидиевого микроклина  $RbAlSi_2O_{10}$  [17] указывает на незначительное присутствие данной кристаллической фазы в образцах.

Полосы поглощения в зарегистрированных ИК-спектрах синтезированных образцов (рис. 5) хорошо соответствуют спектрам боросиликатных стекол [18–20]. В области  $400–800\text{ см}^{-1}$  всех спектров присутствует полоса поглощения с максимумом около  $430\text{ см}^{-1}$ , обусловленная деформационными колебаниями мостиков  $Si(Al,B)-O-Si$ . Появление дополнительной полосы с максимумом около  $500–510\text{ см}^{-1}$  можно отнести к присутствию бадделеита, в ИК-спектре которого наблюдается интенсивное поглощение в этой части спектра. Наблюдаемая асимметричная широкая полоса  $700–800\text{ см}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями планарных треугольников  $[BO_3]$  ( $710\text{ см}^{-1}$ ), валентными колебаниями связи  $Al-O$  в тетраэдрах  $[AlO_4]^-$  ( $730\text{ см}^{-1}$ ) и валентными колебаниями мостиков  $-Si-O-Si-$  ( $760\text{ см}^{-1}$ ) [20].

В области  $800–1200\text{ см}^{-1}$  всех приведенных ИК-спектров доминирует интенсивная полоса поглощения с максимумом около  $1000\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса имеет сложную форму и фактически является суперпозицией нескольких компонентов, которые соответствуют антисимметричным валентным колебаниям связи  $B-O$  в тетраэдрах  $[BO_4]^-$

( $880–920\text{ см}^{-1}$ ), немостиковым связям  $Si-O-$  ( $950–980\text{ см}^{-1}$ ) и мостиковым связям  $Si(Al,B)-O-Si$  (около  $1050\text{ см}^{-1}$ ). Наблюдаемое изменение фор-

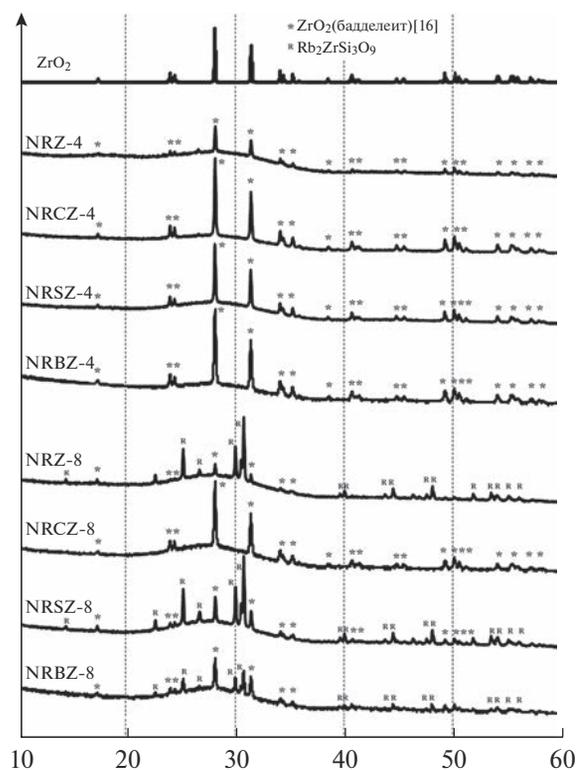


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных образцов.

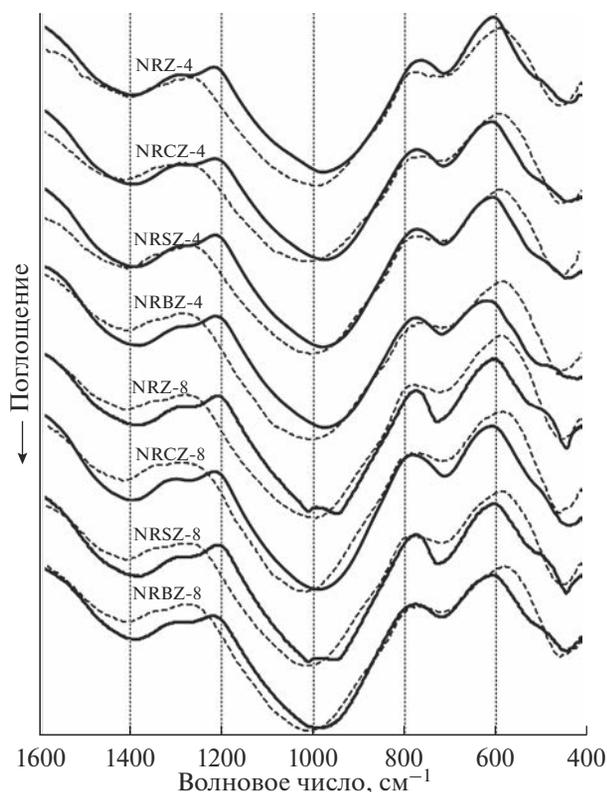


Рис. 5. ИК-спектры пропускания образцов, синтезированных с добавлением (сплошные линии) и без добавления циркония (штриховые линии).

мы этой полосы по сравнению со спектрами стекол, синтезированных без циркония, можно объяснить уменьшением содержания тетраэдров  $[\text{BO}_4]^-$  и увеличением концентрации мостиковых связей  $\text{Si}(\text{Al}, \text{B})-\text{O}-\text{Si}$ .

В области  $1200-1600 \text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения с максимумами около  $1275$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены колебаниями планарных треугольников  $[\text{BO}_3]$ . Увеличение их интегральной ин-

Таблица 3. Плотность образцов

Образец*	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Образец**	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
NR-4	2.574	NRZ-4	2.792
NRC-4	2.612	NRCZ-4	2.880
NRS-4	2.662	NRSZ-4	2.899
NRB-4	2.785	NRBZ-4	3.094
NR-8	2.659	NRZ-8	2.869
NRC-8	2.696	NRCZ-8	2.933
NRS-8	2.732	NRSZ-8	2.951
NRB-8	2.863	NRBZ-8	3.112

\* Образцы, синтезированные без добавления циркония

\*\* Образцы, синтезированные с добавлением циркония.

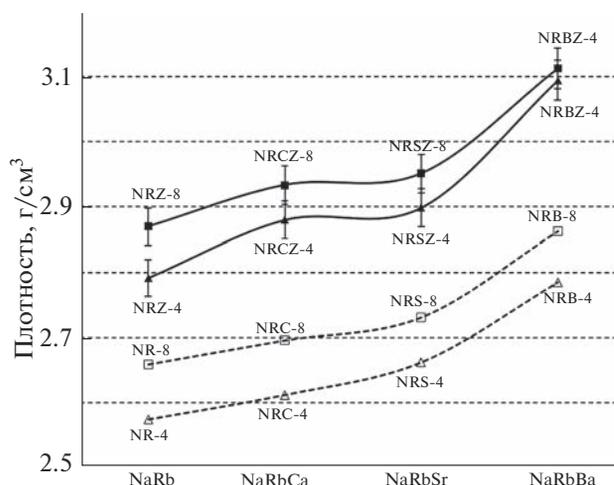


Рис. 6. Плотность образцов, синтезированных с добавлением (сплошные линии) и без добавления циркония (штриховые линии), в зависимости от набора щелочных и щелочноземельных катионов-модификаторов в их составе.

тенсивности в ИК-спектрах цирконийсодержащих образцов по сравнению со спектрами образцов, синтезированных без циркония (пунктирные линии) указывает на увеличение содержания треугольников  $[\text{BO}_3]$  в структуре стекол с цирконием.

Средние значения плотности, рассчитанные на основе данных трех определений для каждого образца, приведены в табл. 3. Эти значения лежат в пределах от  $2.79$  до  $3.11 \text{ г/см}^3$ , различие в плотности между образцами хорошо объясняются отличием в химическом составе. Наименьшей плотностью обладают образцы, не содержащие щелочноземельных катионов. Плотность образцов выше в серии с более высоким содержанием рубидия ( $6.7-8.5 \text{ мол. } \%$ ) и последовательно возрастает при переходе от кальциевого стекла к стеклам, содержащим стронций и барий (рис. 6). Установленный диапазон значений плотности выше величин, полученных нами для аналогичных по составу образцов данной системы, ранее синтезированных без добавления циркония.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В образцах стеклосодержащих матричных материалов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba}, \text{Ca})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ , полученных охлаждением расплава с более низким содержанием рубидия ( $3.6-4.5 \text{ мол. } \%$ ), наблюдается формирование вещества с однородной высокополимеризованной структурой алюмоборосиликатного стекла с относительно высокой концентрацией циркония и равномерным распределением всех компонентов. Присутствие в стеклянной матрице небольших кристаллов

бадделеита отражает количество избыточного циркония в расплаве.

Образцы, синтезированные из расплава с более высоким содержанием рубидия (6.7–8.5 мол. %), характеризуются менее однородной структурой и более высокой концентрацией кристаллических фаз. Цирконий наблюдается не только в структурных единицах стекла и кристаллах бадделеита, но и в составе кристаллов цирконосиликата рубидия. Формирование рубидиевого цирконосиликата сопровождается уменьшением доли кристаллов бадделеита. На отдельных участках также обнаружено присутствие кристаллов алюмосиликата рубидия (рубидиевого микроклина, рубиклина). Значительная неоднородность и раскристаллизация этих образцов является следствием избыточного содержания рубидия и циркония в расплаве.

Процесс растворения 10 мол. %  $ZrO_2$  в исследуемых рубидийсодержащих боросиликатных стекло-керамических материалах связан с распределением большей его части (8–9.5 мол. %) в структуре стекла. Формирование кристаллических фаз с участием избыточного циркония (0.5–2 мол. %) обусловлено недостатком ионов натрия для компенсации заряда ионов  $Zr^{2+}$  при его встраивании в структуру стекла.

Таким образом, внесение 10 мол. %  $ZrO_2$  является избыточным во всем диапазоне изученных составов матричных материалов. Более низкое содержание рубидия в составе матричных материалов для иммобилизации циркония является предпочтительным вследствие большей однородности получаемых материалов. Все это указывает на необходимость ограничения содержания оксида циркония до ~8 мол. % и оксида рубидия до ~4 мол. % в составе ПАО при их иммобилизации методом остекловывания с использованием матричных материалов изученной системы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Подготовка образцов, исследование выбранными методами и обработка результатов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20024, <https://rscf.ru/project/22-23-20024/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A.* Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. N. Y.: Nova Science, 2009. 445 p.
2. *Donald I.W.* Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. N. Y.: Wiley, 2010. 507 p. <https://doi.org/10.1002/9781444319354>
3. *Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N.* An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102702-8.00001-7>
4. *Singh B.K., Hafeez M.A., Kim H., Hong S., Kang J., Um W.* Inorganic Waste Forms for Efficient Immobilization of Radionuclides // ACS ES&T Eng. 2021. V. 1. № 8. P. 1149–1170. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00184>
5. *Quintas A., Caurant D., Majerus O., Loiseau P., Charpentier T., Dussossoy J.-L.*  $ZrO_2$  Addition in Soda-Lime Aluminoborosilicate Glasses Containing Rare Earths: Impact on the Network Structure // J. Alloys Compd. 2017. V. 714. P. 47–62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.182>
6. *Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V., Marra J.C., Maty J., Nenoff T.M., Riley B.J., Seigny G.J., Soelberg N., Strachan D., Thallapally P.K., Westsik J.H., Jr.* Closed Fuel Cycle Waste Treatment Strategy, FCRD-MRWFD-2015-000674. PNNL-24114. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2015. [https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-24114.pdf](https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-24114.pdf)
7. *Lu X. et al.* Effect of  $ZrO_2$  on the Structure and Properties of Soda-Lime Silicate Glasses from Molecular Dynamics Simulations // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 491. P. 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.013>
8. *Chen H., Marcial J., Ahmadzadeh M., Patil D., McCloy J.S.* Partitioning of Rare Earths in Multiphase Nuclear Waste Glass-Ceramics // Int. J. Appl. Glass Sci. 2020. V. 11. P. 660–675. <https://doi.org/10.1111/ijag.15726>
9. *Keshavarzi A., Russel C.* The Effect of  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  Addition on the Crystallization of  $Ce^{3+}$  Doped Yttrium Aluminium Garnet from Glasses in the System  $Y_2O_3/Al_2O_3/SiO_2/AlF_3$  // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. № 2. P. 278–83. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.012>
10. *Guo Y., Liu C., Wang J., Ruan J., Li X., Han J., Xie J.* Effect of  $ZrO_2$  Crystallization on Ion Exchange Properties in Aluminosilicate Glass // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 5. P. 2179–2184. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.001>
11. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I.* Thermal Study of Melting, Transition and Crystallization of Rubidium and Caesium Borosilicate Glasses // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 18368–18372. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.169>
12. *Еремяшев В.Е., Мазур А.С., Толстой П.М., Осипова Л.М.* Исследование особенностей структуры рубидиевых боросиликатных стекол методом ЯМР-спектроскопии // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 538–543. <https://doi.org/10.1134/S0020168519050054>
13. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I.* Cerium Influence on the Thermal Properties and Structure of High-Alkaline Borosilicate Glasses // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139. № 2. P. 991–997. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08472-6>
14. *Arima M., Edgar A.D.* Stability of Wadeite ( $Zr_2K_4Si_6O_{18}$ ) under Upper Mantle Conditions: Petrological Implications // Contr. Mineral. Petrol. 1980. V. 72. № 2.

- P. 191–195.  
<https://doi.org/10.1007/bf00399479>
15. *Fewox C.S., Kirumakki S.R., Clearfield A.* Structural and Mechanistic Investigation of Rubidium Ion Exchange in Potassium Zirconium Trisilicate // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 3. P. 384–392.  
<https://doi.org/10.1021/cm061835x>
16. *Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N.* The Power of Databases: the RRUFF Project // *Highlights in Mineralogical Crystallography* / Eds. Armbruster T., Danisi R.M. Berlin: Gruyter, 2015. P. 1–30.  
<http://rruff.info>
17. *Kyono A., Kimata M.* Refinement of the Crystal Structure of a Synthetic Non-Stoichiometric Rb-Feldspar // *Miner. Mag.* 2001. V. 65. № 4. P. 523–531.  
<https://doi.org/10.1180/002646101750377542>
18. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds // *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. N. Y.: Wiley, 1986. 484 p.  
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
19. *Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Осипова Л.М.* Изучение влияния замещения катиона натрия катионами щелочноземельных металлов на структуру боросиликатных стекол // *Стекло и керамика*. 2011. № 7. С. 3–7.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-011-9353-5>
20. *Wan J., Cheng J., Lu P.* The Coordination State of B and Al of Borosilicate Glass by IR Spectra // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater.* 2008. V. 23. P. 419–421.  
<https://doi.org/10.1007/s11595-007-3419-9>

УДК 544.169

## КОНТЕНТ-АНАЛИЗ ДАННЫХ О ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ФТОРИДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2023 г. Л. А. Ваймугин<sup>1</sup>, К. С. Никонов<sup>1</sup>, Л. В. Моисеева<sup>2</sup>, М. Н. Бреховских<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия  
<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 12.07.2023 г.

С использованием контент-анализа и среды программирования Python выявлен ряд закономерностей, определяющих термические свойства фторидных и модифицированных фторидных стекол. Проведена классификация составов по температуре стеклования  $T_g$  и разности температур начала кристаллизации  $T_x$  и стеклования  $T_x - T_g$ . Установлено, что использование правила Каузмана для фторидных и модифицированных другими галогенами фторидных стекол более надежно при использовании соотношения  $T_g/T_m$  по сравнению с соотношением  $T_g/T_l$ . Изучен качественный характер влияния модификации состава по аниону на характеристические температуры (температуру стеклования  $T_g$ , температуру начала кристаллизации  $T_x$ , температуру пика кристаллизации  $T_c$ , температуру начала плавления  $T_m$  и температуру ликвидуса  $T_l$ ) и критерии устойчивости к кристаллизации (критерий Груби  $K$ , критерий Саади–Пуле  $S$ , приведенный интервал термической стабильности  $H$ , интервал термической стабильности  $T_x - T_g$ , приведенные температуры стеклования  $T_g/T_m$  и  $T_g/T_l$ ).

**Ключевые слова:** термические свойства, характеристические температуры, фторидные стекла, зависимость состав–свойство, интерпретационные модели

DOI: 10.31857/S0002337X23090154, EDN: GBYKDO

### ВВЕДЕНИЕ

Термические свойства разупорядоченных сред – важный вопрос химии стеклообразного состояния и материаловедения [1, 2]. Для практического применения стеклообразного материала необходимо наличие информации о его характеристических температурах, поскольку на основе этих данных возможен выбор подходящих составов. В качестве примера в табл. 1 показано соответствие характеристических температур областям применения фторидных и модифицированных фторидных стекол.

Поиск новых закономерностей термических свойств для фторидных стекол путем анализа большого количества литературных данных при помощи статистических подходов представляется актуальным, так как другие применяемые теоретические методы имеют недостатки.

С одной стороны, следует учитывать высокую ресурсоемкость и низкую точность квантовохимических расчетов [9], моделирования методами молекулярной динамики [10], формирования предсказательных моделей на основе машинного обучения [11, 12] и их сочетаний [13] по отношению к

некристаллическим объектам теоретического исследования. Как правило, в таких работах проводится оптимизация разупорядоченных континуальных или кластерных моделей, состоящих из большого количества атомов, что требует значительных расчетных ресурсов и четко сформулированных моделей жидкого состояния.

С другой стороны, предсказательные расчеты физико-химических свойств стекол при помощи эмпирических расчетных методов, например аддитивного метода Аппена [14] и метода замещения Гельгофа–Томаса [15], применимы только для оксидных стекол на основе  $\text{SiO}_2$ .

Известно, что применение статистических подходов при обработке количественной химической информации наиболее распространено в аналитической [16] и медицинской [17] химии. Примеры их применения к стеклообразному состоянию неизвестны.

Существование таких баз данных свойств стекол, как SciGlass, Interglad и GlassBank [18, 19], свидетельствует о том, что стеклообразные материалы и их свойства представлены в многочисленных

**Таблица 1.** Соответствие характеристических температур фторидных и модифицированных фторидных стекол их областям применения

$T$	Значения	Процесс	Устройство/Материал	Область применения
$T_g$	Низкие	Вытягивание волокон	Волоконные световоды	Оптика и фотоника [3–5]
$T_x$	Низкие	Термообработка	Стеклокристаллические оптические среды, лазеры	
$T_x$	Высокие	—	Стекла, устойчивые к кристаллизации	
$T_m$ и $T_l$	Низкие	Переплавка стеклобоя, в т.ч. с радиоактивными отходами	Регенерированное стекло или матрица (носитель) для иммобилизации радиоактивных отходов	Переработка отходов фторидного стекла [6] и утилизация радиоактивных отходов [7]
	Высокие	Абляция	Инфракрасные головки самонаведения ракет	Системы наведения [8]

работах, следовательно, практичным решением проблемы поиска новых закономерностей термических свойств стекол может быть адаптация известных методов системной обработки информации, полученной из отдельных публикаций [20]. Нами предложен метод контент-анализа как количественный метод анализа содержимого текстовых источников, содержащих информацию о стеклообразных материалах.

Целью данной работы является проверка ряда статистических гипотез для обнаружения новых закономерностей термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол методом контент-анализа.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

**Адаптация метода контент-анализа.** Контент-анализ — количественный анализ выборки текстов для последующей интерпретации выявленных закономерностей.

В качестве теоретического обоснования в данной работе выступает концепция химического пространства, в котором возможные соединения или многокомпонентные системы на их основе систематизированы вместе с физико-химическими свойствами заданным набором граничных условий. Выбрана область химического пространства, занятая фторидными и модифицированными фторидными стеклами, т.е. область составов, для которой выбраны фазовые (существование в виде аморфной фазы) граничные условия и граничные условия составов (многокомпонентные системы на основе неорганических фторидов).

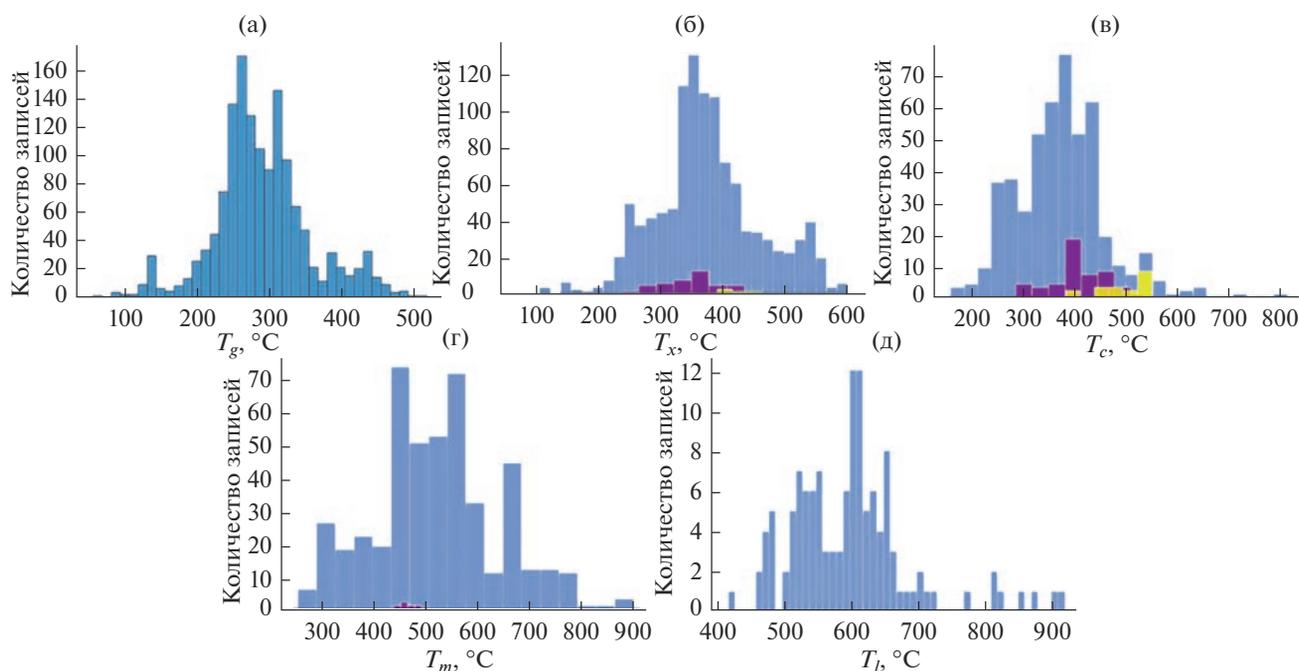
В данной статье решались задачи по проверке статистических гипотез (СГ), связанных с характеристическими температурами и критериями устойчивости к кристаллизации. СГ связаны с определением изучаемого множества составов (СГ1), его

делением на подмножества при помощи классификации по термическим свойствам (СГ2), поиском внутренних закономерностей, т.е. качественного влияния модификации по аниону на термические свойства (СГ3 и СГ6) и проверкой валидности закономерностей, характерных для оксидных стекол, а именно: двух критериев устойчивости к кристаллизации — правила Каузмана (СГ4) и температуры ликвидуса  $T_l$  (СГ5).

В качестве генеральной совокупности выступает множество термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол, а в качестве частной выборки — множество литературных значений термических свойств составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, систематизированных в базе данных.

**Набор данных.** В результате обработки 240 научных и научно-технических источников при фиксации единиц анализа было выделено 1470 составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, с которым и были сопоставлены соответствующие условия эксперимента, характеристические температуры, критерии устойчивости к кристаллизации и ссылка на источник.

В собранной базе данных состав как функция нескольких переменных имеет качественное представление, т.е. описан через модификации по аниону и пары стеклообразователей. В связи с этим на данной выборке оказалась возможной проверка гипотез о качественном влиянии состава, в частности, введения нефторидных анионов ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) или сочетаний стеклообразователей ( $ZnF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $InF_3$ ,  $FeF_3$ ,  $CdF_2$ ,  $ZrF_4$ ,  $BiF_3$ ,  $NbF_5$ ,  $AlF_3$ ,  $GaF_3$ ,  $HfF_4$ ,  $SnF_2$ ,  $YF_3$ ,  $ScF_3$ ,  $ThF_4$ ,  $BeF_2$ ,  $UF_4$ ) на термические свойства фторидных и модифицированных фторидных стекол. Фториды свинца и кадмия были зачислены в разряд стеклообразователей как исключения из правил, указанные в работе [21].



**Рис. 1.** Диаграммы значений характеристических температур стекол: температуры стеклования  $T_g$  (а), температуры начала кристаллизации  $T_x$  (б), температуры пика кристаллизации  $T_c$  (в), температуры начала плавления  $T_m$  (г), температуры ликвидуса  $T_l$  (д); диаграммы фиолетового цвета соответствуют вторым характеристическим температурам, а диаграммы желтого цвета – третьим характеристическим температурам при сложных (многостадийных) процессах.

Данные были обработаны и визуализированы средствами библиотек Pandas, Scipy, Plotly, Seaborn в среде программирования Python.

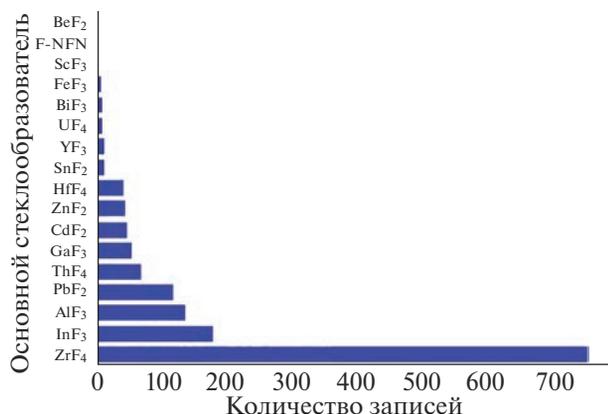
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Гипотеза о распределении значений характеристических температур (СГ1).** Перед тем как приступить к поиску закономерностей термических свойств для фторидных и модифицированных фторидных стекол, целесообразно определить набор данных как множество, что приводит к необходимости проверки СГ1, заключающейся в том, что множество характеристических температур и составов в данной выборке определено фазовыми граничными условиями и граничными условиями составов. На рис. 1 представлена визуализация значений характеристических температур стекол, содержащихся в базе данных.

В данной выборке наиболее полно представлены значения характеристических температур, а именно: температуры стеклования  $T_g$  (рис. 1а) и температуры начала кристаллизации  $T_x$  (рис. 1б), при этом почти в 1.5 раза менее полно представлены значения температуры пика кристаллизации  $T_c$  (рис. 1в) и температуры начала плавления  $T_m$  (рис. 1г). Наименее полно представлены значения температуры ликвидуса  $T_l$  (рис. 1д). Подоб-

ное распределение данных о характеристических температурах можно объяснить тем, что для изучения процессов стеклообразования, а также для усовершенствования технологии получения стекол более важными и информативными являются температуры  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ . Поэтому, учитывая трудности термического анализа фторидных стекол, связанные в т.ч. с пирогидролизом фторидов, исследователи часто не нагревают материал до температур ликвидуса при термическом анализе.

Наличие на рис. 1б и 1в столбцов синего, желтого и фиолетового цветов связано с протеканием многоэтапной кристаллизации для части составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, что на термограммах отмечается как первый, второй и третий экзотермические пики кристаллизации. Наличие на рис. 1г столбцов синего и фиолетового цветов связано с тем, что для некоторой части составов фторидных и модифицированных фторидных стекол наблюдается многостадийное плавление, которое на термограммах выглядит как последовательность первого и второго эндотермических пиков плавления соответственно. Стоит отметить, что значительный температурный интервал между  $T_l$  и  $T_m$  можно наблюдать в случае многостадийного плавления, что может быть связано с наличием нескольких эндотермических пиков плавления.



**Рис. 2.** Распределение составов фторидных и модифицированных фторидных стекол по основному стеклообразователю (F-NFN – fluoride-not found networker – стекло на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов).

На рис. 2 представлены изученные составы стекол. По данным рис. 2 можно заключить, что составы из выборки в значительной степени представлены фторцирконатными (на основе ZrF<sub>4</sub>), фторалюминатными (на основе AlF<sub>3</sub>), фториндатными (на основе InF<sub>3</sub>) и фторсвинцовыми (на основе PbF<sub>2</sub>) стеклами.

**Гипотеза о классификации стекол по термическим свойствам (СГ2).** После определения набора данных при помощи граничных условий как множества изучаемых термических свойств (рис. 1) и составов (рис. 2) стало возможным изучение его особенностей. В данном случае представляет интерес делимость вышеуказанного множества на подмножества, что возможно при помощи классификации по термическим свойствам. Разделение на подмножества может быть полезно при распределении составов стекол по возможным областям применения. Поэтому актуальна проверка СГ2, в соответствии с которой множество составов стекол в выборке можно разграничить на подмножества по термическим свойствам. Стекла можно условно классифицировать по термическим свойствам следующим образом. Если принять условное деление оксидных стекол на легкоплав-

кие ( $T_g < 600^\circ\text{C}$ ) и тугоплавкие ( $T_g > 600^\circ\text{C}$ ) стекла [22–24], то все фторидные стекла можно отнести к легкоплавким (рис. 1). Стекла можно разделить по значению разности  $T_x - T_g$  на устойчивые к кристаллизации ( $T_x - T_g > 70^\circ\text{C}$ ) и неустойчивые к кристаллизации ( $T_x - T_g < 70^\circ\text{C}$ ) [25, 26].

Данный критерий для классификации был выбран, поскольку такие характеристические температуры, как  $T_g$  и  $T_x$ , наиболее значимы в термических исследованиях стекол любых классов. Также стоит отметить, что интервал между  $T_g$  и  $T_x$  (интервал термической стабильности) определяет условия получения волокна из стеклянных заготовок, при этом от величины этого интервала зависит устойчивость волокна к кристаллизации во время изготовления. Визуализация множества составов в координатах “ $T_g - (T_x - T_g)$ ” относительно модифицирующих анионов и стеклообразователей представлена на рис. 3 и 4.

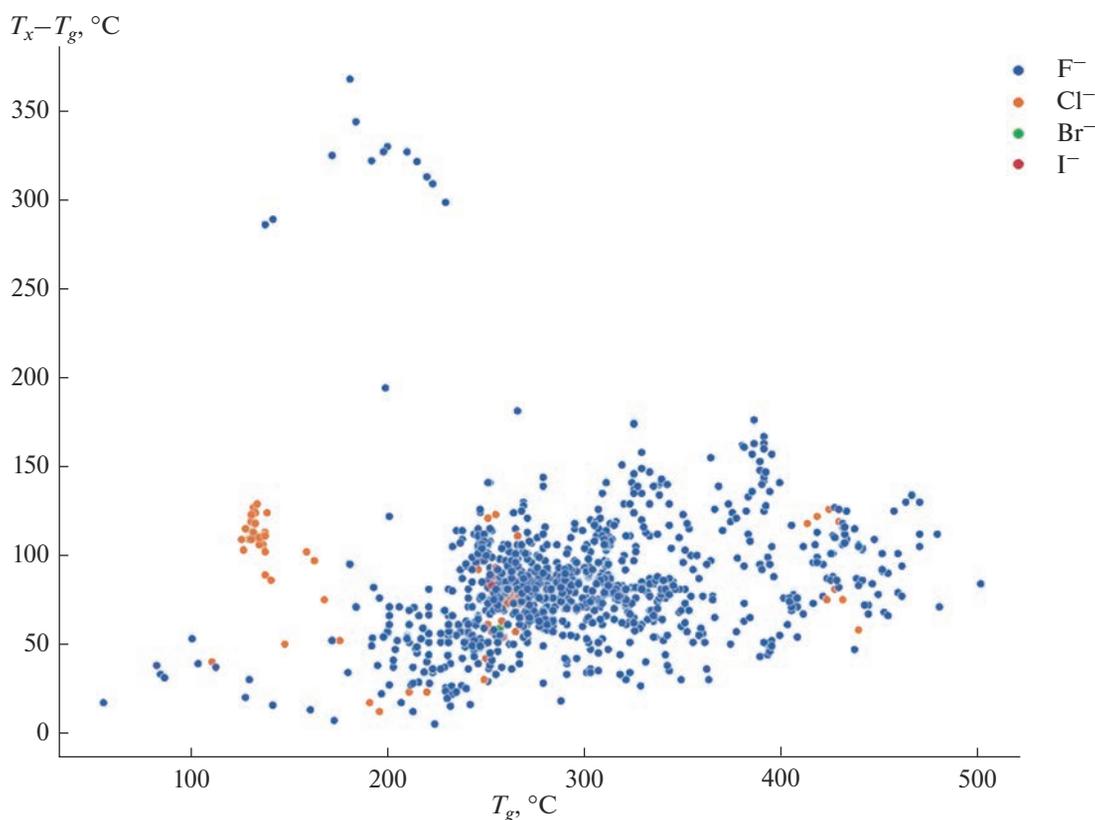
На основании выбранного критерия составы были распределены по двум группам (с низкой устойчивостью к кристаллизации и с высокой устойчивостью к кристаллизации). Результаты классификации представлены в табл. 2.

С одной стороны, в выборке были обнаружены составы с низкими значениями разности  $T_x - T_g$  (табл. 2), следовательно, их применение в качестве основы для волокон затруднено из-за высокой склонности к кристаллизации. Это обстоятельство свидетельствует о том, что такие составы целесообразно применять в качестве основы для получения стеклокерамик.

С другой стороны, фторидные и модифицированные фторидные стекла являются легкоплавкими материалами, что определяет более низкую температуру вытягивания волокна или получения стеклокерамики для указанных составов по сравнению с кварцевыми волокнами (от 1200 до 1350°C [27]). Таким образом, множество фторидных и модифицированных фторидных стекол делимо на подмножества при помощи классификации по термическим свойствам, что открывает возможность разделения групп составов по областям их возможного применения.

**Таблица 2.** Распределение составов стекол в соответствии с выбранными классификаторами

Граничные условия	$T_g < 600^\circ\text{C}$ $T_x - T_g < 70^\circ\text{C}$	$T_g > 600^\circ\text{C}$ $T_x - T_g > 70^\circ\text{C}$
Количество составов	354	701
Доля в выборке	24.08%	47.69%
Группа	Стекло с низкой устойчивостью к кристаллизации	Стекло с высокой устойчивостью к кристаллизации
Возможное применение	Получение стеклокерамики	Получение волокон



**Рис. 3.** Зависимости разности температур кристаллизации и стеклования  $T_x - T_g$  от температуры стеклования  $T_g$  для фторидных и модифицированных по аниону фторидных стекол ( $F^-$  – фторидное стекло;  $Cl^-$  – фторидное стекло, модифицированное хлором;  $Br^-$  – фторидное стекло, модифицированное бромом;  $I^-$  – фторидное стекло, модифицированное иодом).

**Гипотеза о влиянии модификации на характеристические температуры (СГЗ).** Учитывая результаты проверки СГ1 и СГ2, можно обнаружить, что модификация состава по аниону может в значительной степени повлиять на термические свойства фторидных стекол (о чем свидетельствует значительный разброс значений термических свойств на рис. 1, 3 и 4), однако при подобном подходе качественный характер соответствующих изменений свойств остается неизвестным. В связи с этим не лишена смысла проверка СГ3, согласно которой для каждого аниона при модификации состава фторидного стекла возможно привести в соответствие качественную тенденцию влияния на характеристические температуры стекла. Для выявления статистически значимого различия между значениями характеристической температуры до и после модификации группы составов фторидных стекол выбранным анионом использовался критерий Манна–Уитни [28]. В табл. 3 приведены обнаруженные тенденции качественного влияния модификации по аниону на термические свойства стекол в выборке составов.

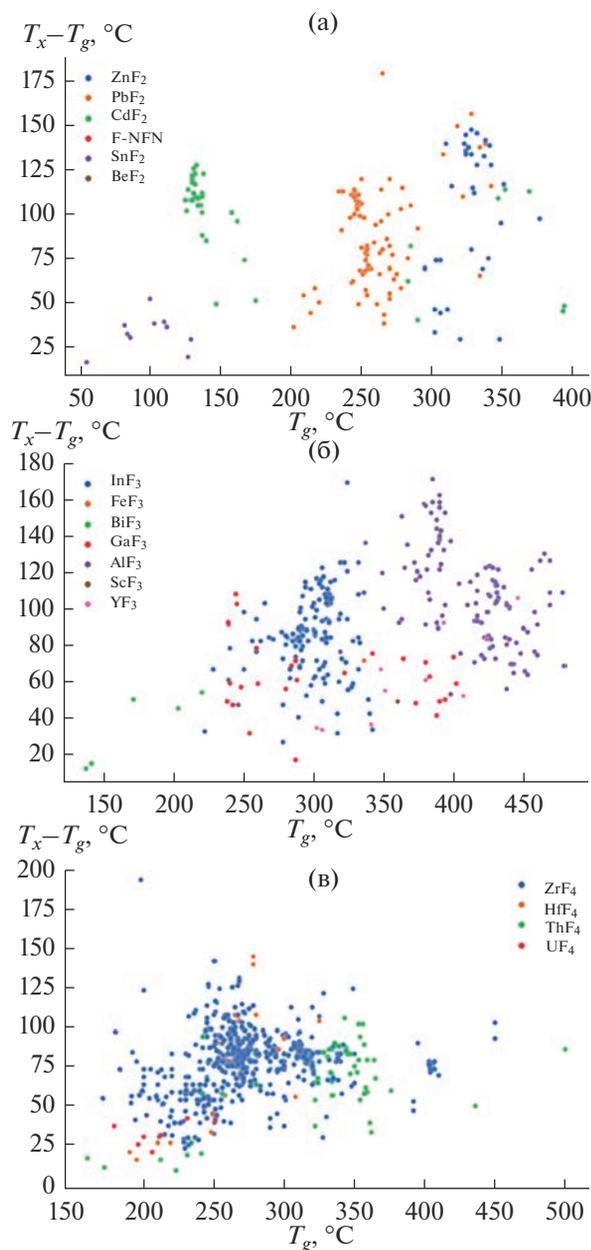
В модели CPR (composition–property relationship – соотношение состав–свойство) присутству-

ют как относительно детально изученные ( $Cl^-$ ), так и малоизученные ( $Br^-$ ,  $I^-$ ) варианты модификации. Положительные или отрицательные тенденции (табл. 3) могут быть связаны с общими закономерностями введения более или менее тугоплавких компонентов [29]. В данном случае следует ориентироваться на следствия из периодического закона, определяющие возрастание или понижение температуры плавления в ряду соединений с разными анионами, например следующее: хлориды имеют меньшую температуру плавления, чем

**Таблица 3.** Качественное влияние модификации по аниону на характеристические температуры стекол в выборке

Анион	$T_g$	$T_x$	$T_c$	$T_m$	$T_l$
$Cl^-$	<	<	<	<	~
$Br^-$	~	~	?	~	?
$I^-$	~	~	?	?	?

Примечание. < – тенденция к понижению значения, > – тенденция к повышению значения, ? – отсутствие тенденции из-за недостаточного количества данных, ~ – неявная тенденция.



**Рис. 4.** Зависимости разности температур кристаллизации и стеклования  $T_x - T_g$  от температуры стеклования  $T_g$  для фторидных и модифицированных фторидных стекол с различными стеклообразователями: фторидами двухвалентных (а), трехвалентных (б), четырехвалентных металлов (в).

фториды, а оксиды — более высокую температуру плавления, чем фториды. Неявные тенденции могут быть обусловлены значительной перестройкой структуры стекла, например, вследствие образования в сетке полиэдров с другим стеклообразователем или изменения координационного числа исходного стеклообразователя, что может быть аналогично природе борной аномалии, заключающейся в резком скачке на зависимости состав—

свойство при переходе бора из тройной координации в четверную [30].

Возможные ошибки определения тенденций обусловлены недостатком информации о влиянии замещения стеклообразователей на термические свойства (т.е. ошибка определения может быть обусловлена отсутствием возможности учета влияния модификации по катиону стеклообразователя). С позиции теории сеточного строения структуры стекла Захариасена [31] несовершенство полученной модели заключается в следующем:

- она не дает информации о том, существуют ли на зависимости состав—свойство максимумы и минимумы, обусловленные возможными структурными перестройками сетки стекла;
- она не дает информации о том, в каком диапазоне изменения состава отражается зависимость состав—свойство — до, после или в области значительной структурной перестройки.

При проверке данной модели на практике при дизайне модифицированных составов фторидных стекол стоит учесть следующее. Изменение некоторых характеристических температур (а именно,  $T_x$ ,  $T_m$  и  $T_l$ ) в соответствии с табл. 3 может быть обусловлено двумя причинами. С одной стороны, вводимый анион может лишь количественно изменить выбранную характеристическую температуру (т.е. характеристический пик без значительного изменения формы смещается на термограмме вдоль оси температуры). С другой стороны, вводимый анион может качественно изменить термические свойства (т.е. характеристический пик претерпевает смещение на термограмме вдоль оси температуры, при этом появляется еще один характеристический пик в области более низких или высоких температур). Рассмотрим серию примеров.

- Перед экзотермическим пиком кристаллизации проявляется еще один пик кристаллизации. Данной моделью он фиксируется как уменьшение значения  $T_x$ .
- Перед эндотермическим пиком плавления проявляется еще один пик плавления. Данной моделью он фиксируется как уменьшение  $T_m$ .
- После эндотермического пика плавления проявляется еще один пик плавления. Данной моделью он фиксируется как увеличение  $T_l$ .

Вышеуказанные примеры свидетельствуют об изменении характера протекания фазового разделения [32] при нагревании стекла в соответствующих диапазонах температур (в частности, областях, характеризующихся кристаллизацией и плавлением) для модифицированного по аниону фторидного стекла.

**Гипотеза о правиле Каузмана (СГ4).** В литературе известны две версии правила двух третей (правила Каузмана). С одной стороны, для наиболее стабильных стекол характерно соблюдение приближительного равенства:  $T_g/T_m = 2/3$ . С другой сторо-

ны, для таких стекол справедливо приближительное равенство:  $T_g/T_l = 2/3$ . Если обратить внимание на тот факт, что температура ликвидуса может превышать температуру начала плавления более чем на  $100^\circ\text{C}$ , то переход от трактовки правила относительно  $T_m$  к трактовке относительно  $T_l$  может привести к значительному уменьшению значения соотношения. В связи с этим возникает вопрос о целесообразности использования соотношений  $T_g/T_m$  и  $T_g/T_l$  для оценки устойчивости к кристаллизации фторидных и модифицированных фторидных стекол. Для этого рассмотрим СГ4, предполагающую, что в описании устойчивости к кристаллизации целесообразно использовать правило двух третей или в координатах  $T_g-T_m$ , или в координатах  $T_g-T_l$ . Множество выбранных термических свойств ( $T_g$ ,  $T_m$  и  $T_l$ ) фторидных и модифицированных фторидных стекол представлено на рис. 5.

В результате линейной аппроксимации МНК были получены следующие линии тренда с соответствующими значениями коэффициента детерминации  $R^2$ :

$$T_g = 0.5258T_m + 14.3293 \quad (R^2 = 0.75), \quad (1)$$

$$T_g = 0.4722T_l + 8.5388 \quad (R^2 = 0.56). \quad (2)$$

После приведения вышеуказанных уравнений к исходному дробному виду были получены следующие выражения:

$$\frac{T_g}{T_m} = 0.5258 + \frac{14.3293}{T_m}, \quad (3)$$

$$\frac{T_g}{T_l} = 0.4722 + \frac{8.5388}{T_l}. \quad (4)$$

Обратим внимание на аддитивные члены при данных выражениях. Поскольку даже минимальные значения  $T_m$  и  $T_l$  довольно высоки (более  $300$  и  $500^\circ\text{C}$  по рис. 1 соответственно), членами  $14.3293/T_m$  и  $8.5388/T_l$  можно пренебречь и прийти к следующим равенствам:

$$\frac{T_g}{T_m} = 0.5258, \quad (5)$$

$$\frac{T_g}{T_l} = 0.4722. \quad (6)$$

На основании этого можно обнаружить, что правилу Каузмана больше соответствует соотношение  $T_g/T_m$ , поскольку его усредненное значение ближе к  $2/3$  (при этом  $R^2$  в выражении (1) выше, чем  $R^2$  в выражении (2)). Следовательно, для фторидных и модифицированных фторидных стекол более надежно использование правила Каузмана в координатах  $T_g-T_m$ .

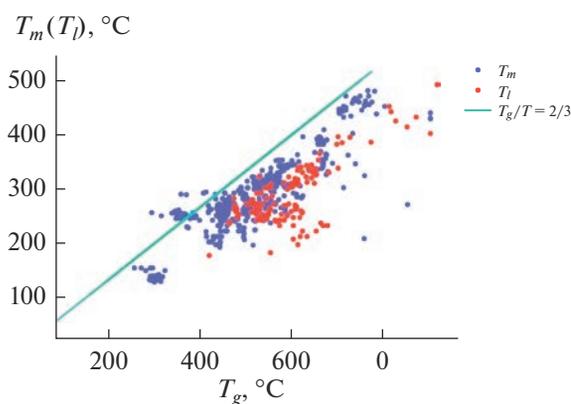
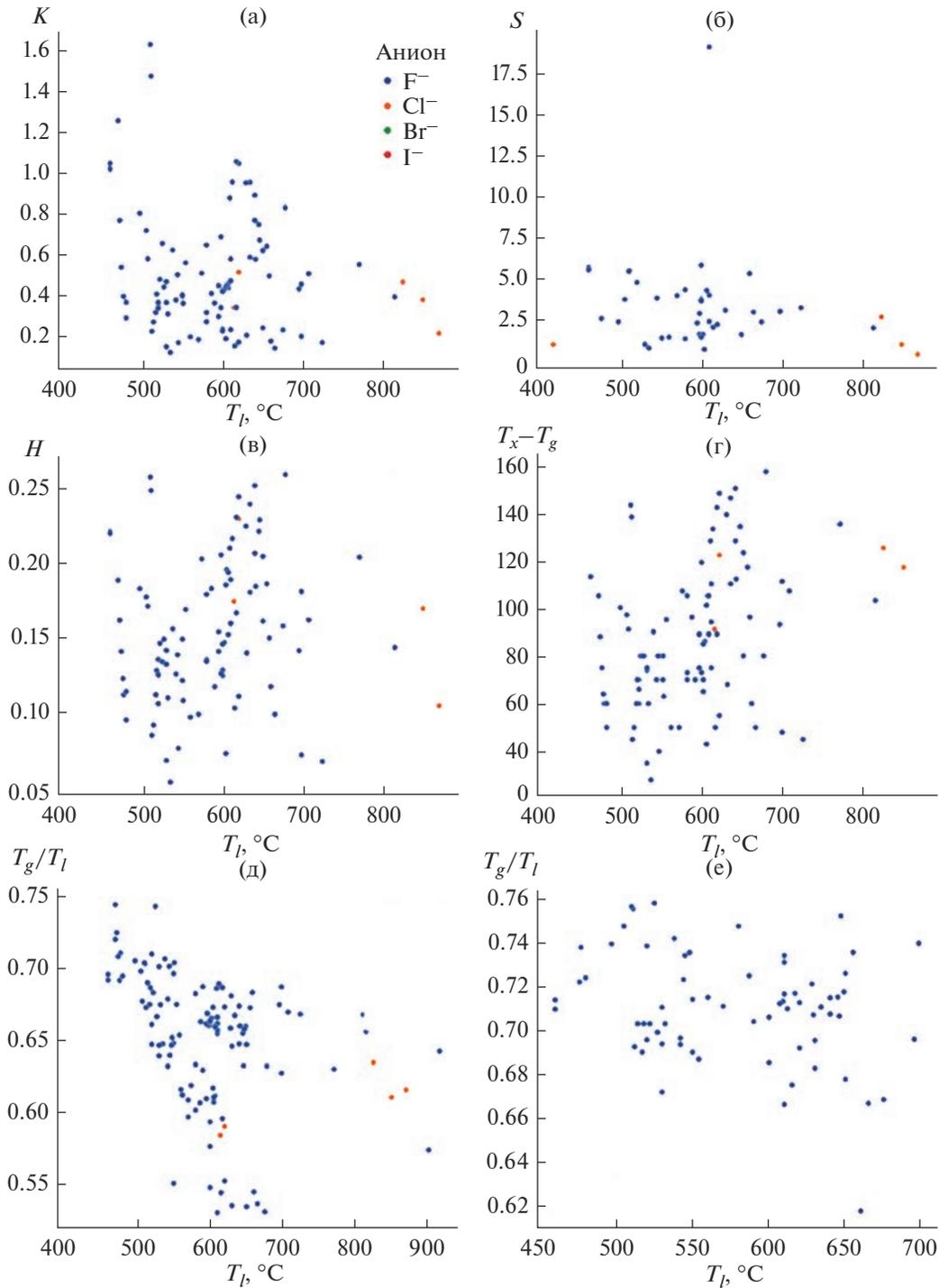


Рис. 5. Графическое представление правила Каузмана в координатах  $T_g-T_m$  (синие точки) и  $T_g-T_l$  (красные точки); зеленая линия соответствует отношению температуры стеклования и одной из характеристических температур  $T$  ( $T_m$  или  $T_l$ ), равному  $2/3$ , при котором должны существовать составы с максимальной устойчивостью к кристаллизации.

**Гипотеза о температуре ликвидуса (СГ5).** В [33] указывается, что для некоторых оксидных стекол наблюдается обратная зависимость устойчивости к кристаллизации от температуры ликвидуса. Из этого следует, что для некоторых множеств составов стекол  $T_l$  можно рассматривать как еще один критерий устойчивости к кристаллизации. Для того чтобы распространить это суждение на фторидные и модифицированные фторидные стекла, рассмотрим СГ5. Она предполагает, что  $T_l$  можно применять в качестве критерия устойчивости к кристаллизации для фторидных и модифицированных фторидных стекол. Допустим, его особенностью является обратная зависимость между его значением и устойчивостью к кристаллизации (по аналогии с оксидными стеклами). Обратим внимание на зависимости критериев устойчивости к кристаллизации от температуры ликвидуса, приведенные на рис. 6. Поскольку набор данных содержит мало информации о температуре ликвидуса для модифицированных фторидных стекол, на рис. 6 практически отсутствуют точки, которые соответствуют фторидным стеклам, модифицированным бромом и иодом.

Для выявления возможных корреляций для указанных зависимостей были определены значения коэффициента корреляции Пирсона [28]: в случае зависимости на рис. 6а оно составляет  $-0.136$ , 6б  $-0.153$ , 6в  $-0.174$ , 6г  $0.335$ , 6д  $-0.390$ , 6е  $-0.276$ . С одной стороны, положительное значение указанного коэффициента с высоким модулем (рис. 6г) указывает на прямую зависимость критерия устойчивости к кристаллизации  $T_x-T_g$  от температуры ликвидуса, что демонстрирует рост устойчивости к кристаллизации при увеличении  $T_l$ . В условии СГ5 указано, что устойчи-



**Рис. 6.** Зависимости критериев устойчивости к кристаллизации от температуры ликвидуса  $T_l$ :  $K = (T_x - T_g)/(T_l - T_x)$  (а),  $S = (T_c - T_x)(T_x - T_g)/T_g$  (б),  $H = (T_x - T_g)/T_g$  (в),  $T_x - T_g$  (г),  $T_g/T_l$  (д),  $T_g/T_m$  (е) ( $F^-$  – фторидное стекло;  $Cl^-$  – фторидное стекло, модифицированное хлором;  $Br^-$  – фторидное стекло, модифицированное бромом;  $I^-$  – фторидное стекло, модифицированное иодом).

вость к кристаллизации уменьшается при увеличении  $T_l$ . В результате возникает противоречие. С другой стороны, отрицательные значения коэффициента корреляции Пирсона с высоким моду-

лем для зависимостей на рис. 6д и 6е свидетельствуют о возможном существовании обратной зависимости  $T_g/T_l$  и  $T_g/T_m$  от температуры ликвидуса. Стоит обратить внимание на то, что в рамках СГ4

**Таблица 4.** Качественное влияние модификации по аниону на критерии устойчивости к кристаллизации стекол в выборке

Анион	$T_x - T_g$	$K$	$S$	$H$	$T_g/T_m$	$T_g/T_l$
Cl <sup>-</sup>	~	~	~	>	~	<
Br <sup>-</sup>	~	?	?	~	~	?
I <sup>-</sup>	~	?	?	~	?	?

Примечание. < – тенденция к понижению значения, > – тенденция к повышению значения, ? – отсутствие тенденции из-за недостаточного количества данных, ~ – неявная тенденция;  $K$  – критерий Груби,  $S$  – критерий Саади–Пуле,  $H$  – приведенный интервал термической стабильности.

соотношение  $T_g/T_l$  не является предпочтительным в качестве критерия устойчивости к кристаллизации. Значит,  $T_b$ , которая коррелирует с соотношением  $T_g/T_l$ , не представляется надежной в качестве критерия устойчивости к кристаллизации.

**Гипотеза о влиянии модификации на устойчивость к кристаллизации (СГ6).** Поскольку в рамках СГ3 был определен характер влияния модификации по аниону на характеристические температуры, вызывает интерес проверка аналогичной ей СГ6. Она заключается в том, что можно выявить характер качественного влияния каждого модифицирующего аниона на критерии устойчивости к кристаллизации стекла. Для выявления статистически значимого различия между значениями критерия устойчивости к кристаллизации до и после модификации группы составов фторидных стекол выбранным анионом использовался критерий Манна–Уитни [28]. В табл. 4 приведены тенденции качественного влияния модификации по аниону на критерии устойчивости к кристаллизации.

В данной модели CPR из-за недостаточного количества данных неопределенных тенденций больше, чем в модели CPR, полученной в результате проверки СГ3. Следовательно, модель CPR, представленная в табл. 4, менее информативна, чем модель CPR, представленная в табл. 3. Из этого можно заключить, что на формирование моделей CPR, описывающих изменение устойчивости стекол к кристаллизации при изменении состава, требуется бóльший набор количества данных о характеристических температурах, поскольку одна характеристическая температура может служить переменной для нескольких критериев устойчивости к кристаллизации, т.к. последние – явные функции от первых. Несовершенство данной модели имеет те же причины и характер, что и модель, полученная в результате проверки СГ3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода контент-анализа на основании выборки из 1470 составов были изучены за-

кономерности термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол. Данный метод позволил решить статистическую задачу классификации, проверить достоверность пары эмпирических закономерностей на основе критериев устойчивости к кристаллизации (правила Каузмана и температуры ликвидуса  $T_l$ ), а также сформировать две качественные модели типа CPR.

Для формирования моделей CPR, описывающих изменение характеристических температур при модификации по аниону, целесообразно использование баз данных с большим объемом (т.е. баз данных с большим количеством составов), а в случае моделей CPR, описывающих изменение устойчивости к кристаллизации при модификации по аниону, целесообразно использование баз данных с наибольшей степенью заполненности (т.е. баз данных с наибольшим количеством характеристических температур).

Применение СГ1 и СГ2 позволит описать разнообразие составов фторидных и модифицированных фторидных стекол и разделить его на подмножества по таким показателям термических свойств, как  $T_g$  и  $T_x - T_g$ ; СГ3 и СГ6 – определить качественное влияние модификации по аниону на характеристические температуры и критерии устойчивости к кристаллизации, а СГ4 и СГ5 – проверить качество двух критериев устойчивости (правила Каузмана и температуры ликвидуса  $T_l$ ) к кристаллизации.

Полученные результаты могут быть полезны для дизайна фторидных стекол с заданными термическими свойствами.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и ИОФ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sosso G.C., Deringer V.L., Elliot S.R., Csanyi G.* Understanding the Thermal Properties of Amorphous Solids Using Machine-Learning-Based Interatomic Potentials // *Mol. Simul.* 2018. № 11. P. 866–880. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1447107>
2. *Lu Z., Chen X., Liu X., Lin D., Wu Y., Zhang Y., Wang H., Jiang S., Li H., Wang X., Lu Z.* Interpretable Machine-Learning Strategy for Soft-Magnetic Property and Thermal Stability in Fe-Based Metallic Glasses // *Comput. Mater.* 2020. № 6. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00460-x>
3. *Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б., Проворова А.М., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Иоахим П.Х., Марсель П., Кирхоф И., Кобелка И.* Разработка высококислотных фторидных стекол и световодов для приборостроения // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 51–57.

4. *Асеев В.А., Москалева К.С., Клементьева А.В.* Лазерные свинцово-фторидные наностеклокерамики, активированные ионами // Науч.-техн. вестн. СПбГУ ИТМО. 2008. Т. 49. № 4. С. 221–227.
5. *Савикин П.А., Егоров А.С., Будруев А.С., Гришин И.А.* Керамический визуализатор двухмикронного лазерного излучения состава  $ZrF_4-BaF_2-BiF_3$ , легированного  $Ho^{3+}$  // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 352–353.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16030131>
6. *Гончарук В.К., Котенков Ю.А., Меркулов Е.Б. и др.* Способ регенерации фторидных стекол. Патент РФ № 2259325 С1. приор. 28.04.2004. БИ № 24. 2005. 6 с.
7. *Андреец С.П., Дедов Н.В., Малютина В.М., Соловьев А.И.* Способ иммобилизации твердых радиоактивных отходов: Патент РФ № 2369930 С2. Приор. 28.12.2007. БИ № 28. 2009. 7 с.
8. *Гончарук В.К., Михтеев С.Ш., Михтеева Е.Ю., Гуменюк П.В.* Оптические свойства фторидных стекол // Тр. ДВГТУ. 2003. № 135. С. 132–136.
9. *Игнатьева Л.Н., Бузник В.М.* Квантовохимическое исследование строения стекол на основе оксифторида ниобия // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 2. С. 263–268.
10. *Вахмин С.Ю., Косилов А.Т., Ожерельев В.В.* Компьютерное моделирование атомной структуры металлического стекла палладия // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 6. С. 938–946.
11. *Kareem S., Jabeen N., Taqi S., Ferhatullah S., Ahmed B.* Density of Fluoride Glasses through Artificial Intelligence Techniques // Ceram. Int. 2021. № 47. P. 30172.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.196>
12. *Bishnoi S., Ravinder R., Grover H., Kodamana H., Krishnan A.* Scalable Gaussian Processes for Predicting the Optical, Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Inorganic Glasses with Large Datasets // Mater. Adv. 2021. № 2. P. 477–487.  
<https://doi.org/10.1039/D0MA00764A>
13. *Guo H., Wang Q., Urban A., Artrith N.* Artificial Intelligence-Aided Mapping of the Structure-Composition-Conductivity Relationships of Glass-Ceramic Lithium Thiophosphate Electrolytes // Chem. Mater. 2022. V. 34. P. 6702–6712.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00267>
14. *Панко Л.Ф., Дяденко М.В.* Химическая технология стекла и ситаллов. Минск: Изд-во БГТУ, 2017. 150 с.
15. *Singla S., Mannan S., Zaki M., Krishnan A.* Accelerated Design of Chalcogenide Glasses through Interpretable Machine Learning for Composition-Property Relationships // J. Phys. Mater. 2023. V. 6. № 2. P. 1–17.  
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/acc6f2>
16. *Родионова О.Е.* Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 2. С. 128–144.
17. *Беженцев В.М., Тарасова О.В., Дмитриев А.В., Рудик А.В., Лагунин А.А., Филимонов Д.А., Поройков В.В.* Компьютерный прогноз путей метаболизма ксенобиотиков в организме человека // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 8. С. 854–879.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4614?locatt=label:RUS-SIAN>
18. *Мазурин О.В., Гусаров В.В.* Будущее информационных технологий в материаловедении // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 1. С. 74–86.
19. *Киселева Н.Н., Дударев В.А., Земсков В.С.* Компьютерные информационные ресурсы неорганической химии и материаловедения // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 162–188.
20. *Зибарева И.В.* Химические базы данных международной сети научно-технической информации STN International // Изв. АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. № 3. С. 679–716.
21. *Федоров П.П.* Критерии образования фторидных стекол // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415–1424.
22. *Коряков З., Битт В.* Легкоплавкие стекла с определенным комплексом физико-химических свойств // Компоненты и технологии. 2004. № 5. С. 126–128.
23. *Чакветадзе Д.К., Спиридонов Ю.А., Наумова К.В., Сигаев В.Н.* Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР // Успехи в химии и хим. технологии. 2015. Т. XXIX. № 7. С. 84–86.
24. *Мешковский И.К., Новиков А.Ф., Токарев А.В.* Химия радиоматериалов. Ч. 2. Поверхность и ее обработка. СПб.: СПб НИУ ИТМО, 2015. 124 с.
25. *Butenkov D., Bakaeva A., Runina K., Krol I., Uslamina M., Pynenkov A., Petrova O., Avetissov I.* New Glasses in the  $PbCl_2-PbO-B_2O_3$  System: Structure and Optical Properties // Ceramics. 2023. № 6. P. 1348–1364.  
<https://doi.org/10.3390/ceramics6030083>
26. *Gressler C.A., Shelby J.E.* Properties and Structure of  $PbO-PbF_2-B_2O_3$  Glasses // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 1127–1131.  
<https://doi.org/10.1063/1.343452>
27. *Самойленко В.В.* Совершенствование рецептурно-технологических параметров изготовления намоточных композитов на основе эпоксиангидридных матриц, армированных базальтовыми и стеклянными волокнами: Дис. ... канд. техн. наук. Бийск: БТИ, 2018. 140 с.
28. *Мицель А.А.* Прикладная математическая статистика. Томск: Изд-во ТУСУР, 2019. 113 с.
29. *Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А.* Химическая технология стекла и ситаллов. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. 170 с.
30. *Кручинин Д.Ю., Фарафونتова Е.П.* Физическая химия стеклообразного состояния. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. 108 с.
31. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
32. *Шелби Дж.* Структура, свойства и технология стекла: пер. с англ. Медведева Е.Ф. / Под ред. Христофорова А.И., Головина Е.П. М.: Мир, 2006. 288 с.
33. *Христофоров А.И., Христофорова И.А.* Расчет физико-химических свойств стекол. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2004. 80 с.

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНОЙ МАКРОПОРИСТОЙ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ БИОКЕРАМИКИ С ЗАДАННОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

© 2023 г. П. В. Евдокимов<sup>1, 2, \*</sup>, С. А. Тихонова<sup>1</sup>, В. И. Путляев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 11.09.2023 г.

Принята к публикации 11.09.2023 г.

В работе изучены механические характеристики градиентных макропористых керамических материалов на основе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , полученных методом стереолитографической 3D-печати. Показаны возможности использования фотоотверждаемых эмульсий для получения керамических материалов пористостью более 80%, а также возможность регулирования распределения пор по размерам. Получены градиентные керамические материалы с заданным размером пор с использованием трехмерной печати фотоотверждаемых эмульсий на основе трикальциевого фосфата. Описано влияние содержания эмульгатора на средний размер пор в керамическом каркасе заданной архитектуры. Изучено влияние пористости, среднего размера пор и архитектуры трехмерной конструкции на прочностные характеристики макропористых керамических материалов.

**Ключевые слова:** биокерамика, регенерация костной ткани, фосфаты кальция, макропористость, 3D-печать, механические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23090051, EDN: XOZYC

### ВВЕДЕНИЕ

В отличие от многих других тканей костная ткань обладает способностью к самовосстановлению и регенерации при дефектах размерами менее 10 мм [1]. Однако в случае более крупных повреждений необходимы вмешательство в процесс восстановления и замещение поврежденного участка кости имплантатом [2]. При этом с точки зрения регенеративного подхода материал при помещении его на место утраченного или поврежденного участка кости должен постепенно резорбироваться и замещаться естественной тканью [3].

Керамические материалы на основе трикальциевого фосфата (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  считаются одними из наиболее перспективных в рамках регенеративного подхода, т.к. обладают химическим подобием с неорганической составляющей костной ткани, показывают хорошую биоактивность и демонстрируют удовлетворительную скорость биодеградации в организме для определенных клинических случаев [4–6].

Остеокондуктивность имплантируемого материала зависит от архитектуры его каркаса. Так, для обеспечения остеокондуктивных свойств, а именно, для доставки питательных веществ, адгезии и пролиферации костных клеток, прораста-

ния самой костной ткани, а также кровеносных сосудов и нервных волокон в имплантат, материал должен обладать системой взаимосвязанных пор [7]. Помимо этого, материал должен обладать способностью стимулировать дифференцировку клеток из не костных (например, мезенхимных стволовых клеток) в остеобразующие [8]. На дифференцировку клеток в нужном направлении также значительное влияние оказывают размер пор, размер зерна и топология поверхности [9].

Считается, что пористость более 60% является достаточной для обеспечения остеокондуктивных свойств [10], при этом увеличение пористости и связности пор позитивно влияет на остеогенез с точки зрения ускорения процессов растворения материала имплантата и роста новообразующейся кости. Оптимальными для успешного прорастания естественной костной ткани считаются макропоры с размерами в диапазоне 300–500 мкм [11], однако все больше исследований демонстрируют, что градиентные пористые материалы (сочетающие в себе поры разного размера) более перспективны, т.к. обеспечивают более высокие остеоиндуктивные свойства (стимулируют дифференцировку клеток в остеогенном направлении), а также за счет шероховатости поверхности улучшают адгезию и

пролиферацию клеток [6, 12, 13]; помимо этого, они обладают более высокой площадью поверхности (что напрямую влияет на скорости резорбции и остеогенеза) [14]. Таким образом, современные костные имплантаты для персонализированной регенеративной медицины с высокими остеокондуктивными и остеоиндуктивными свойствами должны обладать сложным иерархическим мультимодальным поровым пространством с порами как минимум трех размеров: 500–1000 мкм (I мода); 50–400 мкм (II мода); 1–10 мкм (III мода).

Стоит отметить, что высокая пористость вызывает снижение механических свойств материала. Следовательно, архитектура каркасов должна быть подобрана таким образом, чтобы удовлетворить как механические, так и биологические требования. Традиционные методы получения пористых керамических материалов (вспенивание суспензий, химическое порообразование, метод выгорающих добавок, эмульгирование, сублимационная сушка, электроспиннинг и др.) не позволяют контролировать архитектуру порового пространства, а также не дают возможности создавать персонализированные имплантаты [7, 15]. При этом использование данных методов позволяет получать довольно высокие показатели пористости, а некоторые из них (например, метод выгорающих добавок) предоставляют возможность контролировать размер пор в достаточно узких диапазонах [16]. Механические свойства кальцийфосфатной керамики, полученной таким образом, как правило, не высоки, но сопоставимы с прочностью губчатой (трабекулярной) костной ткани.

В отличие от упомянутых методов 3D-печать позволяет контролировать архитектуру каркасов с достаточно крупными порами (не менее 200 мкм), а также гарантирует воспроизводимость структуры и свойств получаемых материалов [17, 18]. Для получения керамики часто используют методы аддитивных технологий, основанные на спекании и сплавлении [2], однако в случае кальцийфосфатной керамики наиболее простым и точным является метод стереолитографии. Данный метод позволяет не только контролировать архитектуру, но и задавать необходимый химический состав керамического каркаса материала [18–21].

Комбинация вышеперечисленных методов аддитивных технологий с традиционными методами получения пористой керамики дает возможность создавать материалы с новыми характеристиками, в т.ч. с иерархической (градиентной) пористостью. Например, в работе [22] показана возможность получения керамики с бимодальной пористостью (крупные поры размерами около 1 мм и мелкие поры на уровне десятков мкм) из пен и эмульсий, содержащих оксид алюминия, с использованием метода робокастинга. При высокой пористости (на уровне 90%) прочность на сжатие таких

материалов составляла порядка 10 МПа. Также метод робокастинга можно сочетать с методом выгорающих добавок, например гранул полиметилметакрилата. Так, в [23] показано, что данный способ позволяет создавать каркасы с иерархической пористостью в диапазоне размеров от 100 нм до миллиметра с высокой пористостью (более 85%) и прочностью на уровне 3 МПа. А авторы [24, 25] продемонстрировали возможность получения иерархической пористой керамики со сложной геометрией и управляемыми морфологией и размерами пор менее 5 мкм с помощью стереолитографической печати с использованием эмульсий Пикеринга. Также градиентную пористость позволяет получать стереолитографическая 3D-печать с применением эффекта разделения фаз в процессе фотополимеризации [26].

Несмотря на довольно большое количество статей, посвященных способам получения пористой керамики путем комбинации 3D-печати с другими методами, работы, связанные с высокопористыми керамическими материалами с порами II моды более 50 мкм, отсутствуют.

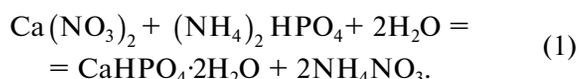
Целью настоящей работы стали разработка метода получения градиентных макропористых керамических материалов на основе трикальцийевого фосфата с заданными архитектурой и долей пор с использованием фотоотверждаемых эмульсий и метода стереолитографической трехмерной печати, а также изучение их механических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

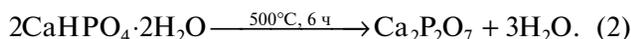
Для получения фотоотверждаемых эмульсий использовались следующие реактивы: ТКФ, полиэтиленгликоль диакрилат (ПЭГДА-700) молекулярной массы 700 Да (Sigma Aldrich, Германия), дистиллированная вода, парафиновое масло (Sigma Aldrich, Германия), полиакриловая кислота (Sigma Aldrich, Германия), эмульгатор – полиэтоксилорированное касторовое масло (PECO, Sigma Aldrich, Германия), фотоинициатор – дифенил(2,4,6-триметилбензоил) фосфин оксид (Sigma Aldrich, Германия).

ТКФ синтезировали твердофазным методом из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  (99.0%, Sigma Aldrich, Германия) и пирофосфата кальция (ПФК)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . ПФК синтезировали путем термического разложения моногидрата монокальциевого фосфата (брушита)  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

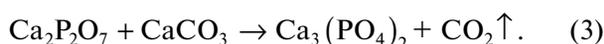
Брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осаждали сливанием растворов солей  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.0%, Sigma Aldrich, Германия) и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99.0%, Fluka Analytical, Германия) с эквимолярным содержанием с последующим перемешиванием в течение 15 мин



Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера, высушивали и подвергали термической обработке при 500°C. В процессе термической обработки проходила постепенная дегидратация брусита, которую можно выразить в виде реакции



ПФК  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  в мольном соотношении 1 : 1 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин, соотношение мелющие тела : порошок : ацетон = 5 : 1 : 1 по массе. После помола полученные смеси высушивали на воздухе, затем подвергали термической обработке при 900°C в течение 6 ч. В процессе термообработки протекала следующая реакция:



Для приготовления фотоотверждаемых эмульсий необходимое количество эмульгатора растворяли в дистиллированной воде и смешивали с равным количеством раствора ПЭГДА с фотоинициатором, после чего добавляли в смесь различное количество порошка ТКФ. Затем добавляли парафиновое масло (50 об. %) и перемешивали на лабораторном планетарном миксере SpeedMixer DAC 150 (Германия).

Рентгенографические исследования порошков проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (средняя длина волны 1.54183 Å).

Микроструктуру композитов изучали на растровых электронных микроскопах (РЭМ) с автоэмиссионными источниками: Leo Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия) и NVision 40 (Carl Zeiss, Германия).

ТГ и ДТА композитов проводили на воздухе с использованием синхронных термоанализаторов с вертикальной загрузкой образцов – STA 449 F3 Jupiter и STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия).

Испытания на сжатие керамики проводили на испытательной электромеханической машине РЭМ-1-А (“Метротест”, Россия) со скоростью 1 мм/мин из расчета 5 образцов на точку. В результате была определена прочность на сжатие для каждой серии образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимального содержания порошка ТКФ в исследуемых дисперсных средах были выбраны следующие объемные доли ТКФ: 20, 30 и 40 об. % относительно водной части эмульсии (все компоненты эмульсии за исключением парафинового масла) при 0.05 мас. % эмульгатора. Использование 40 об. % ТКФ не позволило получить эмульсию даже при увеличении со-

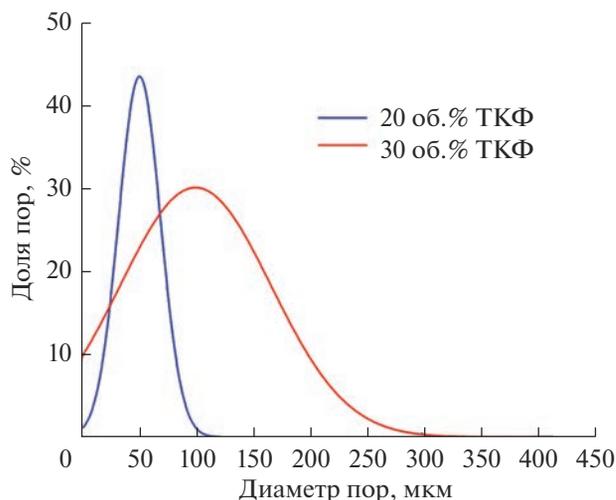


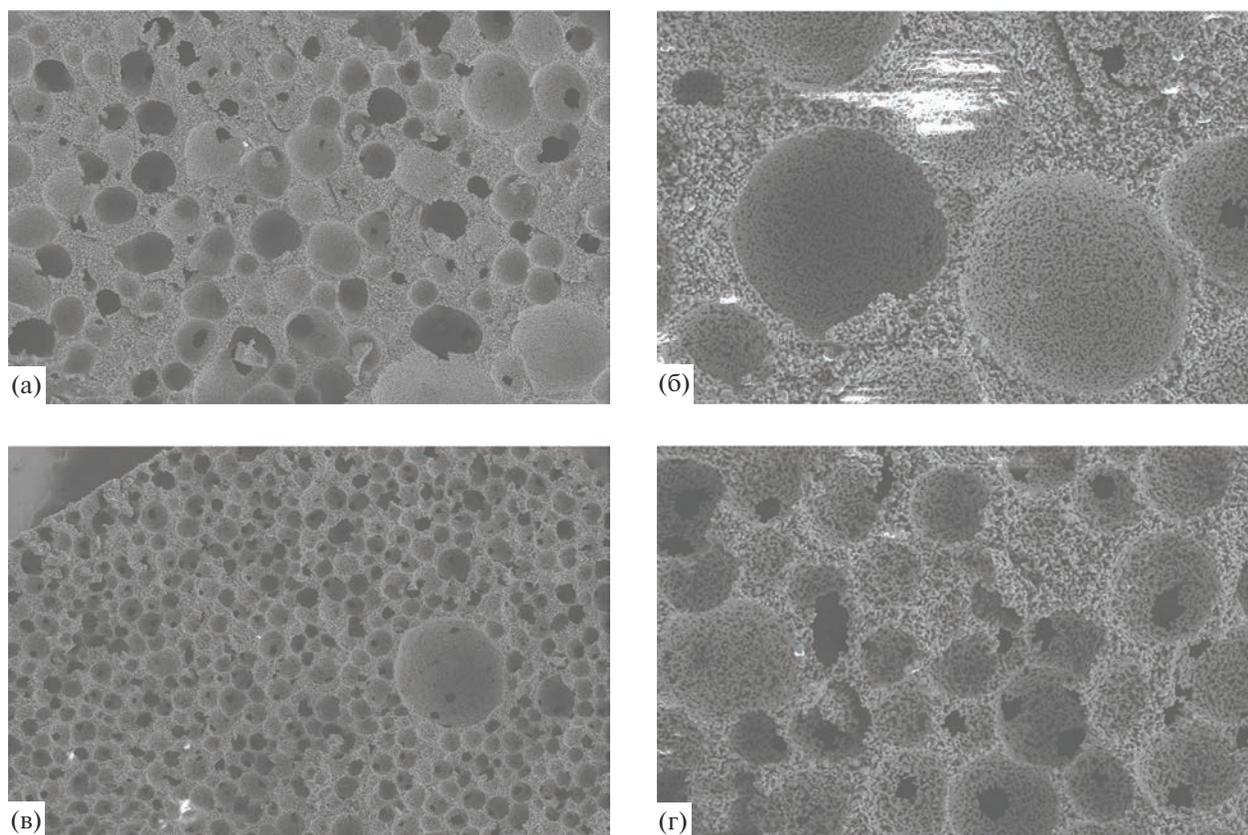
Рис. 1. Распределение пор по размерам в керамических материалах, полученных из эмульсий с различным содержанием ТКФ.

держания эмульгатора до 1 мас. %, что, вероятно, связано с высокой вязкостью дисперсной среды с данным содержанием порошка ТКФ. Использование 20 об. % порошка понижает вязкость дисперсной системы до 1 Па с при скорости сдвига  $10\text{ с}^{-1}$ , при этом вязкость дисперсионной среды не превышает 0.1 Па с при такой же скорости сдвига.

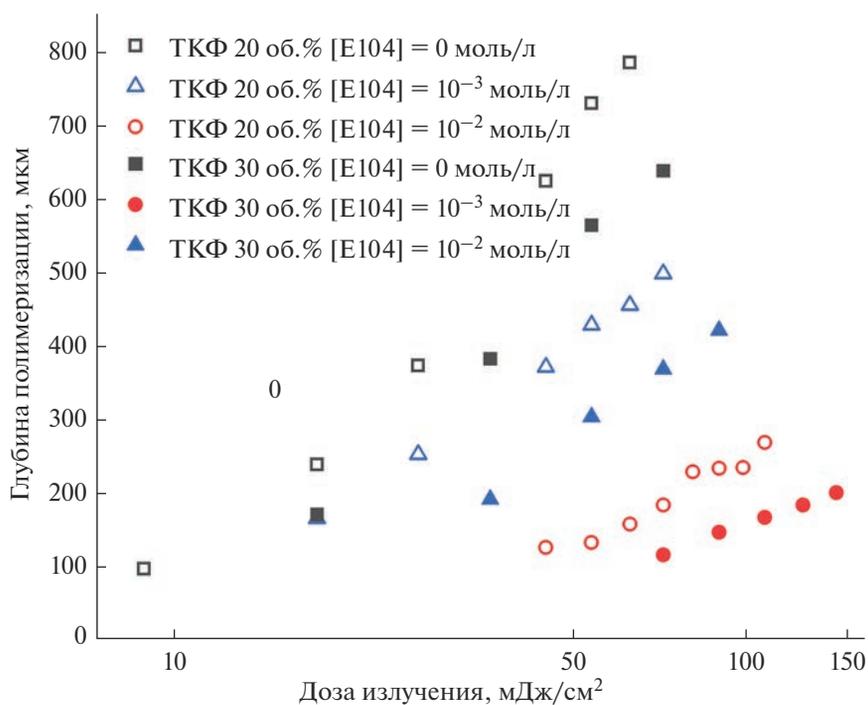
Уменьшение содержания частиц ТКФ в дисперсионной системе не только понижает средний размер пор в керамических материалах, но также делает это распределение более узким (рис. 1). В то же время утоньшаются стенки керамического каркаса (рис. 2) и увеличивается количество соприкасающихся между собой пор. Также увеличиваются размер и количество пор  $< 5\text{ мкм}$  (“керамическая пористость”), в т.ч. из-за неполного спекания керамики и большой объемной доли гидрогеля в получаемом композите масло/гидрогель/ТКФ.

При использовании меньшего количества порошка ТКФ фоточувствительность эмульсий повышается за счет уменьшения центров рассеяния УФ-излучения (рис. 3), из-за этого же происходит увеличение критической энергии полимеризации (табл. 1). Для дальнейшей успешной трехмерной печати необходимо использовать краситель для повышения разрешения и уменьшения “паразитной” латеральной засветки. Для снижения фотоувствительности эмульсии использовали водорастворимый пищевой краситель E104. На рис. 3 представлена зависимость глубины полимеризации от дозы излучения для эмульсий с различным содержанием ТКФ и красителя E104.

На основании полученных данных были подобраны условия для стереолитографической печати выбранной эмульсии и напечатаны трехмерные композитные объекты со структурой “гирид”.



**Рис. 2.** РЭМ-снимки керамических материалов, полученных из эмульсий, содержащих 30 (а, б) и 20 (в, г) об. % ТКФ, содержание эмульгатора 0.05 мас. %;  $\times 50$  (а, в),  $200$  (б, г).



**Рис. 3.** Зависимости глубины полимеризации от дозы излучения для эмульсий с 20 и 30 об. % ТКФ и различной концентрацией красителя E104.

**Таблица 1.** Фоточувствительность ( $D_p$ ) и критическая энергия полимеризации ( $E_c$ ) для эмульсий с 20 и 30 об. % ТКФ и различной концентрацией пищевого красителя Е104

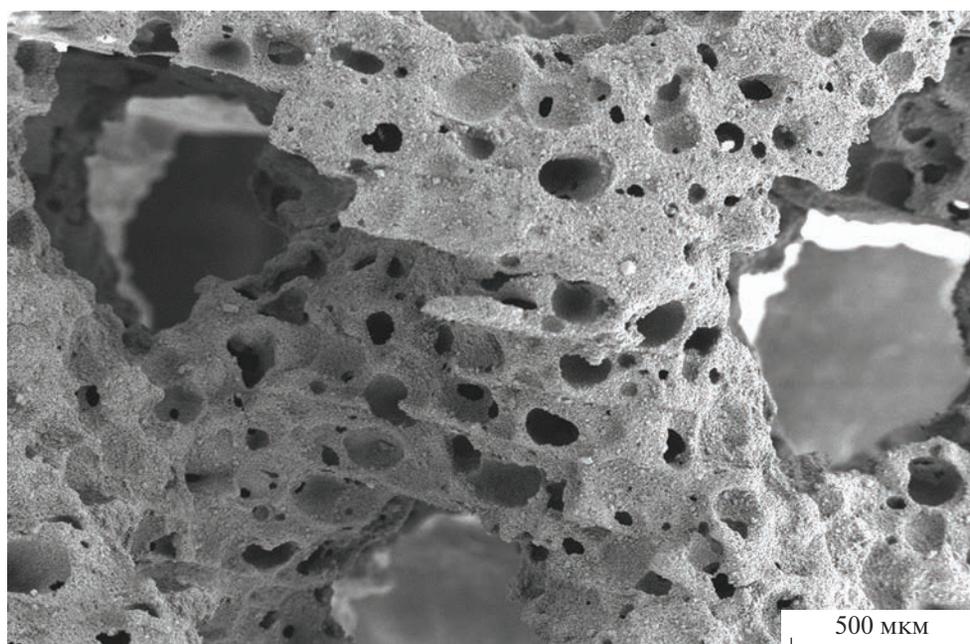
ТКФ, об. %	Е104, моль/л	$E_c$ , мДж/см <sup>2</sup>	$D_p$ , мкм
20	0	8.10	368
	$10^{-3}$	9.28	241
	$10^{-2}$	23.26	170
30	0	11.04	346
	$10^{-3}$	19.52	243
	$10^{-2}$	27.11	120

Полученный композитный материал был подвергнут температурной обработке для удаления органической матрицы из композита и в дальнейшем обожжен при 1200°C для получения керамического материала с относительной плотностью ~87% с несколькими модами пор (рис. 4): I – поры диаметром 750 мкм, заданные на стадии компьютерного моделирования; II – поры, полученные с помощью эмульсии (~100 мкм); III – поры со средним размером 1–2 мкм, образовавшиеся за счет неполного спекания керамического каркаса.

Полученные в ходе данной работы ультрапористые керамические структуры демонстрируют высокие (для керамических материалов на основе ТКФ) значения удельной прочности на сжатие при низких относительных плотностях. Использование фоточувствительной эмульсии для трех-

мерной стереолитографической печати позволяет внести вторую моду пор в керамический каркас с объемной долей порядка 40–50%.

Таким образом, данный метод позволяет получать керамические структуры на основе ТКФ с заданной архитектурой с низкой плотностью до 0.4 г/см<sup>3</sup> и общей пористостью до 87% и сохранением механической прочности. Так, были получены образцы материалов со значениями прочности на сжатие 0.63 МПа при 87% пористости, что соответствует прочности губчатой костной ткани; при этом у полученных образцов присутствует направленная архитектура с повышенной по сравнению с губчатой костной тканью проницаемостью. Также стоит отметить, что данных значений прочности достаточно для использования и манипули-

**Рис. 4.** РЭМ-изображение керамического материала со структурой “Гироид”, полученного из эмульсии, содержащей 0.05 мас. % эмульгатора.

рования при проведении операций для восстановления поврежденных костной ткани.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены механические характеристики градиентных макропористых керамических материалов на основе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , полученных методом стереолитографической 3D-печати. Показаны возможности использования фотоотверждаемых эмульсий для получения керамических материалов пористостью более 80%, а также возможность регулирования распределения пор по размерам.

Получены градиентные керамические материалы с заданным размером пор с использованием трехмерной печати фотоотверждаемых эмульсий на основе ТКФ. Описано влияние содержания эмульгатора на средний размер пор в керамическом каркасе заданной архитектуры. Изучено влияние пористости, среднего размера пор и архитектуры трехмерной конструкции на прочностные характеристики макропористых керамических материалов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда 20-79-10210.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты, представленные в работе, получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, а также приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang B., Pei X., Song P., Sun H., Li H., Fan Y., Jiang Q., Zhou Ch., Zhang X. Porous Bioceramics Produced by Inkjet 3D Printing: Effect of Printing Ink Formulation on the Ceramic Macro and Micro Porous Architectures Control // *Composites. Part B*. 2018. V. 155. P. 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.047>
2. Tang D., Tare R.S., Yang L.-Y., Williams D.F., Ou K.-L., Oreffo R.O.C. Biofabrication of Bone Tissue: Approaches, Challenges and Translation for Bone Regeneration // *Biomaterials*. 2016. V. 83. P. 363–382. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.01.024>
3. Hench L.L., Thompson I. Twenty-First Century Challenges for Biomaterials // *J. R. Soc. Interface*. 2010. V. 7. № 4. P. 379–391. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0151.focus>
4. Habraken W., Habibovic P., Epple M., Bohner M. Calcium Phosphates in Biomedical Applications: Materials for the Future? // *Mater. Today*. 2016. V. 19. № 2. P. 69–87. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.008>
5. Lu J., Yu H., Chen C. Biological Properties of Calcium Phosphate Biomaterials for Bone Repair: A Review // *R. Soc. Chem. Adv.* 2018. V. 8. № 4. P. 2015–2033. <https://doi.org/10.1039/C7RA11278E>
6. Lu H., Zhou Y., Ma Y., Xiao L., Ji W., Zhang Y., Wang X. Current Application of Beta-Tricalcium Phosphate in Bone Repair and Its Mechanism to Regulate Osteogenesis // *Front. Mater.* 2021. V. 8. P. 698915. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.698915>
7. Turnbull G., Clarke J., Picard F., Riches P., Jia L., Han F., Li B., Shu W. 3D Bioactive Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering // *Bioact. Mater.* 2018. V. 3. № 3. P. 278–314. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.10.001>
8. Albrektsson T., Johansson C. Osteoinduction, Osteoconduction and Osseointegration // *Eur. Spine J.* 2001. V. 10. P. 96–101. <https://doi.org/10.1007/s005860100282>
9. Chen X., Fan H., Deng X., Wu L., Yi T., Gu L., Zhou C., Fan Y., Zhang X. Scaffold Structural Microenvironmental Cues to Guide Tissue Regeneration in Bone Tissue Applications // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. P. 960. <https://doi.org/10.3390/nano8110960>
10. Jodati H., Yilmaz B., Evis Z. A Review of Bioceramic Porous Scaffolds for Hard Tissue Applications: Effects of Structural Features // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 15725–15739. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.192>
11. Cheng Mq., Wahafu T., Jiang Gf., Liu W., Qiao Yu., Peng X., Cheng T., Zhang X., He G., Liu X. A Novel Open-Porous Magnesium Scaffold with Controllable Microstructures and Properties for Bone Regeneration // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 24134. <https://doi.org/10.1038/srep24134>
12. Pei X., Ma L., Zhang B., Sun J., Sun Y., Fan Y., Gou Zh., Zhou Ch., Zhang X. Creating Hierarchical Porosity Hydroxyapatite Scaffolds with Osteoinduction by Three-Dimensional Printing and Microwave Sintering // *Biofabrication*. 2017. V. 9. № 4. A. 045008. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/aa90ed>
13. Zhao C., Xia L., Zhai D., Zhang N., Liu J., Fang B., Chang J., Lin K. Designing Ordered Micropatterned Hydroxyapatite Bioceramics to Promote the Growth and Osteogenic Differentiation of Bone Marrow Stromal Cells // *J. Mater. Chem., B*. 2015. V. 3. № 6. P. 968–976. <https://doi.org/10.1039/C4TB01838A>
14. Torres-Sanchez C., Norrito M., Almushref F.R., Conway P.P. The Impact of Multimodal Pore Size Considered Independently from Porosity on Mechanical Performance and Osteogenic Behaviour of Titanium Scaffolds // *Mater. Sci. Eng., C*. 2021. V. 124. P. 112026. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112026>
15. Khodaei M., Valanezhad A., Watanabe I. Fabrication and Characterization of Porous  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Scaffold for Bone Regeneration // *J. Environ. Friend. Mater.* 2018. V. 2. № 2. P. 1–4.
16. Zhou J., Fan J., Sun G., Zhang J., Liu X., Zhang D., Wang H. Preparation and Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics with Uniform Spherical Pores by Improved Pore-Forming Agent Method // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 632. P. 655–660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.305>

17. *Jariwala S.H., Lewis G.S., Bushman Z.J., Adair J.H., Donahue H.J.* 3D Printing of Personalized Artificial Bone Scaffolds // 3D Print. Addit. Manuf. 2015. V. 2. № 2. P. 56–64.  
<https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0001>
18. *Lee J.-B., Maeng W.-Y., Koh Y.-H., Kim H.-E.* Porous Calcium Phosphate Ceramic Scaffolds with Tailored Pore Orientations and Mechanical Properties Using Lithography-Based Ceramic 3D Printing Technique // Materials. 2018. V. 11. P. 1711.  
<https://doi.org/10.3390/ma11091711>
19. *Putlyaev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Klimashina E.S., Orlov N.K.* Fabrication of Osteoconductive  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  (M = Na, K) Calcium Phosphate Bioceramics by Stereolithographic 3D Printing // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 5. P. 529–535.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517050168>
20. *Schmidleithner C., Malferrari S., Palgrave R., Bomze D., Schwentenwein M., Kalaskar D.M.* Application of High Resolution DLP Stereolithography for Fabrication of Tricalcium Phosphate Scaffolds for Bone Regeneration // Biomed. Mater. 2019. V. 14. № 4. P. 045018.  
<https://doi.org/10.1088/1748-605X/ab279d>
21. *Lim H.-K., Hong S.-J., Byeon S.-J., Chung S.-M., On S.-W., Yang B.-E., Lee J.-H., Byun S.-H.* 3D-Printed Ceramic Bone Scaffolds with Variable Pore Architectures // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 6942.  
<https://doi.org/10.3390/ijms21186942>
22. *Minas C., Carnelli D., Tervoort E., Studart A.R.* 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 45. P. 9993–9999.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201603390>
23. *Huang K., Elsayed H., Franchin G., Colombo P.* 3D Printing of Polymer-Derived SiOC with Hierarchical and Tunable Porosity // Addit. Manuf. 2020. V. 36. P. 101549.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101549>
24. *Kleger N., Minas C., Bosshard P., Mattich I., Masania K., Studart A.R.* Hierarchical Porous Materials Made by Stereolithographic Printing of Photo-Curable Emulsions // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 22316.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-01720-6>
25. *Roman-Manso B., Muth J., Gibson L.J., Ruettinger W., Lewis J.A.* Hierarchically Porous Ceramics via Direct Writing of Binary Colloidal Gel Foams // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 7. P. 8976–8984.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c22292>
26. *Moore D.G., Barbera L., Masania K., Studart A.R.* Three-Dimensional Printing of Multicomponent Glasses Using Phase-Separating Resins // Nat. Mater. 2020. V. 19. P. 212–217.  
<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0525-y>

УДК 546.06,620.193

## ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФАТА $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ КОСНАРИТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Л. С. Алексеева<sup>1</sup>, \*, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, А. И. Орлова<sup>1</sup>,  
М. С. Болдин<sup>1</sup>, А. В. Воронин<sup>1</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

\*e-mail: golovkina\_lyudmila@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 08.07.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Фосфат  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой минерала коснарита получен золь–гель-методом при 900°C. Методом электроимпульсного плазменного спекания получена керамика на основе исследуемого фосфата. Относительная плотность керамики составила 75.5%. Изучена химическая устойчивость керамических образцов в статическом режиме при 90°C в дистиллированной и минеральной водах, а также в слабокислой и слабощелочной средах. Достигнутые минимальные скорости выщелачивания Cs составили  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup> сут). Изучено влияние контактной среды на механизм выщелачивания цезия из керамики  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

**Ключевые слова:** минералоподобные матрицы, коснарит, керамика, гидролитические испытания, механизм выщелачивания

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090026, **EDN:** GFGANE

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из элементов, который вносит весомый вклад в активность отработанного ядерного топлива после выдержки в течение 3–5 лет во временном интервале хранения 0–100 лет, является цезий (<sup>134</sup>Cs и <sup>137</sup>Cs). В настоящее время общепринятой концепцией иммобилизации цезия является остекловывание [1, 2], однако из-за недостаточной химической устойчивости и склонности к спонтанной кристаллизации стекла (особенно под действием таких агрессивных факторов, как высокая температура, давление, действие ионизирующего излучения) активно изучаются альтернативные формы иммобилизации цезия. Среди них следует выделить использование стекло-керамических [3–8] и керамических матриц [9, 10], что позволяет обеспечить более высокую экологическую безопасность целевого продукта.

Среди керамических матриц для иммобилизации цезия изучаются соединения со структурой голландита [11, 12], коснарита [13–15], поллицита [5–7, 16, 17], лангбейнита [14, 18, 19] и др. Структура коснарита (синтетический аналог –  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , NZP) является одной из перспективных матриц для иммобилизации цезия. Семейство  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  включает соединения и твердые растворы, описываемые кристаллохи-

мической формулой  $(\text{M}1)_1(\text{M}2)_3\{[\text{L}_2^{\text{VI}}(\text{TO}_4)_3]^{p-}\}$ , где  $\{[\text{L}_2^{\text{VI}}(\text{TO}_4)_3]^{p-}\}$  – каркас структуры,  $p$  – заряд каркаса, L и T – октаэдрические и тетраэдрические позиции каркаса,  $(\text{M}1)_1$ ,  $(\text{M}2)_3$  – внекаркасные катионные позиции с обозначением числа заселяемых в них мест. Позиции M структуры коснарита могут быть заняты щелочными (в т.ч. цезием), щелочноземельными и редкоземельными элементами (в т.ч. Th, U, Np, Pu), а также некоторыми переходными металлами; позиция L – катионами переходных металлов, включая PЗЭ; позиция T – Al, Si, P, S, V, As [13].

Фосфаты цезия со структурой NZP вида  $\text{CsM}_2(\text{PO}_4)_3$ , где M = Ti, Zr, Hf, легко образуются в процессах осаждения из водных растворов с последующей термической обработкой осадков, из расплавов солей (хлоридов, фторидов щелочных элементов) при введении соответствующих осадителей, в реакциях твердофазного синтеза и ионообменных процессах [20, 21]. Фосфаты  $\text{CsM}_2(\text{PO}_4)_3$  устойчивы в широком температурном интервале, не изменяют химического и фазового составов при нагревании до 1200°C для  $\text{CsTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$  [20], до 1000°C для  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [21]. Фосфаты  $\text{CsTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  при облучении с использованием  $\gamma$ -источника <sup>60</sup>Co при максимальной мощ-

ности дозы  $D = 10$  Гр/с в диапазоне доз  $10^6$ – $10^8$  Гр обладают высокой стабильностью фазового состава и кристаллической структуры [22].

Целью настоящей работы являлось изучение химической устойчивости в различных средах керамических образцов фосфата  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой коснарита, представляющих интерес в качестве потенциальной керамической матрицы для иммобилизации цезия. Для получения соединения  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  использовали золь–гель-метод, а для получения образцов керамики – метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Отличительной особенностью метода ЭИПС является возможность получать керамические образцы при пониженных температурах и за меньшие времена нагрева [23, 24] и, как следствие, минимизировать интенсивность испарения опасных элементов (в частности, легколетучих соединений цезия) с поверхности образцов. Это открывает перед методом ЭИПС большие перспективы в радиохимической промышленности по сравнению с традиционными методами свободного спекания NZP-порошков, для которых характерная продолжительность процесса компактирования может достигать несколько десятков часов [25, 26].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошка  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  к смеси растворов нитрата цезия ( $\text{CsNO}_3$ , “х. ч.”) и оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , “х. ч.”), взятых в стехиометрических количествах, при постоянном интенсивном перемешивании постепенно прибавляли раствор 1 М ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , “х. ч.”). Полученный гель высушивали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Полученный порошок последовательно отжигали при температурах 600, 800 и  $900^\circ\text{C}$  в течение 6 ч на каждой стадии.

Для получения керамики использовали установку Dr. Sinter model SPS-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА) в условиях приложения одноосного давления. Температура спекания измерялась с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Точность определения температуры составляла  $\pm 10^\circ\text{C}$ , точность поддержания давления – 1 МПа. Эффективную усадку ( $L_{\text{eff}}$ ) порошков контролировали с помощью dilatометра Futaba Pulscale SMM151A, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625. Для учета вклада теплового расширения ( $L_0$ ) проводились эксперименты по нагреву пустой пресс-формы. Истинная усадка вычислялась по формуле  $L(T) = L_{\text{eff}}(T) - L_0(T)$ . Скорость усадки рассчиты-

валась в линейном приближении:  $S = \Delta L / \Delta t$ . Спекание керамики проводили при температуре  $1100^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 65$  МПа. Изотермическая выдержка отсутствовала. После ЭИПС, для устранения остатков графита с поверхности образцов, образцы отжигали в воздушной печи при температуре  $750^\circ\text{C}$  (2 ч).

Фазовый состав порошков и керамики определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (фильрованное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Для оценки параметров микроструктуры образцов использовали растровый электронный микроскоп Tescan Vega 2.

Химическую устойчивость керамики исследовали методом выщелачивания в статическом режиме в течение 42 сут. Испытания проводили при температуре  $90^\circ\text{C}$  в дистиллированной воде, минеральной воде (химический состав, мг/л:  $\text{SO}_4^{2-} < 25$ ,  $\text{HCO}_3^- < 300$ – $400$ ,  $\text{Cl}^- < 10$ ,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ < 100$ – $160$ ,  $\text{Ca}^{2+} < 25$ ,  $\text{Mg}^{2+} < 10$ ), слабокислом (0.01 М HCl) и слабощелочном (0.01 М NaOH) растворах. Концентрацию Cs в пробах определяли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT 2 по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-A High-Purity Standards и с помощью времяпролетного масс-спектрометра iDplus Performance.

В процессе эксперимента рассчитывали нормализованную потерю массы  $NL_i$  элемента  $i$  (г/см<sup>2</sup>) по формуле

$$NL_i = a_{ki} / (M_{0i} S), \quad (1)$$

где  $a_{ki}$  – масса компонента  $i$ , перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г;  $M_{0i}$  – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

Скорость выщелачивания  $R_i$  рассчитывали по формуле

$$R_i = NL_i / \tau_n, \quad (2)$$

где  $\tau_n$  – промежуток времени, сут.

Для определения механизма выщелачивания катионов из керамики использовали модель де Гроота–ван дер Слоота [27], которую можно представить в виде уравнения

$$\lg B_i = A \lg \tau + \text{const}, \quad (3)$$

где  $B_i$  – общий выход Cs из образца за время контакта с водой, мг/м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время контакта, сут. Величина  $B_i$  рассчитывалась по формуле

$$B_i = C_i (L/S) \sqrt{\tau_n} / (\sqrt{\tau_n} - \sqrt{\tau_{n-1}}), \quad (4)$$

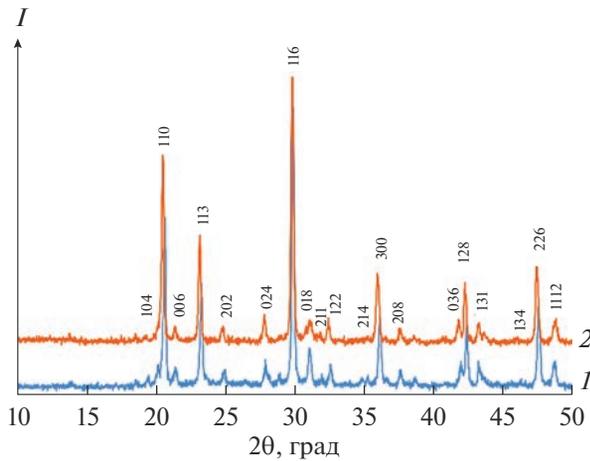


Рис. 1. Дифрактограмма порошка (1) и керамики (2)  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$ .

где  $C_i$  – концентрация Cs в растворе к концу  $n$ -го периода, мг/л;  $L/S$  – отношение объема раствора к площади поверхности образца, л/м<sup>2</sup>;  $\tau_n$  – суммарное время контакта на период  $n$ , сут; и  $\tau_{n-1}$  – время контакта до начала периода  $n$ , сут.

Значениям коэффициента  $A$  в уравнении (3) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов:  $<0.35$  – вымывание с поверхности компаунда;  $0.35$ – $0.65$  – диффузия из внутренних слоев;  $>0.65$  – растворение поверхностного слоя компаунда [28, 29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошков  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . По данным рентгенофазово-

го анализа (РФА) после отжига при  $900^\circ\text{C}$  полученное соединение кристаллизовалось в ожидаемой структуре NZP и относилось к пр. гр.  $R\bar{3}c$  (ICSD #34-0196). Теоретическая рентгенографическая плотность соединения  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  составляет  $\rho_{th} = 3.76 \text{ г/см}^3$ .

Спекание керамики проводили при небольшой температуре ( $t = 1100^\circ\text{C}$ ) и без выдержки ( $\tau = 0$ ), что позволило минимизировать процесса разложения порошкового образца. Диаграммы ЭИПС в координатах время процесса–температура–приложенное напряжение представлены на рис. 2а. Были изготовлены 5 одинаковых керамических образцов для проведения испытаний в различных средах и в случае необходимости проведения контрольных исследований. Относительная плотность всех спеченных образцов составляла  $\sim 75.5\%$  от теоретической величины ( $\rho_{th} = 3.76 \text{ г/см}^3$ ). Фазовый состав керамики после спекания не изменился (рис. 1).

Зависимости усадки и скорости усадки от температуры нагрева порошка  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$  представлены на рис. 2б. Видно, что температурные зависимости усадки  $L(T)$  имеют обычный трехстадийный характер; стадия интенсивной усадки лежит в интервале температур от  $880$  до  $1080^\circ\text{C}$ . Максимальная скорость усадки наблюдается при  $t = 990$ – $1010^\circ\text{C}$  и составляет  $S_{max} = 5 \times 10^{-3} \text{ мм/с}$ .

На рис. 3 представлены результаты электронно-микроскопических исследований спеченных образцов. Они имеют мелкозернистую микроструктуру со средним размером зерна  $\sim 0.5$ – $1 \text{ мкм}$  (рис. 3а). В микроструктуре образцов встречаются области с аномально ограниченными крупными зёрнами, которые окружены субмикронными частицами (рис. 3б).

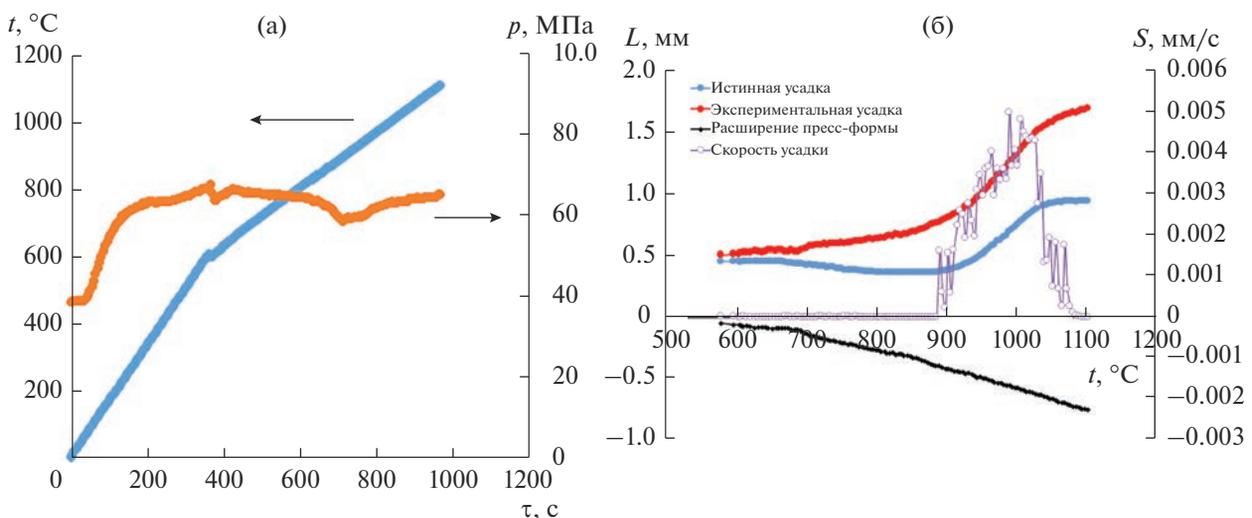


Рис. 2. Диаграмма режима ЭИПС керамики  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$  в координатах температура нагрева–приложенное давление–время процесса (а) и температурные зависимости усадки  $L(t)$  и скорости усадки  $S(t)$  порошков  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$  (б).

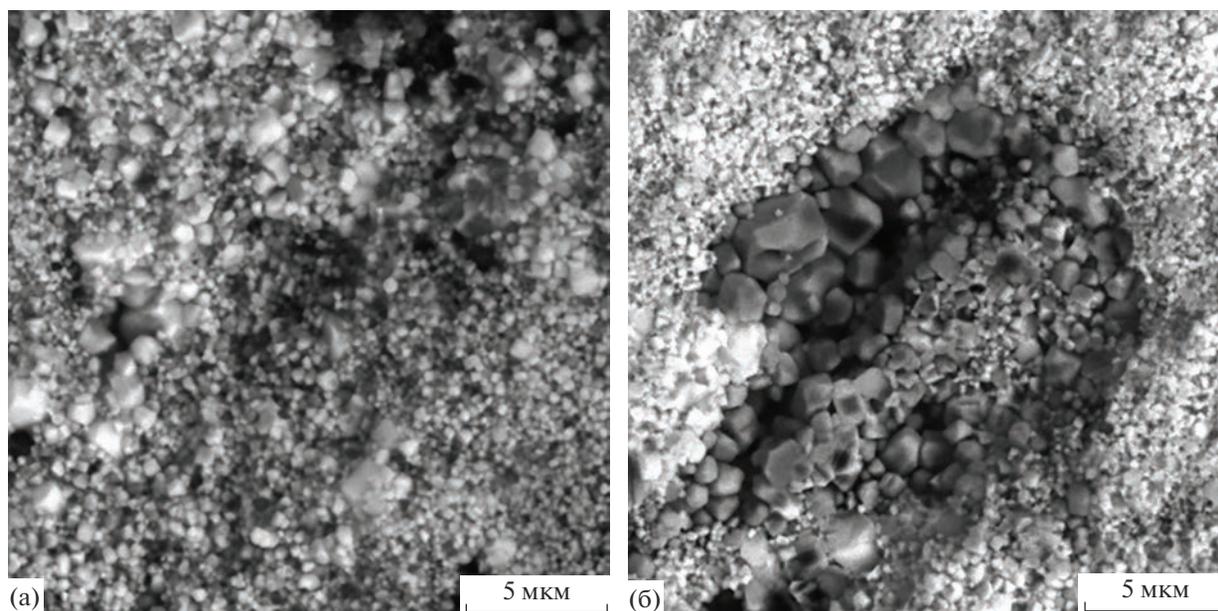


Рис. 3. Микроструктура спеченной керамики.

В табл. 1 и на рис. 4 представлены результаты испытаний керамических образцов  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$  в различных средах. Минимальные достигнутые на 42 сут скорости выщелачивания цезия из образцов представлены в табл. 1. Зависимости нормализованной потери массы  $NL_i$  и скорости выщелачивания  $R_i$  от времени испытания  $\tau$  приведены на рис. 4. Несмотря на невысокую относительную плотность спеченных образцов, достигнутые скорости выщелачивания характеризуют исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью. Для сравнения: скорость выщелачивания цезия из соединений  $\text{Cs}_x\text{H}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных при различных температурах, составляла  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  г/(м<sup>2</sup> сут) в деионизованной воде при 90°C и  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут) в псевдоморской воде при 90°C [15]. Скорость выщелачивания цезия из боросиликатных стекол составляет  $1.1 \times 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup> сут) в дистиллированной воде при 90°C [15], из алюмофосфатных стекол – варьируется от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> сут) при комнатной температуре и сильно зависит от состава [30]. Наименьшая скорость выщелачивания достигается при ис-

пытаниях в минеральной воде, что косвенно может свидетельствовать о высокой устойчивости исследуемых соединений в условиях реального захоронения. Снижение скорости выщелачивания в минеральной воде ( $R = 6.25 \times 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup> сут)) обусловлено образованием на поверхности испытываемых керамических образцов солей жесткости, которые затрудняют свободный доступ среды в стационарных условиях испытаний. Максимальная скорость выщелачивания ( $R = 2.39 \times 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup> сут)) наблюдается в случае испытаний в слабощелочном растворе (0.01 М NaOH) (табл. 1).

Следует отметить, что реальная площадь поверхности  $S$  исследуемых керамических образцов больше, чем рассчитанная из геометрических размеров, из-за их повышенной пористости (рис. 3). Поэтому, по нашему мнению, полученные результаты характеризуют предельную величину  $R$  для данного соединения. В случае испытаний керамики с высокой относительной плотностью следует ожидать снижения величины  $R$ .

Результаты РФА показывают, что фазовый состав керамики после испытаний не изменился: на

**Таблица 1.** Нормализованные потери массы ( $NL$ ) и скорости выщелачивания ( $R$ ) цезия из керамики  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$ , достигнутые на 42 сут

Контактная среда	$NL \times 10^3$ , г/см <sup>2</sup>	$R \times 10^5$ , г/(см <sup>2</sup> сут)
Дистиллированная вода	3.36	8.53
Минеральная вода	2.77	6.25
0.01 М HCl	3.02	7.44
0.01 М NaOH	10.1	23.9

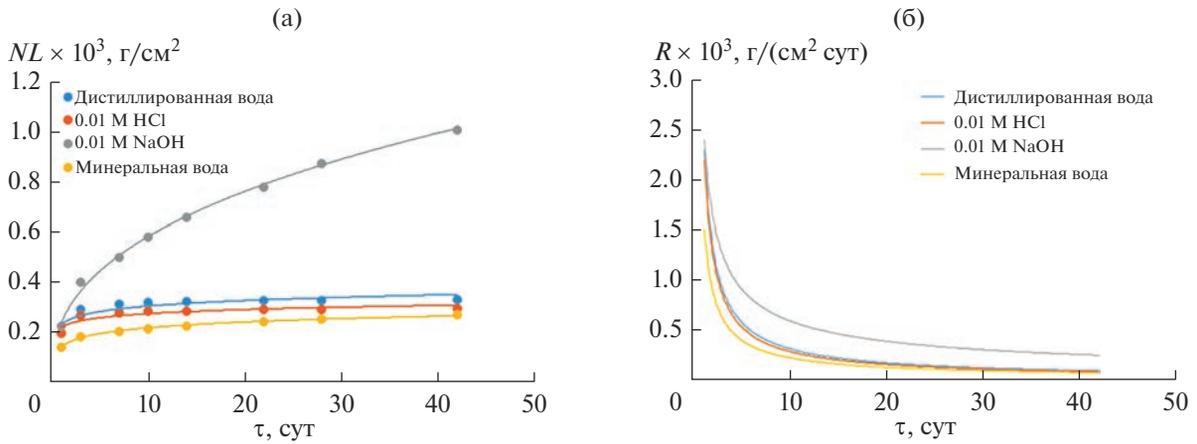


Рис. 4. Зависимости нормализованной потери массы  $NL$  (а) и скорости выщелачивания  $R$  (б) от времени  $\tau$ .

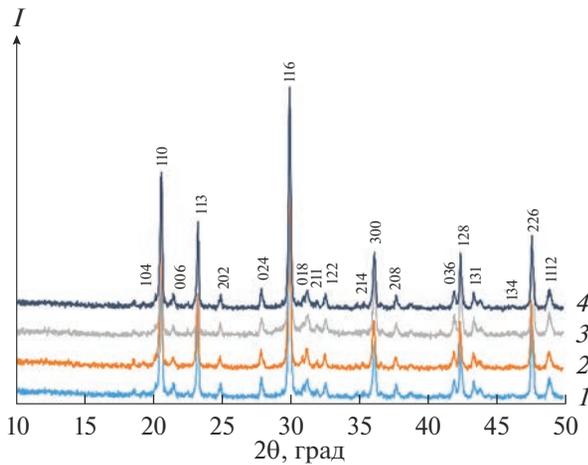


Рис. 5. Дифрактограммы керамики  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$  после испытаний в дистиллированной воде (1), минеральной воде (2), слабокислом (3) и слабощелочном (4) растворах.

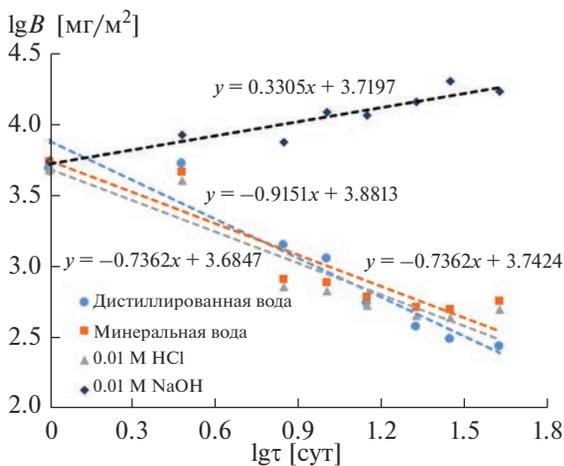


Рис. 6. Логарифмические зависимости выхода Cs от времени взаимодействия с контактными растворами.

дифрактограммах керамических образцов присутствуют все пики, соответствующие структуре NZP (рис. 5).

Определим механизм выщелачивания цезия из керамики  $\text{CsZr}(\text{PO}_4)_3$  в различных средах. В соответствии с моделью де Гроота–ван дер Слоота [27] для определения механизма выщелачивания цезия из керамики  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  необходимо рассчитать величину коэффициента  $A$  по углу наклона зависимости  $B(\tau)$  в логарифмических координатах. Из представленных на рис. 6 зависимостей  $\lg(B) - \lg(\tau)$  видно, что для всех исследуемых сред  $A < 0.35$ . Это позволяет сделать заключение о том, что выщелачивание цезия происходит за счет вымывания с открытой поверхности керамики  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Полученный результат качественно соответствует ранее сделанному выводу о том, что открытая пористость оказывает существенное влияние на высокую скорость выщелачивания Cs из керамики  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамика на основе фосфата  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой минерала коснарита была получена путем синтеза субмикронных порошков золь–гель методом при температуре  $900^\circ\text{C}$  и их последующего высокоскоростного ЭИПС при пониженной температуре ( $1100^\circ\text{C}$ ). Это позволило минимизировать интенсивность процесса разложения фосфата, но привело к получению керамики с пониженной относительной плотностью ( $\sim 75\%$ ).

Предельная скорость выщелачивания цезия из керамики  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  на 42 сут в дистиллированной и минеральной водах, а также в слабокислой среде не превышала  $\sim (6.2\text{--}8.5) \times 10^{-5} \text{ г/(см}^2 \text{ сут)}$ . В слабощелочной среде скорость выщелачивания увеличилась примерно в 3 раза и составила  $2.39 \times 10^{-4} \text{ г/(см}^2 \text{ сут)}$ . Установлено, что выщелачива-

ние цезия происходит за счет вымывания с поверхности керамики.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-21-00145 Росатом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donald I.W., Metcalfe B.L., Taylor R.N.J. The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glasses // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 5851–5887.  
<https://doi.org/10.1023/A:1018646507438>
2. Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V., Gieré R., Lumpkin G.R. Nuclear Waste Forms // *Energy, Waste and Environment: Geological Society of London Special Publications.* 2004. V. 236. P. 37–63.  
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.236.01.0>
3. Liu H., Wang H., Zhao J., Li J., Zhang X., Yang J., Zhu Y., Xie R., Zheng K., Huang H., Huo J. Immobilization of Cs and Sr within Perovskite-Type  $Ba_{0.7-y}Sr_y(La, Cs)_{0.3}ZrO_3$  Glass/Ceramic Composite Waste Form // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 23. Part A. P. 34298–34307.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.007>
4. Liu Q., Feng L., Sun Y., Fang S., Zhang Z., Han N., Wang J., Zhang C., Wang T. Effects of Phosphate Glass on  $Cs^+$  Immobilization in Geopolymer Glass-Ceramics // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 4. P. 6545–6553.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.113>
5. Fang S., Sun Y., Feng L., Liu Q., Zhang Z., Han N., Wang P., Zhou Y., Wang J., Zhang C., Wang T. Effects of Borosilicate Glass on Pollucite Crystallization and  $Cs^+$  Immobilization in Geopolymer Materials // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 595. P. 121836.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121836>
6. Yang Y., Cao X., Shi L., Zhang Z., Wang P., Li J., Sun Y., Chen S., Wang T., Ma L., Peng S. Thermal Evolution Effects on the Properties of Converting Cs-Polluted Soil into Pollucite-Base Glass-Ceramics for Radioactive Cesium Immobilization // *J. Materiomics.* 2021. V. 7. № 6. P. 1335–1343.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.01.001>
7. Yang Y., Wang T., Zhang Z., Ke Z., Shan C., Cao X., Ma L., Peng S. A Novel Method to Convert Cs-Polluted Soil into Pollucite-Base Glass-Ceramics for Cs Immobilization // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 385. P. 123844.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123844>
8. He P., Fu S., Wang M., Duan X., Wang Q., Li D., Yang Z., Jia D., Zhou Y.  $B_2O_3$ -Assisted Low-Temperature Crystallization of Pollucite Structures and Their Potential Applications in  $Cs^+$  Immobilization // *J. Nucl. Mater.* 2020. V. 540. P. 152314.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152314>
9. Wang J., Wei Y., Wang J., Zhang X., Wang Y., Li N. Simultaneous Immobilization of Radionuclides Sr and Cs by Sodium Zirconium Phosphate Type Ceramics and Its Chemical Durability // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 9. P. 12772–12778.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.147>
10. Jing Z., Yuan Y., Hao W., Miao J. Synthesis of Pollucite with Cs-Polluted Incineration Ash Mixed with Soil for Immobilization of Radioactive Cs // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 510. P. 141–148.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.047>
11. Grote R., Hong T., Shuller-Nickles L., Amoroso J., Tang M., Brinkman K.S. Radiation Tolerant Ceramics for Nuclear Waste Immobilization: Structure and Stability of Cesium Containing Hollandite of the Form  $(Ba,Cs)_{1.33}(Zn,Ti)_8O_{16}$  and  $(Ba,Cs)_{1.33}(Ga,Ti)_8O_{16}$  // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 518. P. 166–176.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.005>
12. Fang Z., Xu X., Yang X., Xie H., Zhao X., Wang B., Zhao D., Yang Y. Structural Stability and Aqueous Durability of Cs Incorporation into  $BaAl_2Ti_6O_{16}$  Hollandite // *J. Nucl. Mater.* 2022. V. 565. P. 153716.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153716>
13. Orlova A.I. Crystalline Phosphates for HLW Immobilization – Composition, Structure, Properties and Production of Ceramics. Spark Plasma Sintering as a Promising Sintering Technology // *J. Nucl. Mater.* 2022. V. 559. P. 153407.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153407>
14. Петьков В.И., Асабина Е.А., Лукутцов А.А., Корчемкин И.В., Алексеев А.А., Демарин В.Т. Имобилизация цезия в минералоподобные матрицы со структурой тридимита, коснарита, лангбейнита // *Радиохимия.* 2015. Т. 57. № 6. С. 540–546.
15. Nomura N., Kikawada Y., Oi T. Immobilization of Cesium by Zirconium Phosphate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. V. 304. P. 683–691.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-014-3853-z>
16. Chen S., Guo J.-F., Xu B., Sun X.-W. Sintering of Metakaolin-Based Na-Pollucite Ceramics and Their Immobilization of Cs // *Ann. Nucl. Energy.* 2020. V. 145. P. 107595.  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107595>
17. Орлова А.И., Трошин А.Н., Михайлов Д.А., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Скуратов В.А., Кирилкин Н.С. Фосфорсодержащие соединения цезия со структурой поллукита. Получение высокоплотной керамики и ее радиационные испытания // *Радиохимия.* 2014. Т. 56. № 1. С. 87–92.
18. Balaji D., Kumar S.P. Langbeinite Phosphosilicates  $K_{2-x}Cs_xZr_2P_2SiO_{12}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) for Cesium Encapsulation; Synthesis, Chemical Durability and Thermal Expansion Study // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 20. P. 28951–28959.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.055>
19. Орлова А.И., Корытцева А.К., Логинова Е.Е. Семейство фосфатов со структурой лангбейнита. Кристаллохимический аспект иммобилизации радиоактивных отходов // *Радиохимия.* 2011. Т. 53. № 1. С. 48–57
20. Montel J.-M. Minerals and Design of New Waste Forms for Conditioning Nuclear Waste // *C. R. Geoscience.* 2011. V. 343. P. 230–236.
21. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. Sodium Zirconium-Phosphate (NZP) as a Host Structure for Nuclear Waste Immobilization: A Review // *Waste Manag.* 1994. V. 14. P. 489–505.

22. *Asabina E.A., Pet'kov V.I.* Synthesis, Structural Study and Thermal Expansion of Cesium Ditungsten Tris(Phosphate) // Eurasian Chem. Technol. J. 2010. V. 12. № 3–4. P. 189–194.
23. *Salvato D., Vigier J.-F., Cologna M., Luzzi L., Somers J., Tyrpekl V.* Spark Plasma Sintering of Fine Uranium Carbide Powder // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 1. Part A. P. 866.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.136>
24. *Yang K., Kardoulaki E., Zhao D., Broussard A., Metzger K., White J.T., Sivack M.R., McClellan K.J., Lahoda E.J., Lian J.* Uranium Nitride (UN) Pellets with Controllable Microstructure and Phase – Fabrication by Spark Plasma Sintering and Their Thermal-Mechanical and Oxidation Properties // J. Nucl. Mater. 2021. V. 557. P. 153272.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153272>
25. *Chakraborty N., Basu D., Fisher W.* Thermal Expansion of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 1885–1893.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.019>
26. *Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A., Bykov D.M., Skuratov V.A., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V.* Phosphate  $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  of the  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Structure Type: Synthesis of a Dense Ceramic Material and Its Radiation Testing // J. Nucl. Mater. 2014. V. 446. № 1–3. P. 232–239.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.025>
27. *De Groot G.J., Van der Sloot H.A.* Determination of Leaching Characteristics of Waste Minerals Leading to Environmental Product Certification // Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes / Eds. Gilliam T.M., Wiles C.C. V. 2. Philadelphia: ASTM, 1992. P. 149–170.
28. *Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J.* Semi-Dynamic Leaching Tests of Nickel Containing Wastes Stabilized/Solidified with Magnesium Potassium Phosphate Cements // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186. P. 1954–1960.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.093>
29. *Xue Q., Wang P., Li J.-S., Zhang T.-T., Wang S.-Y.* Investigation of the Leaching Behavior of Lead in Stabilized/Solidified Waste Using a Two-Year Semi-Dynamic Leaching Test // Chemosphere. 2017. V. 166. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.059>
30. *Орлова В.А., Козлов П.В., Джовелло К.А., Балакина В.А., Беланова Е.А., Галузин Д.Д., Ремизов М.Б.* Фазообразование в фосфатных и боросиликатных стеклах, содержащих железо, хром, никель и серу // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 890–897.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19080116>

УДК 544.032

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ЭКРАН НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ АЛЬФА-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. В. Д. Володин<sup>1</sup>, В. О. Веселова<sup>2</sup> \*, А. В. Егорышева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 23.06.2023 г.

Впервые создан тонкослойный детектор альфа-частиц на основе  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Имобилизация сцинтиллятора на подложке из плавленного кварца осуществлялась при помощи импульсного лазерного облучения слоя порошка ВГО с частицами субмикронного размера. Показано влияние режима лазерной обработки на морфологию и кинетические характеристики сцинтиллятора. Полученный материал обеспечивает большую стойкость детектора к воздействию влаги и воздуха по сравнению с коммерческими аналогами при сравнимой или более высокой эффективности детектирования и может быть использован в задачах экологического мониторинга, в т.ч. для измерения объемной альфа-активности.

**Ключевые слова:** сцинтилляция, альфа-частицы, радиометрия, импульсное лазерное облучение, кинетика люминесценции

DOI: 10.31857/S0002337X23090166, EDN: HACZMG

### ВВЕДЕНИЕ

Сцинтилляционные детекторы ионизирующего излучения используются для контроля загрязнения радиоактивными нуклидами в процессе переработки ядерного топлива, при разведке новых энергетических ресурсов, в компьютерной томографии и медицинской диагностике. Одной из важных задач, решаемых с помощью сцинтилляционных детекторов альфа-частиц, является регистрация распада радона [1]. Радиационное воздействие радона и его дочерних продуктов распада на легкие атомы представляет существенный вклад в годовую дозу облучения населения и в некоторых регионах является причиной значительного количества онкологических заболеваний [2]. В связи с этим крайне актуальной задачей является разработка радиометров для измерения объемной альфа-активности радона в воздухе жилых и рабочих помещений, в источниках питьевой воды, при планировании строительства и т.д. [3–5].

Применяющиеся в большинстве современных коммерчески доступных разработок полупроводниковые поверхностно-барьерные детекторы для прямой регистрации альфа-частиц характеризуются высокой ценой при сравнительно малой площади чувствительной поверхности, что при-

водит к большой длительности измерений фоновых уровней радона (на одно измерение уходят часы) и малой доступности радиометров радона для населения. Детекторы альфа-излучения на основе сцинтилляционных экранов выгодно отличаются низкой ценой и возможностью неограниченного наращивания площади чувствительной поверхности, т.е. возможностью нанесения сцинтиллирующего вещества на подложки больших размеров. Прогресс в области твердотельных приемников света и появление коммерчески доступных твердотельных лавинных детекторов света (кремниевые фотоумножители, SiPM), не уступающих в чувствительности вакуумным ФЭУ и не требующих высокостабильного высоковольтного питания, позволяет конструировать на их основе малогабаритные сцинтилляционные детекторы радона с высокой чувствительностью. Об актуальности и интересе исследователей к этой задаче свидетельствует значительное число публикаций и обзоров, посвященных проблеме детектирования радона и создания новых материалов для этой цели [6–8].

Традиционно материалом для сцинтилляционных детекторов альфа-излучения служат полупроводниковые люминофоры типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  – сульфиды или селениды цинка и кадмия, а также их

твердые растворы, допированные медью, марганцем и другими активаторами. Такие сцинтилляторы обладают высокой эффективностью, но не лишены серьезных недостатков. Одним из главных является деградация характеристик вследствие окисления халькогенидов цинка и кадмия кислородом воздуха, от которого их невозможно изолировать. Из других недостатков стоит отметить заметное самопоглощение света люминесценции, длительное (секунды) послесвечение и высокую токсичность соединений кадмия и селена. Оксидные сцинтилляторы лишены этих недостатков, а их низкий по сравнению с халькогенидами световыход не вызывает проблем при применении, т.к. энергия альфа-частиц достаточно велика. Одним из перспективных оксидных материалов является ортогерманат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO), также хорошо известный как эффективный сцинтиллятор  $\gamma$ -излучения [9]. Короткое время высвечивания BGO в значительной степени компенсирует его невысокий световыход, снижая количество темновых импульсов за счет увеличения времени сбора импульсов сцинтилляции, к которым в случае сульфидных сцинтилляторов добавляется засветка из-за послесвечения от предшествующих сцинтилляций. Степень светосбора в больших сцинтилляционных камерах при использовании ортогерманата висмута также выше, чем в случае сульфидных сцинтилляторов из-за его значительно большей отражательной способности по сравнению со слоем сульфида цинка-кадмия. Следует также добавить высокую химическую стойкость BGO и отсутствие собственной радиоактивности. Все это делает ортогерманат висмута перспективным сцинтиллятором для регистрации альфа-излучения [10].

Широкое использование в качестве материала детекторов как  $\alpha$ -, так и  $\gamma$ -ионизирующего излучения ортогерманат висмута получил именно в виде монокристаллов. Например, монокристаллы BGO успешно используют в сцинтилляционных болометрах [11, 12]. Они имеют превосходное энергетическое разрешение и высокую эффективность, в то время как одновременное считывание теплового и светового сигналов позволяет идентифицировать взаимодействующие частицы ( $n$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) благодаря их различной светоотдаче.

Альфа-частицы характеризуются коротким пробегом в веществе, что исключает необходимость больших объемов сцинтиллятора и снимает условие его оптической прозрачности. Это открывает возможность для применения порошкообразных сцинтилляторов. В этом случае источником регистрируемого света является поверхность слоя порошка, т.к. пробег альфа-частиц в плотном веществе не превышает десятых долей микрона. Так, например, использование порошкообразных сцинтилляторов для обнаружения альфа-излучающих радионуклидов в водных образцах с

помощью проточных ячеек было признано более эффективным [13] по сравнению с монокристаллическими [14].

Использование порошкообразного BGO может существенно удешевить материал и сделать его более технологичным [15]. Кроме того, это позволяет создавать рабочие окна детекторов любых размеров, нанося сцинтилляционный порошок на прозрачную основу: такие детекторы называются сцинтилляционными экранами и были впервые предложены в [16]. Подобные работы уже проводились на примере сцинтилляционных порошков  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  [17, 18],  ${}^6\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  [19],  $\text{GYAGG}/{}^6\text{LiF}$  [20] и др. Для закрепления порошка на прозрачной основе, как правило, используют воск или эпоксидный клей. Такие органические связующие имеют малую радиационную стойкость и быстро разрушаются. Также применяют нанесение порошка люминофора на подложку из суспензии (золя) в летучей жидкости без нелетучего связующего, после удаления которой порошок удерживается благодаря сравнительно слабым электростатическим и вандер-ваальсовым силам. Попытки повысить прочность покрытия путем спекания порошка, как правило, приводят к ухудшению его характеристик из-за химического взаимодействия с подложкой (обычно силикатным стеклом).

В настоящей работе впервые опробовано закрепление слоя сцинтиллятора, состоящего из порошка BGO субмикронного размера, на подложке из плавленного кварца путем импульсного лазерного облучения слоя. Показано влияние режима обработки на морфологию и кинетические характеристики сцинтиллятора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза высокодисперсного BGO использовали метод соосаждения аммиаком из азотнокислых растворов висмута и германия, подробно описанный в [15]. В качестве исходных реактивов были взяты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9%, Aldrich),  $\text{GeO}_2$  (99.98% Aldrich), 70%  $\text{HNO}_3$  (ГОСТ 11125-84, Химмед) и водный раствор 28%-ного  $\text{NH}_3$  (ГОСТ 24147-80, Химмед). Навеску 0.3136 г  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  растворяли в 2 мл 35%-ной азотной кислоты. Навеску 0.1008 г  $\text{GeO}_2$  суспензировали в 10 мл воды и затем прибавляли 800 мкл 10%-ного раствора аммиака, что приводило к растворению оксида. В результате сливания полученных растворов оксида висмута и оксида германия получали истинный раствор, к которому медленно прикапывали 30 мл 10%-ного раствора аммиака. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе (состаривали) при постоянном перемешивании в течение суток. После отделения на центрифуге осадок высушивали при 50°C в течение 5 ч. Фазовый состав полученного продукта определяли методом РФА с помощью дифрактометра

Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и LYNXEYE-детектор). Данные дифракции были собраны в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $75^\circ$  с шагом  $0.015^\circ$ , временем накопления 0.3 с/шаг. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных PDF-2. Морфологию и элементный состав изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss NVision40, оснащенного детектором Oxford Instruments X-Max для проведения EDX-анализа.

Анализ состава и термической стабильности молекул, адсорбированных на поверхности полученных порошков ВГО, был проведен с использованием метода ТГ–МС на установке STA 449 F1 NETZSCH Jupiter TGA в сочетании с MS QMS 403C-Aeolos (NETZSCH).

Для лазерной обработки использовали установку с полупроводниковым лазером с длиной волны 445 нм и мощностью 5 Вт, излучение которого фокусировалось с помощью объектива с фокусным расстоянием 50 мм в пятно размерами  $250 \times 50$  мкм, ориентированное под углом  $45^\circ$  к координатным осям. С помощью координатного привода лазерная головка могла перемещаться с шагом 75 мкм по обеим координатам, что позволяло осуществлять сканирование по площади, подвергая обработке поверхности размером до  $150 \times 150$  мм. Средняя мощность лазерного излучения была установлена на 5% от максимальной с помощью широтно-импульсной модуляции на частоте 10 кГц путем изменения коэффициента заполнения.

Сравнение интенсивности сцинтилляций проводили следующим образом. Стекло со слоем порошка помещали на горизонтально расположенный фотокатод ФЭУ измерительного стенда. Далее непосредственно на слой порошка помещали источник  $\alpha$ -частиц, в качестве которого использовали препарат, содержащий 12 кБк  $^{241}\text{Am}$ , герметизированный тонкой напыленной пленкой титана (применяется в детекторах дыма типа HIS-07). Стенд затемняли, включали источник высокого напряжения и с помощью осциллографа регистрировали импульсы фототока ФЭУ. В случае низкого уровня сигнала (например, для порошка ВГО до лазерной обработки) использовали напряжение на аноде ФЭУ 1300 В, в остальных случаях использовалось напряжение 1000 В. При уровне дискриминации, соответствующем 10 амплитудам одноэлектронного импульса, скорость счета импульсов составляла около 2500–3000 имп./с, тогда как в отсутствие препарата импульсы такой амплитуды не регистрировались. При этом чувствительность к  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучению практически отсутствовала: источник  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения ОСГИ-3 активностью 50 кБк цезия-137, поднесенный вплотную к слою порошка ВГО снаружи установки (через слой Al-фольги толщиной 50 мкм), не вызывал увеличения скорости счета ни при каком уровне

дискриминации. Для определения средней амплитуды импульсов сцинтилляций устанавливали уровень синхронизации осциллографа таким образом, чтобы средняя частота запуска (измеряемая встроенным частотомером) была одинакова в каждом измерении (около 100 имп./с). За оцениваемую величину принимали разницу между порогом дискриминации и средним уровнем шума “нулевой” линии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

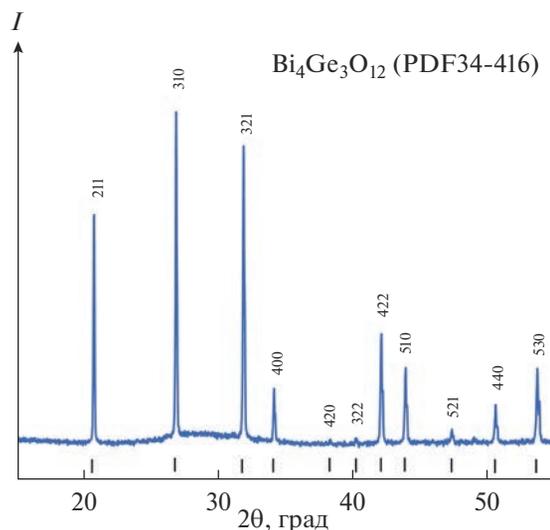
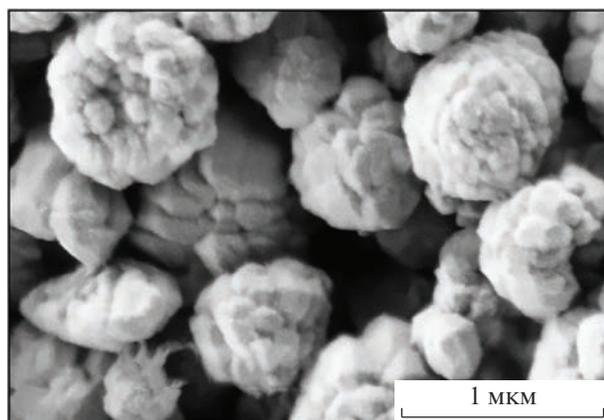
Синтезированные частицы представляли собой сросшиеся агломераты квазисферической формы размером 0.5–0.8 мкм, состоящие из наноразмерных кристаллитов (рис. 1а). РФА подтвердил однофазность полученного высокодисперсного порошка ВГО (рис. 1б).

На подложки из оптического кварцевого стекла методом полива помещали одинаковые количества суспензии синтезированного порошка ВГО ( $0.5 \pm 0.05$  мг) в 0.5 мл изопропанола (Химмед, “ос.ч.”) таким образом, чтобы обеспечить равные площади нанесения. После сушки при комнатной температуре или при слабом подогреве под рефлекторной лампой слои имели визуальную одинаковую плотность, были полупрозрачными и достаточно прочно удерживались на поверхности кварцевого стекла. Толщина слоя порошка составляла  $\sim 50$  мкм.

Лазерная обработка слоя порошка при мощности лазера 5 Вт и широтно-импульсной модуляции (ШИМ) с коэффициентом заполнения 5% осуществлялась в следующих режимах: I – при экспозиции на точку 2 мс количество проходов изменяли от 1 до 4; II – один проход со временем экспозиции 1, 3, 5, 8 или 12 мс.

Общий вид слоев порошка, подвергнутых обработке в режимах I и II, приведен на рис. 2. В результате лазерной обработки слой порошка визуально темнеет и становится более прозрачным. Степень этого изменения растет с экспозицией и числом проходов. Обработка в несколько проходов приводит к меньшему потемнению, чем та же суммарная экспозиция за один проход. При значительных экспозициях (более 8 мс) визуально заметно испарение материала с образованием белого дыма. Увеличение коэффициента заполнения ШИМ до 10% и более с экспозицией свыше 2 мс приводит к повреждению материала подложки, при этом порошок ВГО частично разлагается. На подложке остается налет металлического вида.

Изучение поверхности слоя методом электронной спектроскопии показало, что под действием лазерного излучения происходит испарение не только ВГО, но и материала подложки. Испаренное вещество конденсируется над поверхностью подложки, при этом на РЭМ-изображениях можно видеть формирование сфериче-



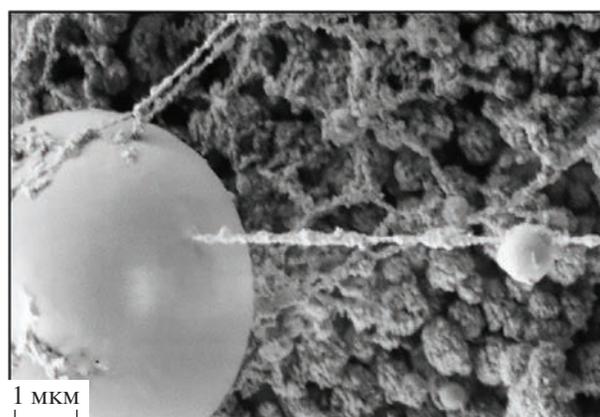
**Рис. 1.** Микрофотографии синтезированных частиц BGO (а) и дифрактограмма синтезированного поликристаллического BGO (штрихами обозначено положение рефлексов на дифрактограмме BGO в соответствии с PDF 34-416) (б).

ских частиц (рис. 3). Эти сферические частицы соединены тонкими нитями, создающими плотную “паутину” над поверхностью слоя (рис. 3, 4). По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), состав сферических частиц строго соответствует ортогерманату висмута, а “нитей” – оксиду кремния. Отсутствие примеси кремния в сферических частицах является положительным результатом, поскольку известно, что соединение  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (структурный аналог BGO) уступает ортогерманату висмута по своим сцинтилляционным свойствам [21].



**Рис. 2.** Общий вид образцов порошка BGO после лазерной обработки в режимах I (а) и II (б), цифрами обозначены поля с различным количеством проходов (а) и поля с различным временем экспозиции (б).

С ростом числа проходов или увеличением времени экспозиции до 5 мс происходит рост сферических частиц. “Паутина”  $\text{SiO}_2$  оседает на их поверхности, а также на слое еще неиспарившегося материала, связывая тем самым подложку и нанесенный на нее BGO. Дальнейшее увеличение времени экспозиции ( $\geq 8$  мс, режим I) приводит к перегреву порошка, и размер частиц заметно уменьшается. В случае режима II при суммарной экспозиции ( $\geq 8$  мс), набранной за несколько проходов, образцы не успевали нагреться до температуры разложения. С ростом числа проходов наблюдаются слияние отдельных сферических частиц с образованием крупных капель неправильной формы и уплотнение окружающей их  $\text{SiO}_2$ -“паутины” (рис. 4).



**Рис. 3.** Поверхность слоя BGO после лазерного облучения в течение 2 мс.

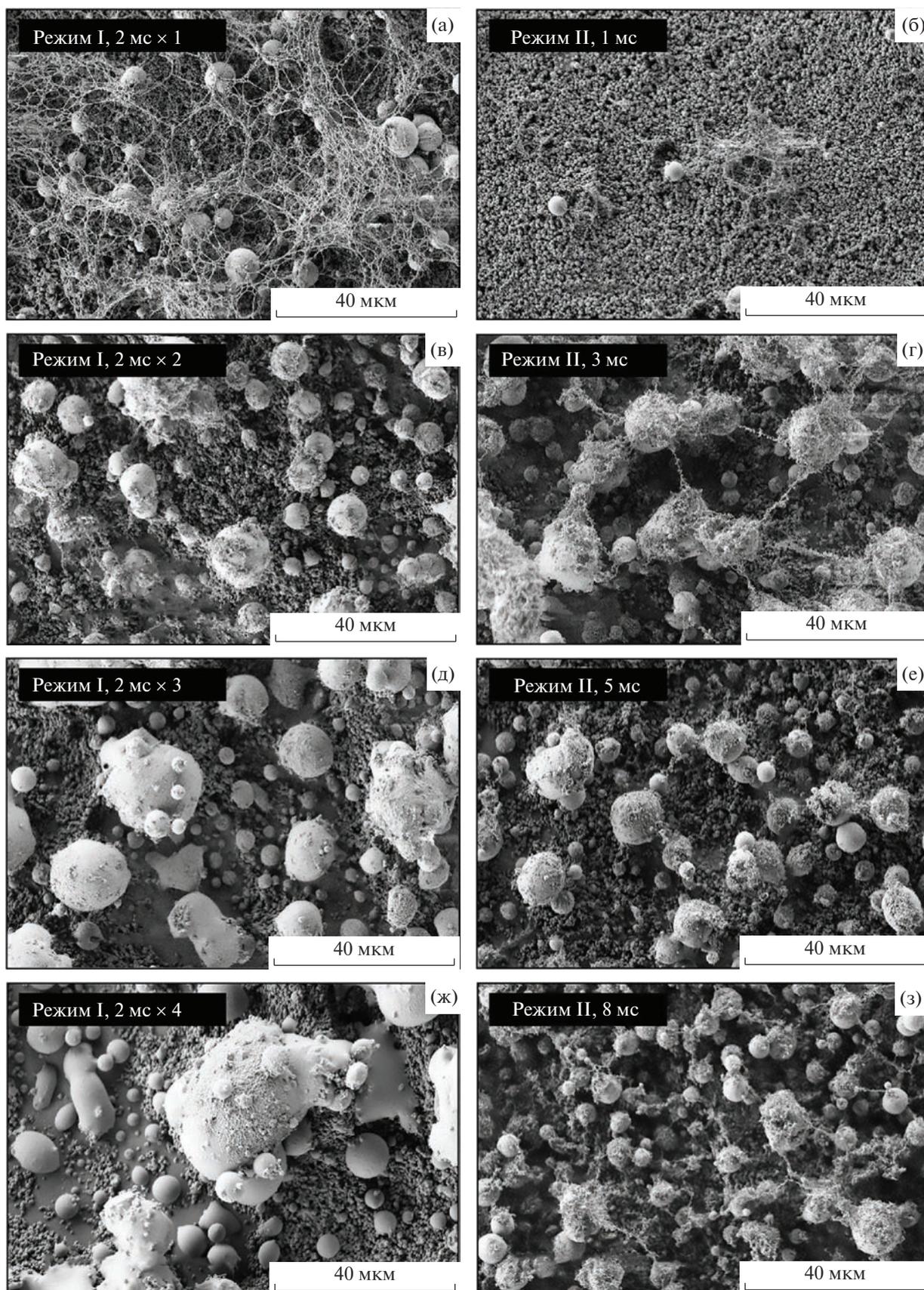


Рис. 4. Микрофотографии слоев VGO после обработки лазерным излучением (мощностью 5 Вт) в режимах I и II.

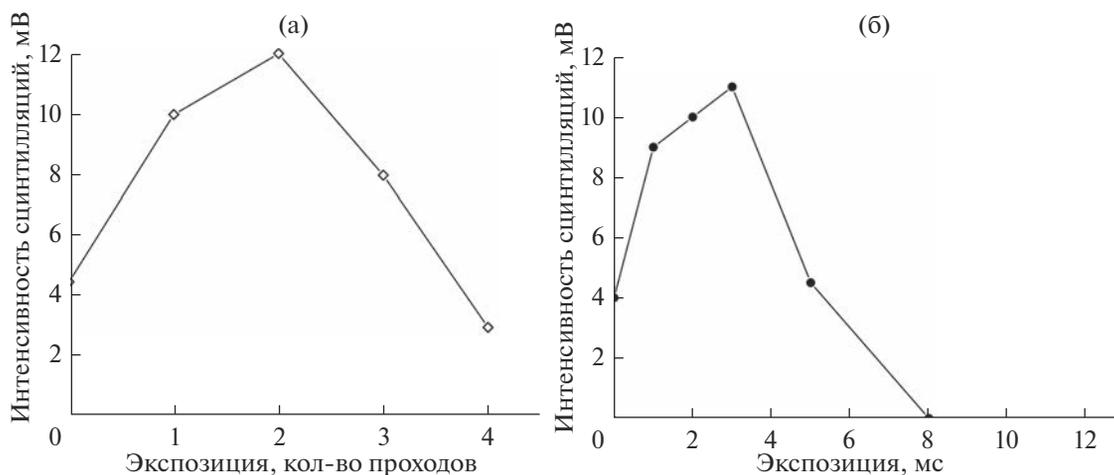


Рис. 5. Зависимости интенсивности сцинтилляций от экспозиции при режимах лазерной обработки I (а) и II (б); на графике (б) точка, соответствующая 2 мс, перенесена с графика (а).

В результате лазерной обработки в режиме I амплитуда сцинтилляций с 4–4.5 мВ на исходном образце возрастает до 10 мВ при одном проходе лазерного облучения с экспозицией 2 мс и до 12 мВ при двух проходах (рис. 5а). Дальнейшее увеличение количества проходов привело к падению интенсивности. При обработке в режиме II также наблюдался первоначальный рост амплитуды импульсов, максимум которой 11 мВ наблюдался при экспозиции 3 мс. При увеличении экспозиции до 5 мс амплитуда импульсов падала до 4.5 мВ, а при 8 мс и более сцинтилляций не наблюдалось (рис. 5б).

Повышение интенсивности сцинтилляций в результате лазерной обработки, по-видимому, вызвано сочетанием двух причин. Первой из них является удаление из структуры частиц ортогерманата висмута воды, вызывающей сильное тушение люминесценции. Удаление происходит за счет нагре-

вания порошка до высоких температур в ходе лазерной обработки. На кривых ТГ–МС (рис. 6) видно, что при нагревании порошка ВГО до 150°C и более действительно происходит удаление молекул воды и соединений азота, сохранившихся на поверхности частиц после осаждения. Помимо этого, частичные испарение и плавление микрокристаллов ВГО под действием лазерного излучения приводят к значительному, наблюдаемому в т.ч. визуально, увеличению прозрачности покрытия, повышающему эффективность светосбора “на просвет”, при расположении фотоприемника по другую сторону от препарата, испускающего  $\alpha$ -частицы, возбуждающие сцинтилляцию.

Временные характеристики сцинтилляции не зависят от режима лазерной обработки (рис. 7). Наблюдается лишь небольшое улучшение кинетических параметров. Так, времена высвечивания сцинтилляции для исходного порошка ВГО, полученного методом соосаждения, составляют 61 нс (85%) по быстрой компоненте и 346 нс (15%) по медленной. Для образца, облученного 2 раза по 20 мс (I режим), времена высвечивания составили 52 нс (87%) по быстрой компоненте и 319 нс (13%) по медленной. Данный результат может быть связан с интенсивным дефектообразованием при быстрой закалке расплава, образовавшегося при лазерном облучении, однако изменения кинетических параметров весьма незначительные и также могут быть обусловлены приборной погрешностью при измерении.

Для сравнения кинетики сцинтилляции был изготовлен эталонный образец – порошок перетертого монокристаллического ВГО с размером частиц 1–4 мкм. Как видно на рис. 7, синтезированный нами исходный порошок так же как и порошок, прошедший импульсную лазерную обработку, заметно превосходит перетертый из монокристалла

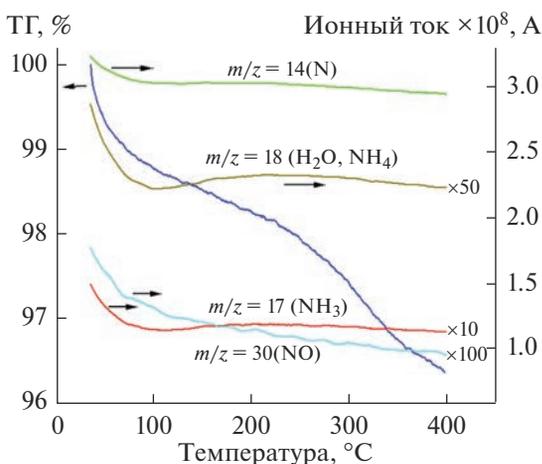


Рис. 6. Результаты ТГ–МС для исходного образца ВГО, до лазерной обработки.

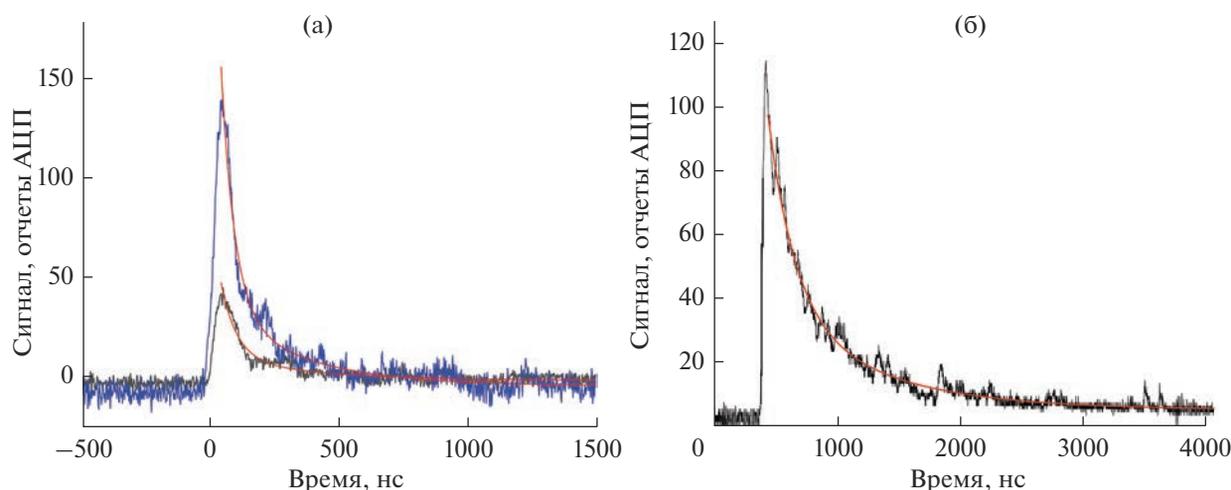


Рис. 7. Осциллограммы сцинтилляций исходного порошка (черная) и после лазерной обработки в течение 2 мс (синяя) (а) и перетертого из монокристалла ВГО (б) при возбуждении альфа-частицами (графики приведены к одинаковым значениям световой чувствительности).

по временным характеристикам, но уступают в интенсивности высвечивания. Существенным недостатком эталонного образца являются большие времена высвечивания: 215 нс для быстрой компоненты, на которую приходится 66% от суммарной энергии сцинтилляционного импульса, и 848 нс для медленной. Высокие кинетические характеристики высокодисперсных образцов ВГО по сравнению с монокристаллическими уже были показаны нами ранее в случае  $\gamma$ -облучения [22], также известно о зависимости световыхода от степени дефектности кристаллитов и об изменении кинетических характеристик люминесценции по сравнению с монокристаллами того же состава и для других высокодисперсных неорганических люминофоров [23–26].

Таким образом, синтезирован высокодисперсный порошок и путем импульсного лазерного облучения получены сцинтилляционные слои ортогерманата висмута. Несмотря на меньшую интенсивность высвечивания по сравнению с перетертым монокристаллическим образцом, по своим кинетическим характеристикам они существенно его превосходят, что делает их привлекательными для использования в качестве высокочувствительных сцинтилляционных экранов для регистрации  $\alpha$ -излучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования разработана методика иммобилизации порошка ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  на кварцевой подложке методом импульсного лазерного облучения. Показано, что при лазерной обработке происходит испарение материала кварцевой подложки, что приводит к эффективной иммобилизации частиц

ВГО без нарушения их стехиометрии. При лазерной обработке в оптимальном режиме интенсивность сцинтилляций возрастает в три раза по сравнению с исходным порошком, а также улучшаются кинетические характеристики: сокращается длительность медленной компоненты высвечивания и несколько возрастает ее доля в общей интенсивности, что обеспечивает высокую скорость счета событий.

Полученный материал обеспечивает большую стойкость детектора к воздействию влаги и воздуха по сравнению с коммерческими аналогами при сравнимой или более высокой эффективности детектирования. Использование порошкообразного ВГО позволяет существенно удешевить материал. Полученные сцинтилляционные экраны могут быть использованы для создания малогабаритных сцинтилляционных детекторов радона с высокой чувствительностью.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и ГЕОХИ РАН.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vajda N., Pöllänen R., Martin P., Kim C.K.* Alpha Spectrometry // Handbook of Radioactivity Analysis. N.Y.: Academic, 2020. P. 493–573.

2. *Darby S., Hill D., Auvinen A., Barros-Dios J.M., Bays-sen H., Bochicchio F., Deo H., Falk R., Forastiere F., Hakama M., Heid I., Kreienbrock M., Kreuzer M., Lagarde F., Mäkeläinen I., Muirhead C., Oberaigner W., Pershagen G., Ruano-Ravina A., Ruosteenoja E., Schaf-frath Rosario A., Tirmarche M., Tomáscaronek L., Whit-ley E., Wichmann H.-E., Doll R.* Radon in Homes and Risk of Lung Cancer: Collaborative Analysis of Indi-vidual Data from 13 European Case-Control Studies // *BMJ*. 2005. V. 330. № 7485. P. 223–227. <https://doi.org/10.1136/bmj.38308.477650.63>
3. *Haedev S., Jasmine V.* Radon Estimation in Some Lakes and Fraser River Water of British Columbia, Canada Using LR-115 Type II Alpha Track Detector // *Res. Rev.: J. Toxicol.* 2023. V. 12. № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.37591/RRJoT>
4. *Gulan L., Forkapić S., Spasić D., Živković Radovanović J., Hansman J., Lakatoš R., Samardžić S.* Identification of High Radon Dwellings, Risk of Exposure, and Geo-genic Potential in the Mining Area of the “TREPČA” Complex // *Indoor Air*. 2022. V. 32. № 7. P. e13077. <https://doi.org/10.1111/ina.13077>
5. *Reste J., Pavlovska I., Martinsone Z., Romans A., Mar-tinsons I., Vanadzins I.* Indoor Air Radon Concentra-tion in Premises of Public Companies and Workplaces in Latvia // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2022. V. 19. № 4. P. 1993. <https://doi.org/10.3390/ijerph19041993>
6. *Radzhapov B.S., Radzhapov S.A., Mullagalieva F.G., Zufarov M.A.* The Development of Semiconductor De-tectors for Radiometers of Alpha-Radiation and the Examination of the Volumetric Activity of Radon in Various Areas // *Radiat. Detection Technol. Methods*. 2023. P. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s41605-023-00406-z>
7. *Sukanya S., Joseph S.* Environmental Radon: A Tracer for Hydrological Studies in Radon Measurement Tech-niques. N.Y.: Springer Nature, 2023. P. 29–51.
8. *Hassanpour M., Dehghanipour P., Rezaie M., Hassan-pour M., Faruque M.R.I., Khandaker M.U.* Study of Al-pha Spectrometry for Detection of Radon and Progeny Using Gas Micro-strip Detector // *Appl. Radiat. Isot.* 2022. V. 187. P. 110344. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110344>
9. *Weber M.J., Monchamp R.R.* Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : Spectral and Decay Properties // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. № 12. P. 5495–5499. <https://doi.org/10.1063/1.1662183>
10. *Bakkum E.A., Van Engelen C.P.M., Kamermans R., Teeling T.A., Timmerman L.J.M.* The Response of BGO Scintillation Detectors to Light Charged Particles // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1984. V. 225. № 2. P. 330–334. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(84\)90271-0](https://doi.org/10.1016/0167-5087(84)90271-0)
11. *Cardani L., Di Domizio S., Gironi L.* A BGO Scintillat-ing Bolometer for  $\gamma$  and  $\alpha$  Spectroscopy // *JINST*. 2012. V. 7. № 10. P. 10022. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/7/10/P10022>
12. *Coron N., García E., Gironnet J., Leblanc J., de Marcil-lac P., Martinez M., Ortigoza Y., Ortiz de Solórzano A., Pobes C., Puimedón J., Redon T., Sarsa M.L., Torres L., Villar J.* A BGO Scintillating Bolometer as Dark Matter Detector Prototype // *Opt. Mater.* 2009. V. 31. № 10. P. 1393–1397. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.09.016>
13. *Usuda S., Mihara A., Abe H.* Rise Time Spectra of  $\alpha$  and  $\beta$  ( $\gamma$ ) Rays from Solid and Solution Sources with Several Solid Scintillators // *Nucl. Instrum. Methods. Phys., Sect. A* 1992. V. 321. № 1–2. P. 247–253. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)90396-L](https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)90396-L)
14. *DeVol T.A., Chotoo S.B., Fjeld R.A.* Evaluation of Gran-ulated BGO, GSO: Ce, YAG: Ce,  $\text{CaF}_2$ : Eu and ZnS: Ag for Alpha/Beta Pulse Shape Discrimination in a Flow-cell Radiation Detector // *Nucl. Instrum. Meth-ods. Phys., Sect. A*. 1999. V. 425. № 1–2. P. 228–231. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)01380-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01380-1)
15. *Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Shafranov M.A., Egorysheva A.V.* A One-step Synthesis of Dispersed Bis-muth Orthogermanate Powder and Its Performance for Alpha- and Gamma-Radiation Detection // *Chemis-trySelect*. 2023. V. 8. P. e202204590. <https://doi.org/10.1002/slct.202204590>
16. *Crookes W.* On Radiant Matter; a Lecture Delivered to the British Association for the Advancement of Sci-ence, at Sheffield, Friday, August 22, 1879 // *Am. J. Sci.* 1879. V. 3. № 106. P. 241–262.
17. *Shimaoka T., Kaneko J.H., Izaki K., Tsubota Y., Hi-guchi M., Nishiyama S.* Development of Scintillator Plates with High Energy Resolution for Alpha Particles Made of GPS Scintillator Grains // *Nucl. Instrum. Methods. Phys., Sect. A*. 2014. V. 735. P. 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.09.030>
18. *Kaneko J.H., Izaki K., Toui K., Shimaoka T., Morishita Y., Tsubota Y., Higuchi M.* An Alpha Particle Detector Based on a GPS Mosaic Scintillator Plate for Continu-ous Air Monitoring in Plutonium Handling Facilities // *Radiat. Meas.* 2016. V. 93. P. 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.07.006>
19. *Komendo I., Bondarev A., Fedorov A., Dosovitskiy G., Gurinovich V., Kazlou D., Kozhemyakin V., Mechinsky V., Mikhlin A., Retivov V., Schukin V., Timochenko A., Mu-rashev M., Zharova A., Korzhik M.* New Scintillator  ${}^6\text{Li}_2\text{CaSiO}_4\text{:Eu}^{2+}$  for Neutron Sensitive Screens // *Nucl. Instrum. Methods. Phys., Sect. A*. 2023. V. 1045. P. 167637. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.167637>
20. *Fedorov A., Komendo I., Amelina A., Gordienko E., Gurinovich V., Guzov V., Dosovitskiy G., Kozhemyakin V., Kozlov D., Lopatik A., Mechinsky V., Retivov V., Smyslo-va V., Zharova A., Korzhik M.* GYAGG/ ${}^6\text{LiF}$  Compos-ite Scintillation Screen for Neutron Detection // *Nucl. Eng. Tech.* 2022. V. 54. № 3. P. 1024–1029. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.09.024>
21. *Ivanov V.Y., Kruzhalov A.V., Pustovarov V.A., Petrov V.L.* Electron Excitation and Luminescence in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_4\text{S}_{13}\text{O}_{12}$  Crystals // *Nucl. Instrum. Methods. Phys., Sect. A*. 1987. V. 261. № 1–2. P. 150–152. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(87\)90585-7](https://doi.org/10.1016/0168-9002(87)90585-7)
22. *Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Egorysheva A.V.* Effect of Different Organic Additives on the Shape, Size and Scintillation Properties of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  Powders Syn-thesized by the Microwave-Hydrothermal Method // *Adv. Powder Tech.* 2021. V. 32. № 1. P. 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.11.028>
23. *Александров А.А., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Во-ронов В.В., Поминова Д.В., Иванов В.К., Федоров П.П.*

- Влияние совершенства кристаллических порошков люминофора  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  на эффективность ап-конверсионной люминесценции // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 1. С. 95–101. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22010018>
24. *Гырдасова О.И., Калинин М.О., Акулов Д.А., Абашев Р.М., Сурдо А.И., Келлерман Д.Г.* Влияние условий синтеза на термолюминесценцию  $\text{LiMgPO}_4$  // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 277–282. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601754>
25. *Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Гончарова Е.А., Брунгардт М.В.* Исследование параметров вакуумно-дугового осаждения и их влияние на структурные и оптические частицы  $\text{NiO}$  // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 822–828. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080036>
26. *Ашуров М.Х., Нурутдинов И., Бойбобоева С.Т., Саидахмедов К.Х.* Исследование оптических свойств монокристаллов и нанокерамики твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3$  // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 917–923. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080012>

## ПОПРАВКА

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090117, **EDN:** GCLTUC

К статье В.А. Ларионов, Р.И. Гуляева, Е.А. Нифонтова “Фазообразование в системе  $V_2O_5$ –AlN”, опубликованной в № 1, 2023, Т. 59, С. 61–70. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010141>.

В инициалах первого автора статьи допущена ошибка. Должно быть “А.В. Ларионов”.