

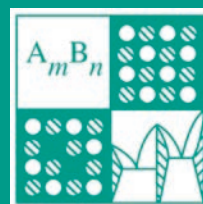
ISSN 0002-337X

Том 59, Номер 12

Декабрь 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 12, 2023

Термоэлектрические свойства монокристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ со сверхстехиометричным свинцом <i>Г. З. Багиева, Г. Дж. Абдинова, Т. Д. Алиева, Д. Ш. Абдинов</i>	1335
О природе уменьшения скорости процесса упорядочения по типу $B2$ твердого раствора Cu-Pd при приближении состава к эквиатомному <i>В. М. Иевлев, И. С. Павлов, К. А. Солнцев, С. В. Горбунов, А. И. Донцов, И. Н. Трункин, В. С. Касьянов, Н. Р. Рошан, А. А. Хомич, А. А. Никитин, А. Л. Васильев</i>	1341
Синтез и исследование сорбционных свойств наноструктурированных алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al <i>Е. А. Нехлюдова, Н. П. Иванов, С. Б. Ярусова, Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, В. Ю. Майоров, А. Н. Федорец, А. Л. Шкуратов, Д. Х. Шлык, П. С. Гордиенко</i>	1350
Зависимость ширины запрещенной зоны наноксидов актинидов от их характерного размера и морфологии <i>А. П. Чернышев</i>	1359
Термоэлектрические свойства манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ <i>Е. И. Константинова, В. А. Литвинов, М. А. Рыжков, А. Д. Коряков, И. А. Леонидов</i>	1365
Аналитический контроль процесса получения чистой сурьмы <i>А. Р. Цыганкова, Т. Я. Гусельникова, Н. И. Петрова, Ф. В. Яцунов</i>	1372
Нитридизация металлической пары Ti-V и оценка термо-ЭДС синтезированного керамического образца <i>И. А. Ковалев, Г. С. Дробаха, Г. П. Кочанов, А. Н. Рогова, А. И. Ситников, А. А. Половинкин, С. В. Шевцов, К. Ю. Дёмин, А. А. Ашмарин, С. Н. Хвостов, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев</i>	1379
Получение, структурные и электрофизические исследования керамических образцов твердых растворов со структурой перовскита $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot (2-y)x\text{PbTiO}_3 \cdot yx\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ <i>М. А. Сысоев, А. А. Буш, К. Е. Каменцев, В. П. Сиротинкин, А. А. Ногай, А. С. Ногай</i>	1391
Исследование процесса электрохимического синтеза гексаборидов РЗМ в хлоридно-оксидных расплавах <i>Д. О. Чухванцев, Н. И. Шуров, И. Д. Закирьянова, Е. С. Филатов</i>	1402

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧНЫМ СВИНЦОМ

© 2023 г. Г. З. Багиева¹, Г. Дж. Абдинова¹, Т. Д. Алиева¹, *, Д. Ш. Абдинов¹¹Институт физики им. акад. Г.М. Абдуллаева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*e-mail: tunzalaaliyeva@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Методом Бриджмена получены монокристаллы твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с избытком до 1.0 ат. % свинца и исследованы их термоэлектрические свойства до и после термической обработки при 673 и 773 К в интервале $\sim 90\text{--}300$ К. Выяснено, что избыточный свинец и режим термообработки существенно влияют на значения и температурные зависимости электропроводности, коэффициентов термо-ЭДС и теплопроводности исследованных образцов. Наибольшую термоэлектрическую эффективность при 300 К имеют кристаллы с избытком свинца 1.0 ат. %, отожженные при 773 К, что обусловлено достаточно высоким коэффициентом термо-ЭДС (160.1 мкВ/К) и малым значением решеточной теплопроводности ($\sim 1.04 \times 10^{-2}$ Вт/(см К)).

Ключевые слова: твердый раствор, сверхстехиометрия, термоэлектрическая эффективность, термическая обработка, структурные дефекты

DOI: 10.31857/S0002337X23120011, EDN: RXWHKC

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ используются для получения полупроводниковых материалов, чувствительных в инфракрасной области спектра, и создания среднетемпературных термоэлектрических преобразователей [1–4]. Образцы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ имеют кубическую кристаллическую структуру, постоянная решетки в зависимости от содержания теллурида олова изменяется от 6.460 Å для PbTe до 6.327 Å для SnTe [5–8]. Ширина запрещенной зоны в данном твердом растворе изменяется по линейному закону [9]. Соединения PbTe и SnTe и их твердые растворы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии и содержат электроактивные катионные и анионные вакансии с концентрацией до $10^{19}\text{--}10^{20}$ см^{−3} [5–7]. Это обстоятельство (высокая концентрация носителей тока) в некоторых случаях ограничивает применение данных материалов. Выяснено, что легирование этих твердых растворов некоторыми примесями может вызвать стабилизацию уровня Ферми [10–13]. Так, например, для образцов, содержащих 21–29 мол. % теллурида олова, уровень Ферми оказывается стабилизированным в запрещенной зоне, что приводит к их полужолирующему состоянию [11] со значительной фоточувствительностью вплоть до субтерагерцевого диапазона [1, 14, 15]. Электри-

ческие параметры полупроводниковых материалов, в т. ч. соединений PbTe , SnTe , определяются их термической предысторией [16–21].

Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x = 0.25\text{--}0.30$ обладают наибольшей по сравнению с другими составами этой системы термоэлектрической добротностью при температурах выше 500–600 К, что объясняется достаточно малым значением решеточной теплопроводности [4].

Выяснено, что введением в кристаллы PbTe и SnTe катионов сверх стехиометрии, а также термообработкой в определенном режиме удается повысить их термоэлектрические параметры при комнатной температуре [22–24]. Учитывая, что кристаллы твердых растворов системы $\text{PbTe}\text{--}\text{SnTe}$ с содержанием SnTe меньше 30 мол. % обладают кристаллической структурой и структурой валентной зоны, подобными PbTe , предполагали, что введением сверхстехиометричных катионов в твердые растворы $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, а также определенной термической обработкой можно добиться улучшения их термоэлектрической добротности.

В данной работе с целью выяснения закономерностей влияния сверхстехиометричных катионов свинца и термической обработки на термоэлектрические свойства твердых растворов системы $\text{PbTe}\text{--}\text{SnTe}$ с содержанием теллурида олова

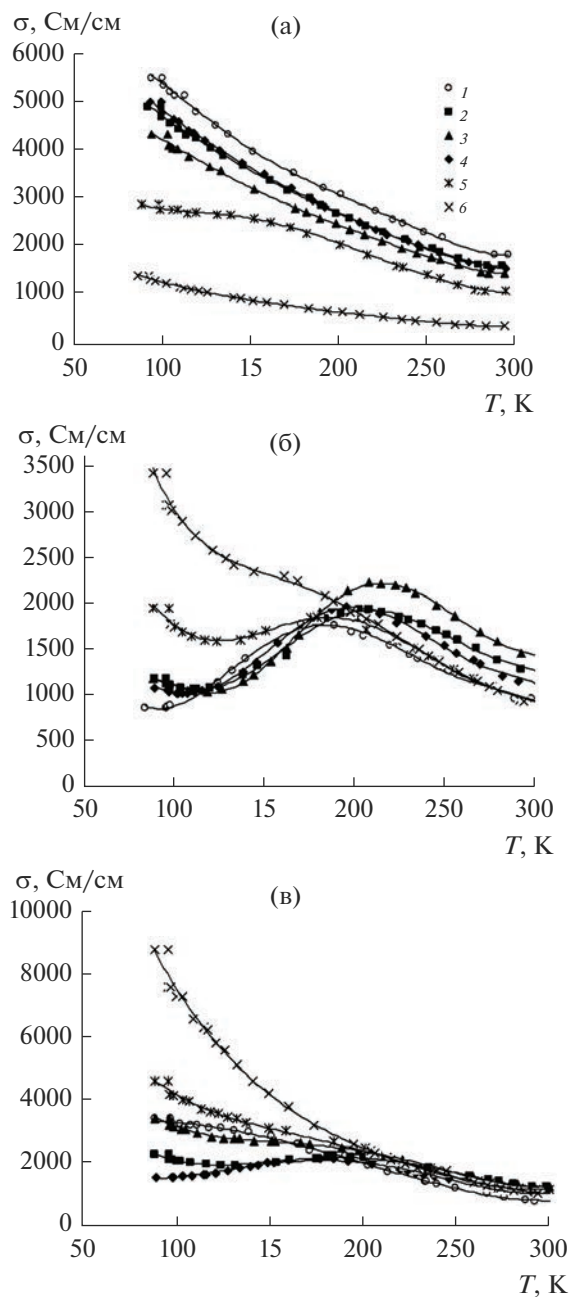


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ до (а) и после отжига при 673 (б) и 773 К (в) монокристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с избытком Pb 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), 1.0 ат. % (6).

25 мол. % синтезированы и выращены монокристаллы состава $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ со сверхстехиометричным свинцом до 1.0 ат. % (концентрация катионных вакансий в исследованном твердом растворе), исследованы их электропроводность σ , коэффициенты термо-ЭДС α и теплопроводность χ в интервале $\sim 90\text{--}300$ К до и после отжига при 673 и 773 К в течение 120 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50 и 1.0 ат. % сверхстехиометричного свинца синтезировали совместным сплавлением исходных компонентов (свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000, теллур марки Т-сЧ) при ~ 1245 К в течение 6 ч в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах.

Монокристаллы $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Pb)}$ выращивались методом Бриджмена в тех же кварцевых ампулах, в которых осуществлялся синтез, в режиме, описанном в [25]. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена методом рентгеновской дифракции. Параметр решетки образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ равен $a = 6.399$ Å. Однородность и однофазность слитков проверяли микроструктурным анализом и измерением электрического сопротивления различных участков слитка.

Образцы для исследования в виде цилиндров высотой ~ 12 мм были вырезаны на электроискровой установке из выращенных монокристаллических слитков диаметром ~ 8 мм. Удаление нарушенного слоя, образующегося на торцах образцов при резке, осуществлялось электрохимическим травлением. Отжиг образцов проводился в кварцевых ампулах в атмосфере спектрально чистого аргона при 673 и 773 К в течение 120 ч.

Термоэлектрические параметры образцов в интервале температур $\sim 90\text{--}300$ К измерены в стационарном режиме методами, описанными в [26], с погрешностью, не превышающей 5%. По результатам измерений электропроводности σ , коэффициента термо-ЭДС α и теплопроводности χ рассчитана термоэлектрическая эффективность $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений термоэлектрических свойств образцов представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Видно, что температурные зависимости электропроводности неотожженных образцов (как стехиометрического, так и с избытком свинца) носят металлический характер. При этом с ростом содержания избыточного свинца электропроводность образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ во всем интервале температур падает. Коэффициенты термо-ЭДС α стехиометричного образца и образцов с 0.01–0.1 ат. % избыточного свинца до 150–180 К отрицательные, а выше этих температур – положительные. С ростом температуры α образцов растет. Теплопроводность как неотожженных, так и отожженных образцов при ~ 90 К в ~ 2 раза больше, чем при 300 К.

Отжиг стехиометричного образца и образцов с 0.01–0.1 ат. % избытка свинца при 673 К сопровождается уменьшением их электропроводности

во всем интервале температур (до ~ 6 раз при ~ 90 К и в ~ 2 раза при 300 К). При ~ 90 К электропроводность образцов с ростом содержания избыточного свинца увеличивается от 869.4 См/см для стехиометричного состава до 3418.8 См/см для образца с 1.0 ат. % избыточного свинца. При 300 К влияние избыточного свинца на σ образцов значительно слабее, чем при ~ 90 К, однако в отличие от неотожженных и отожженных при 773 К образцов в отожженных при 673 К образцах $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с 0.01–0.5 ат. % избыточного свинца в области ~ 100 –200 К наблюдается полупроводниковая температурная зависимость σ с энергией активации ~ 0.016 –0.050 эВ.

Знаки коэффициента термо-ЭДС образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ и образцов с 0.01–0.5 ат. % избыточного свинца при температурах ниже ~ 120 –180 К, а образца с 1.0 ат. % избыточного Pb во всем интервале температур отрицательные.

Электропроводность отожженных при 773 К образцов в 2–3 раза превосходит σ образцов, прошедших отжиг при 673 К. Однако в образце со стехиометричным составом и в образцах с 0.01–0.1 ат. % избытка свинца электропроводность не достигает значения σ неотожженных образцов. Коэффициент термо-ЭДС образца с 1.0 ат. % избытка свинца, возрастая с температурой, достигает при 300 К значения 160.1 мкВ/К.

Рассчитаны основные составляющие коэффициента теплопроводности исследованных кристаллов. В области примесной проводимости тепловая энергия в полупроводнике переносится в основном колебаниями решетки (фононами) (χ_r) и электронами проводимости ($\chi_{эл}$), т.е. теплопроводность полупроводника можно выразить в виде [27]

$$\chi = \chi_r + \chi_{эл} = \chi_r + L\sigma T, \quad (1)$$

где $L = A(k/e)^2$ – число Лоренца, k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, A – параметр, зависящий от рассеяния. Значение параметра A определяли из измеренных значений коэффициента термо-ЭДС α : $A = f(\alpha)$ [27]. Пользуясь измеренными значениями χ и рассчитанными значениями $\chi_{эл} = L\sigma T$ из выражения (1) определена χ_r исследованных образцов. При 300 К значения χ , χ_r и $\chi_{эл}$, а также термоэлектрической эффективности Z образцов представлены в табл. 1. Из этих значений следует, что тепло в отожженных при 773 К кристаллах при 300 К переносится в основном (до 80%) колебаниями решетки. В неотожженных образцах $\chi_{эл}$ достигает до 50% от общей теплопроводности. Кроме этого, значения решеточной составляющей во всех случаях находятся в пределах $(1.04\text{--}1.7) \times 10^{-2}$ Вт/(см К), при этом в случае 1.0 ат. % она достаточно мала (1.04×10^{-2} Вт/(см К)), что приводит к низкой общей теплопроводности χ ($\sim 1.57 \times 10^{-2}$ Вт/(см К)). Достаточно большое значение коэффициента термо-ЭДС (160.1 мкВ/К) и

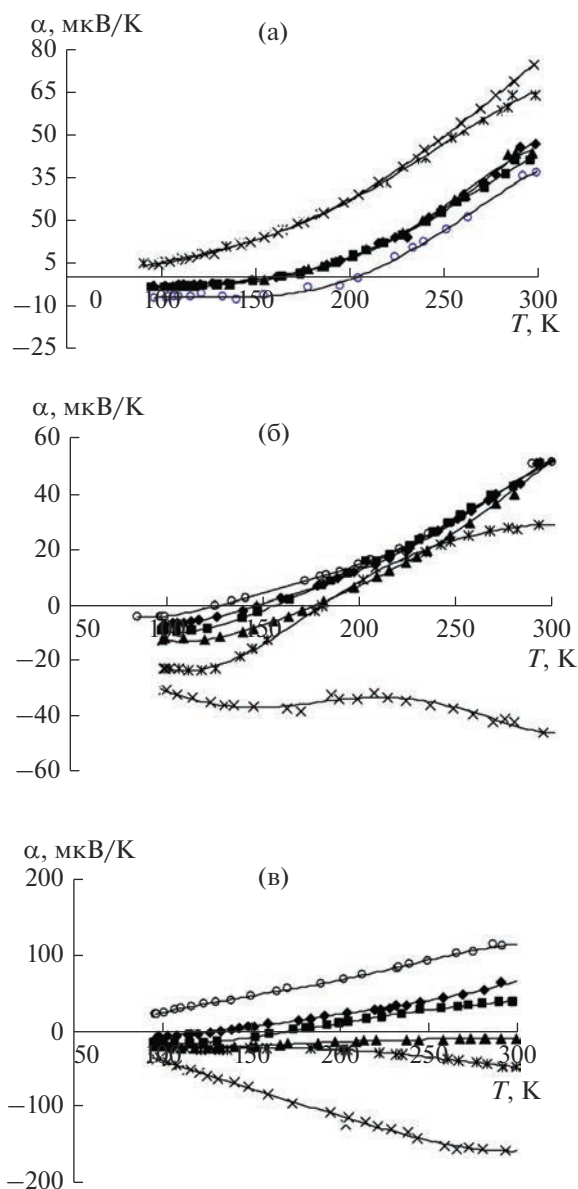


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС α до (а) и после отжига при 673 (б) и 773 К (в) монокристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с избытком Pb; маркировка кривых соответствует рис. 1.

малое значение коэффициента теплопроводности χ обеспечивает $Z = \sim 1.67 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 300 К.

Существующие термоупругие напряжения в радиальном и осевом направлениях за счет градиента температуры, взаимодействия слитка кристалла со стенками ампулы при вырабатывании монокристаллических слитков твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Pb)}$, а также различные механические деформации, возникающие при изготовлении образцов для исследований, приводят к возникновению в них структурных дефектов. Эти дефекты, создавая электрически активные

Таблица 1. Электропроводность σ , коэффициент термо-ЭДС α , общая χ , решеточная $\chi_{рп}$, электронная $\chi_{эл}$, теплопроводность и термоэлектрическая эффективность Z образцов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, содержащих свинец сверх стехиометрии, при 300 К до и после отжига при 773 К в течение 120 ч

Содержание свинца сверх стехиометрии, ат. %	σ , См/см	α , мкВ/К	$\chi \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{рп} \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	Z , $10^{-3} K^{-1}$	σ , См/см	α , мкВ/К	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{рп} \times 10^2$, Вт/(см К)	$\chi_{эл} \times 10^2$, Вт/(см К)	Z , $10^{-3} K^{-1}$
	до отжига						после отжига при ~773К					
0	1772.6	36.7	2.55	1.35	1.20	0.09	1773.2	109.8	2.06	1.64	0.42	0.45
0.01	1549.8	41.1	2.25	1.18	1.07	0.12	1210.9	36.0	2.56	1.71	0.85	0.06
0.05	1696.0	43.6	2.21	1.14	1.16	0.15	1012.1	-13.1	2.50	1.54	0.96	0.01
0.1	1494.9	46.8	2.30	1.29	1.01	0.14	1013.0	61.1	2.24	1.57	0.67	0.16
0.5	1026.3	64.2	2.08	1.46	0.62	0.20	1123.6	-48.8	2.17	1.40	0.77	0.12
1.0	301.3	74.9	1.88	1.69	0.19	0.09	1026.5	-160.1	1.57	1.04	0.53	1.67

центры, приводят к увеличению концентрации носителей тока и электропроводности в образцах. Согласно значениям коэффициента термо-ЭДС (~ 6.7 мкВ/К) и электропроводности (~ 5416.2 См/см), концентрация носителей тока в неотожженных образцах при ~ 90 К достаточно высокая и в случае стехиометрического состава достигает $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$ (это подтверждается и измеренным значением коэффициента Холла (-0.08 см 3 /Кл) при данной температуре). Сверхстехиометрический свинец, компенсируя действие указанных структурных дефектов, возникающих при выращивании слитков и изготовлении из них образцов для исследований, приводит к уменьшению концентрации носителей тока и электропроводности (при ~ 90 К от ~ 5416.2 См/см для стехиометрического состава до ~ 1342 См/см для образца с 1.0 ат. % избыточного свинца).

В результате отжига при ~ 673 К структурные дефекты, возникающие в процессе получения монокристаллов и изготовления из них образцов в основном заживают и электрические параметры исследованных образцов приближаются к параметрам кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Pb)}$ без структурных несовершенств. В результате в образцах с содержанием избыточного свинца до ~ 0.5 ат. % проявляется роль возможных примесных центров в виде активационных участков на температурной зависимости электропроводности в области температур ~ 100 – 200 К.

При повышении температуры термообработки до 773 К состояние кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ приближается к равновесному. Поэтому в образцах, отожженных при 773 К, начинают играть решающую роль двукратно заряженные вакансии в подрешетках катионов, концентрация носителей тока для стехиометрического состава приближается к $\sim 1.4 \times 10^{19}$ см $^{-3}$ при ~ 90 К, полупроводниковая зависимость $\sigma(T)$ не наблюдается, а знак α становится положительным во всем интервале температур.

Избыточные атомы свинца в отожженных при 773 К образцах при малом содержании (до 0.01 – 0.05 ат. %), размещаясь в катионных вакансиях, приводят к некоторому уменьшению σ , а при содержании выше 0.05 ат. % создают донорные центры [5], увеличивают концентрацию свободных электронов, что приводит к росту электропроводности и перемене знака α на отрицательный во всем интервале ~ 90 – 300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования неотожженных и отожженных при 673 и 773 К монокристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с содержанием сверхстехиометричного свинца до 1.0 ат. % показали, что значения термоэлектрических параметров и их температур-

ные зависимости существенно зависят от содержания избыточного Pb и температуры термической обработки. Термоэлектрическая эффективность Z образца, содержащего 1.0 ат. % Pb сверх стехиометрии и отожженного при 773 К в течение 120 ч, достигает значения $\sim 1.67 \times 10^{-3}$ К $^{-1}$ при 300 К, что определяется достаточно высоким коэффициентом термо-ЭДС α (~ 160.1 мкВ/К) и низкой решеточной теплопроводностью χ_p ($\sim 1.04 \times 10^{-2}$ Вт/(см К)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иконников А.В., Дудин В.С., Артамакин А.И., Акимов А.Н., Климов А.Э., Терещенко О.Е., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Оптические и транспортные свойства эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}\text{Te(In)}$ с модифицируемой поверхностью // ФТП. 2020. Т. 54. Вып. 9. С. 896–901. Переводная версия: <https://doi.org/10.1134/S1063782620090134> <https://doi.org/10.21883/FTP.2020.09.49828.20>
2. Успехи инфракрасной фотосенсорики. Сборник обзорных статей. М.: АО “НПО “Орион”, 2021. 480 с.
3. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821–838. <https://doi.org/10.7463/0316.0835477>
4. Охотин А.С., Ефимова А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976. 320 с.
5. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
6. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Скуднова Л.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получения и свойства. М.: Наука, 1967. 176 с.
7. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
8. Bis R.F., Dixon J.R. Applicability of Vegards Low to the Alloy System // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 4. P. 1919–1921.
9. Andersen W.W. Gain-Frequency-Current Relation for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Double Heterostructure Lasers // IEEE. J. Quantum Electron. 1977. V. QE-13. № 7. P. 532–543.
10. Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51–86.
11. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 875–906. <https://doi.org/10.3367/UFNr.01722002086.0875>
12. Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Проблема примесных состояний в узкощелевых полупроводниках на основе теллурида свинца // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 14–146. <https://doi.org/10.1134/1.1804224>
13. Белоконов С.А., Верещагина Л.И., Ивангина И.И., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Характер изменения свойств

- PbTe<Ga> при изменении степени легирования // ФТП. 1992. Т. 26. Вып. 2. С. 264–269.
14. *Khokhlov D.R., Ivanchik I.I., Raines S.N., Watson D.M., Pipher J.L.* Performance and Spectral Response of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$ Far-Infrared // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 2835–2837. <https://doi.org/10.1063/1.126489>
 15. *Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.* Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца // УФН. 2014. Т. 184. № 10. С. 1033–1044. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201410b.1033>
 16. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 574 с.
 17. *Ахмедова Г.А., Абдинова Г.Дж., Абдинов Д.Ш.* Влияние отжига на электрические свойства PbTe, легированных таллием // ФТП. 2011. Т. 45. С. 149–151. <https://journals.ioffe.ru/articles/7331>
 18. *Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш.* Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с избытком теллура // ФТП. 2014. Т. 48. № 2. С. 149–151.
 19. *Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш.* Влияние отжига на электрические свойства кристаллов SnTe // Неорган. материалы. 2017. Т. 52. № 4. С. 351–353. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17040017>
 20. *Клындок А.И., Чижова Е.А., Латынов Р.С., Шевченко С.В., Кононович В.М.* Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом двухстадийного спекания // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 248–256. <https://doi.org/10.31857/5004447x22020076>
 21. *Абдурахманов О.Э., Алисултанов М.Э., Бертаева Д.А., Мурадова А.С.* Исследование влияния температуры отжига на кристаллизации наночастиц ND_2O_3 , синтезированных методом осаждения // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1032–1038. <https://doi.org/10.31857/50044457x22070029>
 22. *Багиева Г.З., Муртузов Г.М., Абдинова Г.Д., Аллавердиев Э.А., Абдинов Д.Ш.* Влияние структурных дефектов на теплопроводность поли- и монокристаллического PbTe // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 901–904.
 23. *Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш.* Теплопроводность сплавов олова с теллуридом олова // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 727–731. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070027>
 24. *Ахундова Н.М., Алиева Т.Д.* Электрические свойства монокристаллов SnTe с избытком олова и структур SnTe–металл // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 1. С. 100–103.
 25. *Алиева Т.Д., Абдинова Г.Д., Ахундова Н.М.* Электрические свойства кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(Sn)}$ и их контактов с эвтектикой (In–Ag–Au) // Trans. Nat. Acad. Sci. Azerbaijan. Ser. Phys.-Math. Techn. Sci. Phys. Astronomy. 2022. V. XLII. № 2. P. 66–73.
 26. *Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А.* Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей М.: Наука, 1974. 168 с.
 27. *Оскотский В.С., Смирнов И.А.* Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.

УДК 66.974.434

О ПРИРОДЕ УМЕНЬШЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА УПОРЯДОЧЕНИЯ ПО ТИПУ *B2* ТВЕРДОГО РАСТВОРА Cu–Pd ПРИ ПРИБЛИЖЕНИИ СОСТАВА К ЭКВИАТОМНОМУ

© 2023 г. В. М. Иевлев^{1, *}, И. С. Павлов², К. А. Солнцев¹, С. В. Горбунов¹, А. И. Донцов¹, И. Н. Трунькин^{1, 3}, В. С. Касьянов¹, Н. Р. Рошан¹, А. А. Хомич⁴, А. А. Никитин⁴, А. Л. Васильев^{2, 3, 4}

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

²Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Курчатовского комплекса “Кристаллография и фотоника”
НИИ “Курчатовский институт”, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

³Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9,
Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: rnileme@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 21.09.2023 г.

Современными методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследованы изменения структуры твердого раствора Cu (51 ат. %)–Pd. Установлен характер концентрированного расслоения неупорядоченного твердого раствора. Результаты могут быть положены в обоснование малой скорости процесса упорядочения при приближении состава к эквиаtomному.

Ключевые слова: система Cu–Pd, концентрационное расслоение, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23120047, **EDN:** QNTRRA

ВВЕДЕНИЕ

Твердый раствор системы Cu–Pd, упорядоченный по типу *B2* (β -фаза, структура типа CsCl [1]), перспективен для изготовления мембран глубокой очистки водорода: энергия активации диффузии водорода (0.035 эВ [2]) кратно меньше, чем для α -фазы (структура ГЦК), чистого Pd и легированного Pd (Y [3], Ru [4], Pb [5]). Ему не свойственна гидридизация [6] и, соответственно, дилатация. Имеет значение и экономический эффект.

Много лет сплавы системы Cu–Pd исследуются по разным направлениям. Установлен положительный эффект деформации в упорядочении [7]. Предложен резистивный метод для контроля процессов упорядочения и разупорядочения [8], исследования кинетики. Установлена зависимость скорости процесса упорядочения от состава: с приближением к эквиаtomному она кратно уменьшается [9]. В [10] высказано предположение, что это обусловлено расслоением твердого раствора, характерного для двойных систем с неограниченной рас-

творимостью. Подробно эффект изучен на примере системы Ni–Au [11–13].

Результаты моделирования процесса диффузии атомов водорода в Pd [14] (задержка атомов водорода на дефектах структуры) могут быть полезны для обоснования природы снижения водородопроницаемости в твердом растворе Cu–Pd.

В аспекте создания мембран для очистки водорода был исследован температурный коэффициент расширения для образцов с α -, $\alpha + \beta$ - и β -структурами [15, 16].

Цель данной работы – с использованием современных методов анализа расширить представление о реальной атомной структуре α -фазы и ее изменении в процессе нагревания при температуре, соответствующей области полного упорядочения образцов с небольшим отклонением состава от эквиаtomного в сторону содержания меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление образцов фольги. Сплав состава 51 ат. % Cu, 49 ат. % Pd выплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия при небольшом избыточном давлении. Затем на специально изготовленном поду по той же технологии из исходных слитков была выплавлена плоская заготовка для передела в фольгу. Усадочную раковину на конце заготовки отрезали.

Плоскую заготовку подвергали свободной ковке с суммарной степенью обжатия 75% до толщины 3–4 мм и последующему вакуумному отжигу (850°C, 5 ч). Фольгу толщиной 100 мкм получали холодной прокаткой отожженных заготовок на стане ДУО-320 до толщины 1 мм с последующим вакуумным отжигом (850°C, 3 ч), а затем прокаткой на четырехвалковом стане КВАРТО 110/320 × 300 (800°C, 30–90 мин в зависимости от толщины листа). Завершающую стадию с уменьшением толщины фольги от 100 до 18 мкм проводили на 20-валковом стане. Термическую обработку фольги осуществляли при температуре 350°C в течение 4 ч (образец I) и при температуре 400°C в течение 24 ч (образец II).

Методы исследования. Образцы для исследования методами атомно-зондовой томографии (АЗТ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРМ) и дифракции электронов готовили методом *lift out* в растровом электронном микроскопе (РЭМ), оборудованном фокусированным ионным пучком (ФИП) Scios (ThermoFisher Scientific, USA). Подготовленные ламели толщиной 10–100 нм исследовали в ПРЭМ Osiris (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) Bruker SuperX (Bruker, США). Набор и обработка изображений выполнены с использованием программного обеспечения Digital Micrograph и TIA (оба ThermoFisher Scientific, США).

Фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифрактометрии на приборе Rigaku MiniFlex600 (Япония) в CuK_α -излучении (40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр) в диапазоне углов 2θ 30°–100° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 0.5°/мин. Размер пучка, поступающего на образец, задавали горизонтальной и вертикальной щелями: 10 мм и 1.25° соответственно. Идентификацию и оценку

количественного состава фаз (RIR-метод) выполняли по программе PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

Данные АЗТ были получены на томографическом атомно-зондовом микроскопе ПАЗЛ-3Д. Особенности данной установки – пикосекундное лазерное испарение и детектирующая система с эффективностью до 90%. Условия испарения были выбраны следующие: длина волны лазерных импульсов 515 нм, частота 25 кГц, мощность лазера 11 мВт, температура образца 50 К, вакуум в анализационном объеме $(5–7) \times 10^{-10}$ мм рт. ст. Восстановление и обработку АЗТ-данных проводили в программном обеспечении КВАНТМ-3Д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифрактограмма образца I приведена на рис. 1а. Все рефлексы кроме 2 соответствуют неупорядоченной структуре сплава (α -фаза) с параметром решетки $a = 3.76 \text{ \AA}$. Отражение 2 относится к системе плоскостей {110} упорядоченной структуры (β -фаза) с параметром $a = 2.98 \text{ \AA}$. Малая интенсивность этого отражения и отсутствие других рефлексов, характерных для β -фазы, свидетельствует о малом ее количестве по сравнению с α -фазой. Расчет методом Ритвельда показал, что образец содержит 98% α -фазы и 2% β -фазы. Дифрактограмма образца II (рис. 1б) свидетельствует о том, что отжиг при температуре 400°C в течение 24 ч приводит к увеличению содержания β -фазы до 20%.

Анализ образца I методом ПРЭМ с регистрацией электронов с помощью ВКТД показал наличие участков с чередованием светлого и темного контрастов с периодом $\sim 17–27 \text{ нм}$ (в зависимости от области исследования и ориентации образца). Такой участок обозначен цифрой 1 на рис. 2а. Электронограмма, представленная на вставке к рис. 2а, соответствует α -фазе. Чередование контраста происходит параллельно плоскостям ($10\bar{1}$) зоны $\langle 101 \rangle$. При этом все отражения на представленной электронограмме немного вытянуты вдоль направления $[10\bar{1}]$. Анализ электронограмм, полученных вдоль других направлений, не выявил дополнительных ГЦК-структур, а также отражений от зерен других ориентаций. Следовательно, осцилляции контраста не могут быть объяснены наличием дополнительных фаз или двойной дифракции с образованием картин муара. Граница между участками 1 и 2 является двойниковой, при этом контраст на участке 2 (рис. 2а) относительно

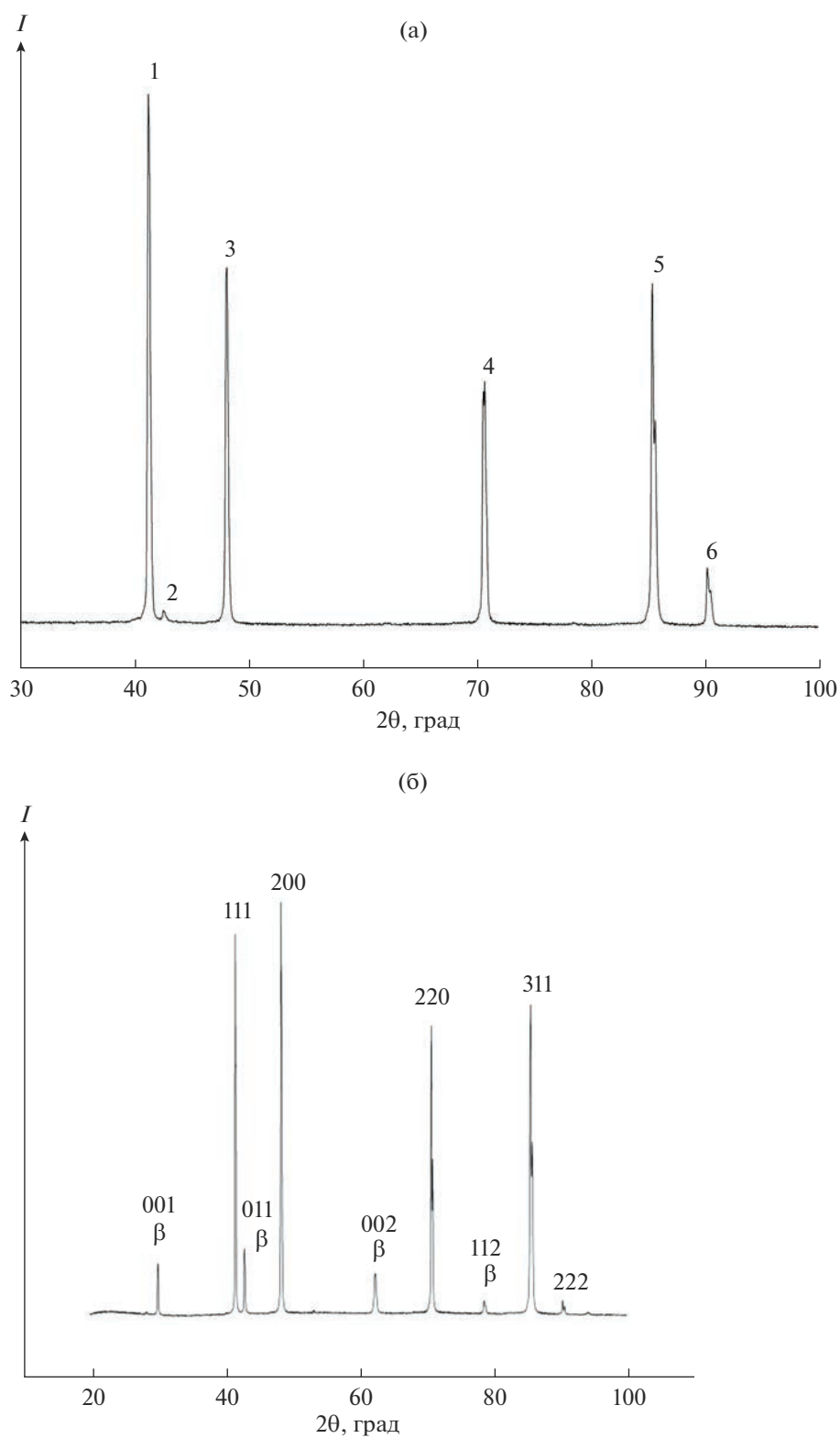


Рис. 1. Дифрактограммы образцов I (а), II (б).

однородный. Для того чтобы исследовать образец вдоль направлений перпендикулярных к проходящему электронному пучку, с помощью ФИП был

приготовлен поперечный срез от ламели. Соответствующее изображение ВКД ПРЭМ представлено на рис. 2б. Видно, что на участке 2 также про-

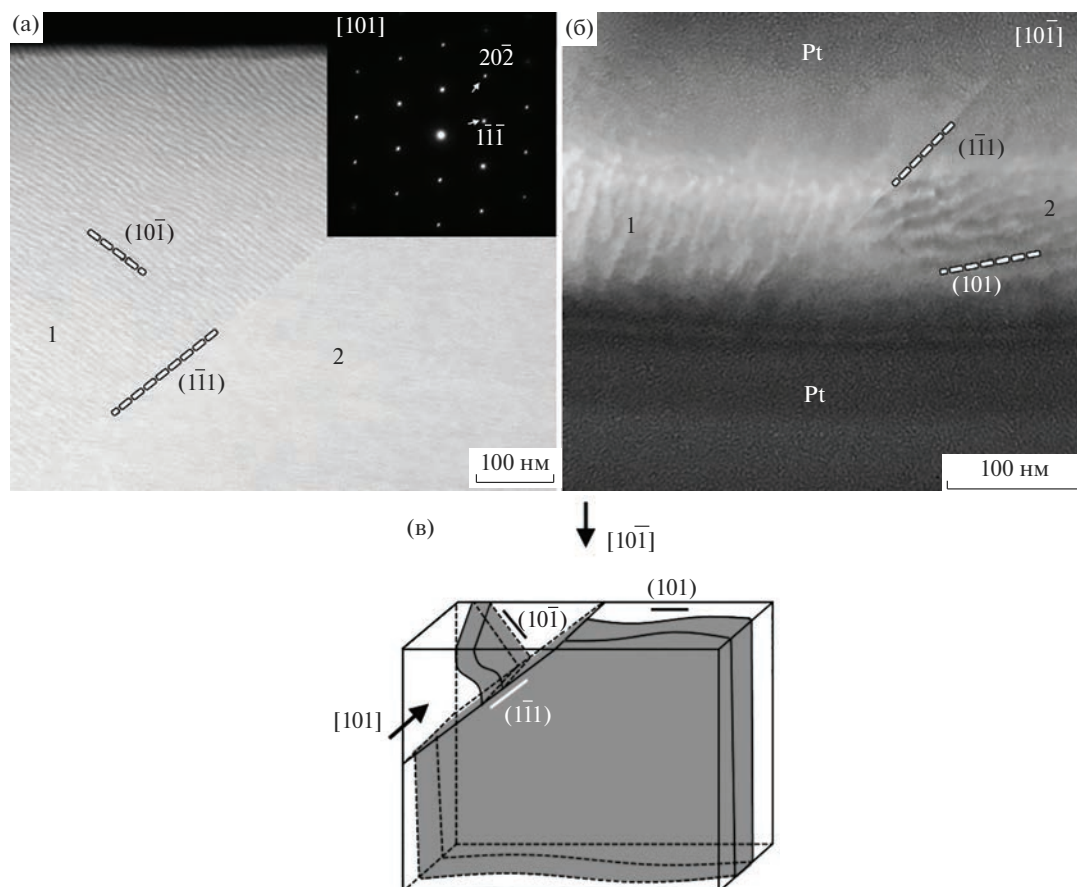


Рис. 2. ВКТД ПРЭМ-изображения образца I в двух взаимно перпендикулярных зонах (а, б) и схематичное изображение осцилляций контраста исследуемой ламели (в).

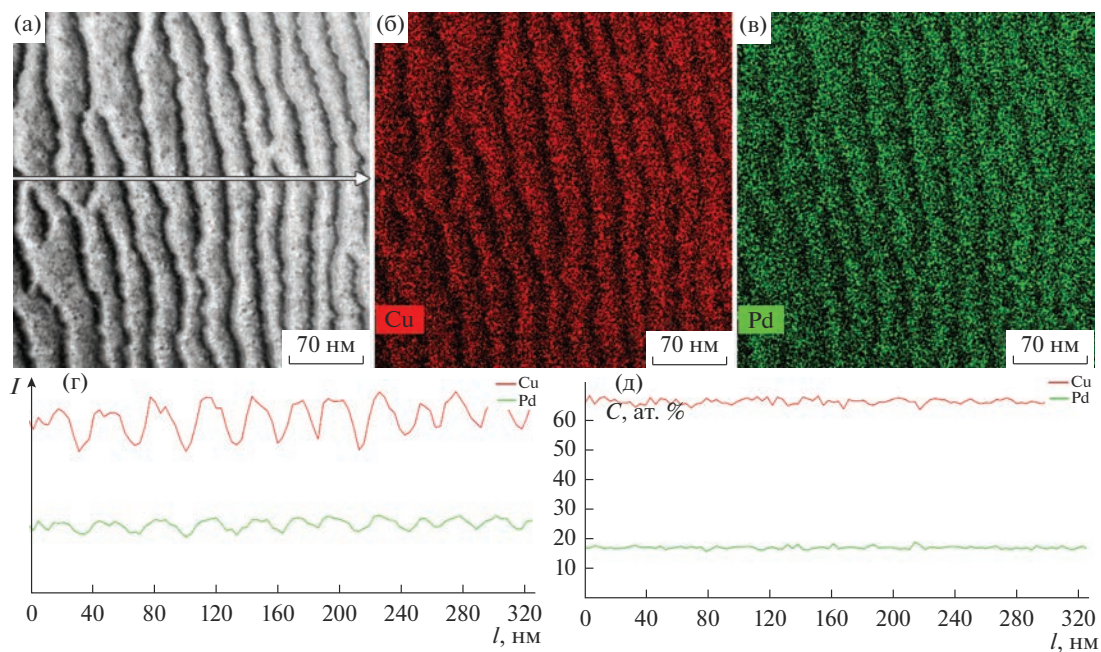


Рис. 3. ВКТД ПРЭМ-изображение осцилляций контраста (а), карты распределения элементов ЭРМ для Cu (б), Pd (в) и спектры характеристического излучения, собранные вдоль линии, показанной на рис. За, в единицах количества квантов (г) и в ат. % (д).

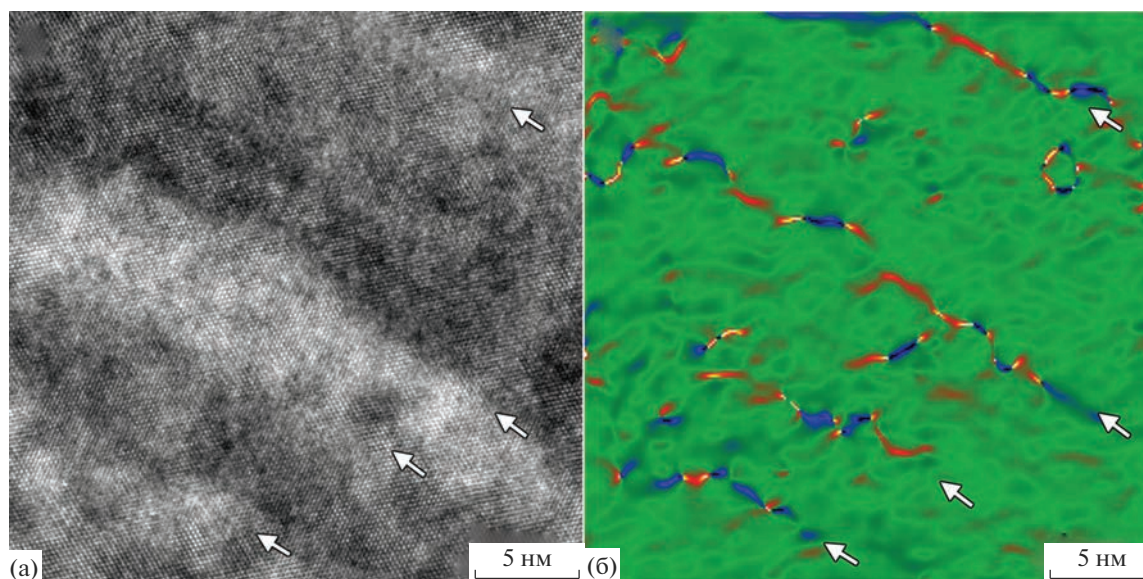


Рис. 4. ВРПЭМ-изображение образца I (а) и карта распределения напряжений, построенная способом геометрического фазового анализа (б).

является осцилляция контраста, которая не видна на рис. 2а, поскольку на этом изображении она направлена вдоль направления прохождения электронного пучка. Схематично осцилляции контраста исследуемой ламели показаны на рис. 2в. Осцилляции контраста проявляются на картах распределения элементов, полученные методом ЭРМ (рис. 3а–3в). Для Cu и Pd эти осцилляции находятся в фазе, что видно из спектра, полученного вдоль линии, показанной на рис. 3а, представленного в единицах импульсов рентгеновских квантов (рис. 3г), а также пересчитанного в ат. % (рис. 3д). Таким образом, детектор получает от светлых и темных участков разное количество рентгеновских квантов, но различие концентраций Cu и Pd в этих участках методом ЭРМ не фиксируется. Вместе с тем, стоит отметить, что измеренная концентрация Cu завышена, т. к. образец закреплен на медном полукольце, флуоресценция которого вызывает увеличение пика Cu.

На рис. 4 приведен фрагмент ПЭМ-изображения, полученного с высоким разрешением (ВРПЭМ), на котором проявляются осцилляции контраста (а), и карта распределения напряжений, построенная методом анализа геометрической фазы (б). На карте отчетливо видны области упругих напряжений на границах между светлыми и темными участками. Одним из объяснений такого распределения напряжений является различие концентрационных соотношений Cu/Pd в светлых и темных участках и, как следствие, различие параметров кристаллической решетки в пределах

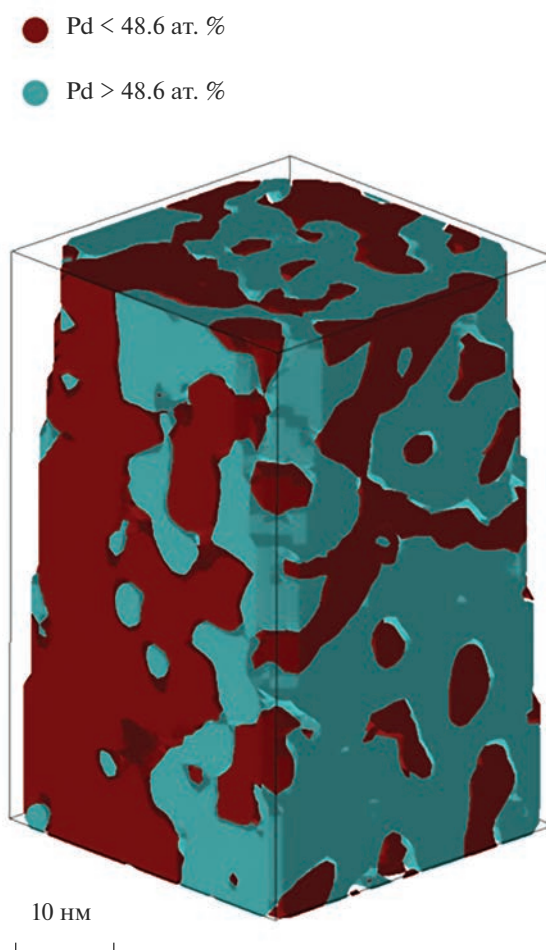


Рис. 5. Трехмерное распределение участков с разными концентрационными соотношениями в образце I.

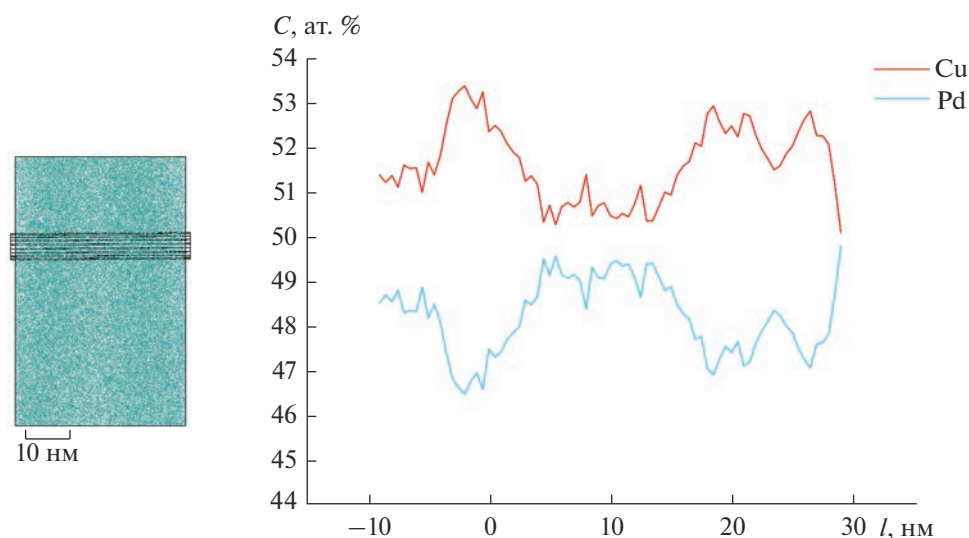


Рис. 6. Профиль линейного распределения концентраций вдоль цилиндрического сечения трехмерного распределения, показанного на рис. 5.

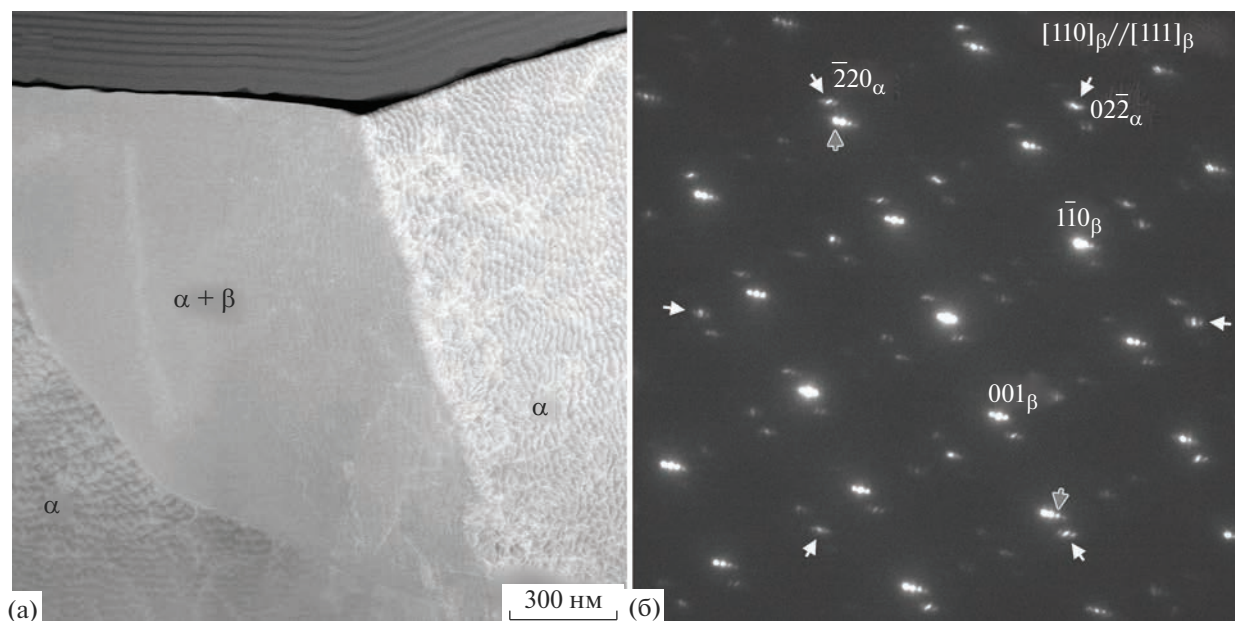


Рис. 7. ВКTD ПРЭМ-изображение образца II (а) и электронограмма, соответствующая участку, содержащему α - и β -фазы (б).

темных и светлых полос. В таком случае различие концентраций должно быть ниже чувствительности метода ЭРМ, т. к. оно не было зафиксировано, а различие — параметров — ниже чувствительности электронной дифракции. Для подтверждения этого предположения образец был исследован методом АЗТ, чувствительность в определении концентрационных неоднородностей которого значительно выше, чем у ЭРМ.

На основании анализа серии образцов с помощью АЗТ был определен средний состав, который оказался равным 48.6 ат. % Pd, что близко к исходному, заложенному в сплав. При этом наблюдается неоднородность распределения элементов (рис. 5). Участки с концентрацией Pd > 48.6 ат. % и Pd < 48.6 ат. % имеют ширину ~10–15 нм, что близко к периоду осцилляции контраста, наблюдаемой в ПЭМ. Согласно профилям цилиндрическо-

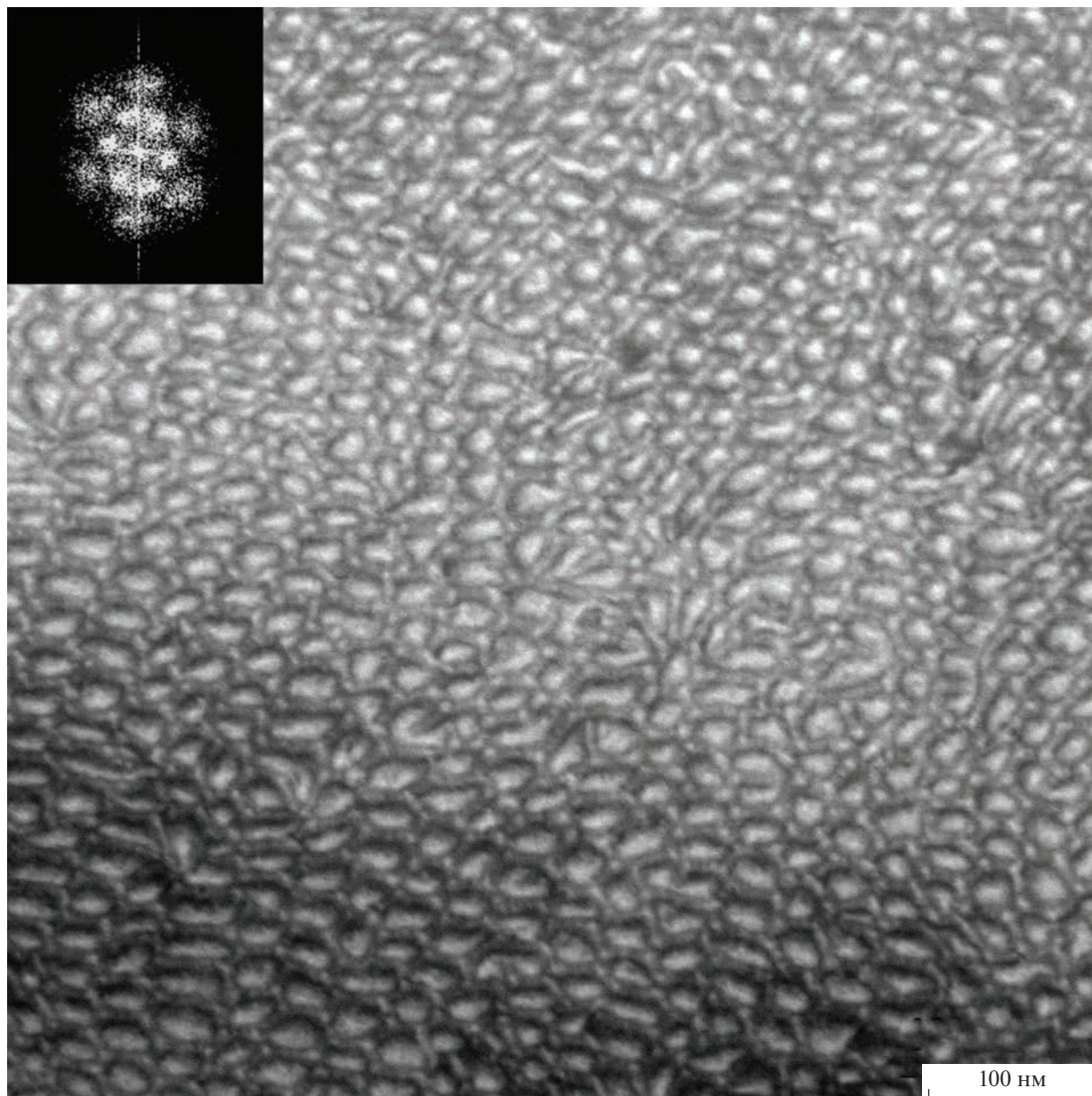


Рис. 8. ВКТД ПРЭМ-изображение участка α -фазы образца II (элементное картирование проявило осцилляцию сигналов от Cu и Pd).

го сечения трехмерного распределения элементов (рис. 6), минимальная концентрация палладия составляет 46.5 ат. %, а максимальная – 49.4 ат. %.

В результате отжига при температуре 400°C в течение 24 ч в образце II образовались зерна, содержащие две фазы, а также зерна, представляющие собой только неупорядоченную α -фазу (рис. 7а). При этом β - и α -фазы находятся в ориентационном соотношении Нишияма–Вассермана [17, 18] (рис. 7б). Помимо рефлексов двух фаз и двойной дифракции, на электронограмме наблюдаются дополни-

тельные рефлексы, отмеченные серыми стрелками, которые могут относиться к кристаллитам β -фазы, ориентированным параллельно другим направлениям типа $\langle 111 \rangle$, но с соблюдением соотношений Нишияма–Вассермана. Рефлексы, отмеченные серыми стрелками на рис. 7б, могут относиться к системе плоскостей $(22\bar{3})$.

На ВКТД ПРЭМ-изображении участка образца II, содержащего только α -фазу, осцилляции контраста начали проявляться также вдоль других направлений (рис. 8), и, как видно из спектра Фу-

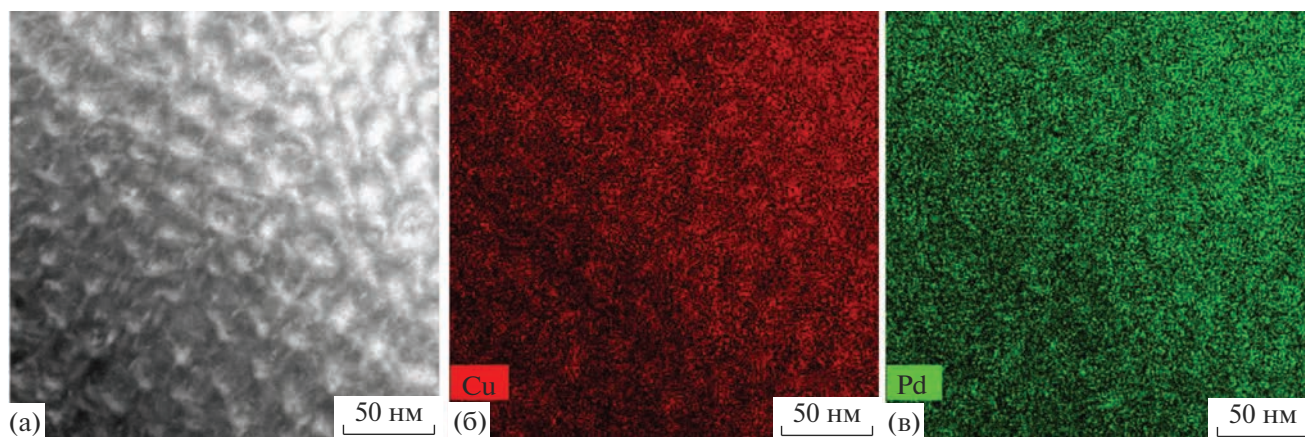


Рис. 9. ВКТД ПРЭМ-изображение осцилляций контраста (а) и карты распределения элементов EDX для Cu (б) и Pd (в).

рье на вставке, они формируют практически периодичный рисунок. Как и в образце I, такая картина может быть связана с напряжениями, формируемыми между участками разного состава.

Элементное картирование не выявило квазипериодического изменения состава по всем направлениям в пределах зерна α -фазы (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что в твердых растворах системы Cu–Pd состава, предельно близкого к эквиатомному, происходит пространственное расслоение областей разного элементного состава, аккомодирующихся посредством упругой деформации.

Согласно положению о необходимости отклонения от эквиатомного состава в сторону содержания меди для увеличения вероятности зарождения β -фазы, расслоение уменьшает скорость $\alpha \rightarrow \beta$ -превращений.

Таким эффектом образующейся гетероструктуры можно обосновать водородопроницаемость с учетом данных молекулярного моделирования [19]; механические свойства мембранной фольги; концентрационную зависимость электросопротивления неупорядочивающихся твердых растворов двойных систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00767, <https://rscf.ru/project/23-19-00767/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang P., Menon S., de Fontaine D. On the Cu–Pd Phase Diagram // J. Phase Equilib. 1991. V. 12. № 1. P. 3–5.
2. Алефельд Г., Фелькль М. Водород в металлах. М.: Мир, 1991. Т. 1. 475 с.
3. Manchester F.D., San-Martin A., Pitre J.M. The H–Pd (Hydrogen–Palladium) System // J. Phase Equilib. 1994. V. 15. № 1. P. 62–83.
4. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Кореньковский Н.Л., Рошан Н.Р., Словецкий Д.И., Чустов Е.М. Сплавы палладия с редкоземельными металлами – перспективные материалы для водородной энергетики // Тяжелое машиностроение. 2007. № 11. С. 17–20.
5. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // Platin. Met. Rev. 2011. V. 55. P. 3–12.
<https://doi.org/10.1595/147106711X540346>
6. Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N., Roshan N.R., Chustov E.M., Burkhanov G.S. Palladium–Lead Alloys for the Purification of Hydrogen-Containing Gas Mixtures and the Separation of Hydrogen from Them // Russ. Metall. (Met.). 2017. № 1. P. 54–59.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517010050>
7. Волков А.Ю., Кругликов Н.А. Влияние пластической деформации на кинетику упорядочения фазовых превращений Cu–47Pd // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 2. С. 215–224.
8. Волков А.Ю. Исследование кинетики упорядочения и разупорядочения в сплаве Cu–40Pd // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 92. № 3. С. 59–64.
9. Волков А.Ю., Новикова О.С., Антонов Б.Д. Формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu–49 ат. % Pd // Неорг. материалы. 2012. Т. 48. № 12. С. 1325–1330.
10. Ievlev V.M., Solntsev K.A., Yaroslavtsev A.B., Vasiliev A.L., Gorbunov S.V., Dontsov A.L., Roshan N.R., Kannykin S.V., Ovcharov A.V., Bugakov A.V. Dependence of the Atomic

- Structure of Solid Solutions in the Pd–Cu System on the Composition // *Processes*. 2022. V. 10. № 12. P. 2632.
<https://doi.org/10.3390/xxxxx>
11. *Franke P., Neuschütz D.* Au–Ni (Gold–Nickel) // *Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement*. 1. P. 1–4.
 12. *Sinclair R., Gronsky R., Tomas G.* // *Acta Metall.* 1976. V. 8A. P. 525.
 13. *Томас Г., Гориндж М. Дж.* Просвечивающая электронная микроскопия материалов: Пер. с англ. / Под ред. Вайнштейна Б.К. М.: Наука. 1983. 320 с.
 14. *Ievlev V.M., Prizhimov A.S., Boldyreva A.V.* Interaction of Hydrogen Atoms with Grain Boundaries in Palladium Bicrystals // *Inorg. Materials*. 2018. V. 54. № 5. P. 421–425.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518050047>
 15. *Asaoka K., Kovayama N.* Temperature Dependence of Thermal Expansion Coefficient For Palladium-Based Binary Alloy // *Dent. Mater. J.* 1990. V. 9. № 1. P. 47–57.
 16. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Канныкин С.В., Прижимов А.С., Солнцев К.А., Рошан Н.Р., Горбунов С.В.* Коэффициент термического расширения твердого раствора Pd–Cu // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 12. С. 1294–1297.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120064>
 17. *Nishiyama Z.* X-ray Investigation of the Mechanism of the Transformation from Face-Centered Cubic Lattice to Body-Centered Cubic // *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1934. V. 23. P. 637–664.
 18. *Wasserman G.* Influence of the α – α -Transformation of an Irreversible Ni Steel onto Crystal Orientation and Tensile Strength // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1933. V. 45. P. 145–170.
 19. *Gottstein G.* *Physical Foundations of Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. 400 p.

УДК 54.057+544.723

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Si/Al

© 2023 г. Е. А. Нехлюдова^{1,2}, Н. П. Иванов³, С. Б. Ярусова^{1,2, *}, Е. К. Папынов³, О. О. Шичалин³,
В. Ю. Майоров⁴, А. Н. Федорец³, А. Л. Шкуратов³, Д. Х. Шлык¹, П. С. Гордиенко¹

¹Институт химии ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

²Владивостокский государственный университет, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

³Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690022 Россия

⁴Дальневосточный геологический институт ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Исследованы закономерности формирования наноструктурированных алюмосиликатов натрия с соотношением Si/Al от 1 до 5 из водной многокомпонентной системы. Получены данные по элементному составу, морфологии, термическому поведению и сорбционным свойствам синтезированных соединений по отношению к ионам Cs⁺ в статических условиях. Показано, что сорбционная емкость алюмосиликатов натрия (89.3–328.2 мг/г) выше по сравнению с некоторыми известными материалами, что открывает перспективу применения алюмосиликатов для очистки водных растворов от ионов Cs⁺.

Ключевые слова: алюмосиликатные сорбенты, извлечение цезия, очистка жидких радиоактивных отходов, неорганический синтез, наноструктурированные материалы

DOI: 10.31857/S0002337X23120072, **EDN:** VCIZGW

ВВЕДЕНИЕ

Накопление и распространение радионуклидов в природных водных средах диктуют необходимость разработки новых эффективных сорбционных материалов, среди которых существенное внимание в российской и зарубежной литературе уделяется природным и синтетическим алюмосиликатам [1–6]. Эти соединения характеризуются механической, химической и радиационной стойкостью при доступности и невысокой стоимости материалов, используемых для их синтеза [7].

В работе [8] аморфные алюмосиликаты были использованы в качестве адсорбентов для ионов цезия, кобальта, никеля с максимальной сорбционной емкостью 53.0, 18.8 и 21.2 мг/г соответственно. Алюмосиликатный гель с удельной поверхностью 271 м²/г синтезировали, смешивая раствор силиката натрия и раствор сульфата алюминия при соотношении Si/Al, равном 3. Растворы смешивали при непрерывном перемешивании, конечный pH раствора был отрегулирован до 8. Реакцию проводили при 40°C до стабилизации pH. Синтезированный алюмосиликатный гель отфильтровывали, промывали и высушивали при 90°C в течение 24 ч в вакуумной печи. Синтезированный алюмо-

силикат продемонстрировал отличную адсорбционную и иммобилизационную эффективность при холодном спекании (200°C).

Из щелочного гидролизата рисовой соломы синтезирован наноструктурированный рентгеноаморфный алюмосиликат натрия с удельной поверхностью 364 м²/г. Изучены его сорбционные свойства по отношению к ионам Cs⁺ при сорбции из растворов различного солевого состава (морской воды и растворов на основе нитратов). Найдено, что степень извлечения ионов Cs⁺ из растворов без солевого фона достигает 96.2%, а из морской воды — не превышает 25.7%. Максимальная сорбционная емкость $q_{\max}$ при сорбции ионов Cs⁺ из растворов без солевого фона и из морской воды составляет 1.2 и 0.16 ммоль/г (159.6 и 21.3 мг/г) соответственно. Установлено, что высокие значения коэффициента распределения наблюдаются при сорбции цезия из растворов без солевого фона при всех соотношениях твердой и жидкой фаз. При сорбции ионов Cs⁺ из 0.01 М растворов нитратов наибольшие степени извлечения ионов Cs⁺ наблюдаются для раствора NaNO₃ [9].

В работе [10] авторами осуществлен гидротермальный синтез цеолита типа NaY путем контакти-

рования сульфата алюминия с раствором жидкого стекла и автоклавной обработки реакционной смеси в течение 6 ч в интервале температур 110–180°C. На основе цеолита NaY методом искрового плазменного спекания с целью иммобилизации цезия были получены твердотельные матрицы со структурой фожазита, содержащие 26.1 мас. % цезия, характеризующиеся высокими значениями прочности на сжатие (до 132.9 МПа) и микротвердости по Виккерсу $HV \sim 698$ (6.845 ГПа), вязкостью разрушения (K_{Ic}) ~ 1.26 МПа м^{1/2}, высокой термической стабильностью до 1300°C. Керамика CsAlSiO₄ характеризуется высокой гидролитической стабильностью (скорость выщелачивания 2.33×10^{-8} г/(см² сут), коэффициент диффузии цезия $D = 1.41 \times 10^{-13}$ см²/с).

С учетом вышеуказанных результатов в работах [11, 12] проведены предварительные исследования закономерностей синтеза ряда алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al.

Целью данной работы является синтез ряда наноструктурированных алюмосиликатов натрия и исследование их состава, морфологии, термического поведения и сорбционных свойств по отношению к ионам Cs⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмосиликатов натрия. В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов с заданными соотношениями Si/Al использовали следующие реагенты: AlCl₃·6H₂O квалификации “ч.”, ГОСТ 2463-80; кислота кремниевая водная SiO₂·nH₂O, ГОСТ 4214-78; NaOH квалификации “ч.д.а.”.

Образцы алюмосиликатного состава Na₂Al₂Si_{2k}O_{2(2k+2)}·nH₂O ($k = 1-5$) синтезировали путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия с получением жидкого стекла с заданным силикатным модулем $M = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ и последующего смешения полученного раствора с раствором хлорида алюминия. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получить алюмосиликаты с заданным значением $k = \text{Si}/\text{Al}$ и конечным значением pH раствора, равным 7 [13].

Образовавшийся осадок отделяли от раствора через фильтр “синяя лента”; при промывке в фильтрате проводился контроль на наличие хлорид-ионов. Осадки высушивали до постоянного веса при температуре 100–105°C.

Опыты по сорбции ионов Cs⁺ проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 400, и температуре 20°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с различными начальными концентрациями ионов Cs⁺ от 20 до 3500 мг/л при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в течение 3 ч.

Методы анализа. Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK_α-излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Термический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи фирмы MOM (точность определения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$), при отжиге образцов до 900°C со скоростью после подъема температуры 5°C/мин в открытом платиновом тигле на воздухе. Содержание кристаллизационной воды рассчитывали путем вычисления суммарной потери массы (по кривой ТГ, %), сопровождающейся первым эндозэффектом на кривой ДТА, дальнейшего вычисления соответствующего количества воды и нормирования его к молярной массе образцов.

Плотность образцов определяли пикнометрическим методом. Определение удельной поверхности, объема пор, распределения пор по диаметрам образцов алюмосиликатов натрия проводили с помощью анализатора удельной поверхности Autosorb-iQ (Quantachrome, США).

Изучение морфологических характеристик и подтверждение локального элементного состава выполнено на электронном микроскопе Carl Zeiss ULTRA 55 Plus (Германия), оснащенном приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) Oxford X-Max 80 (Великобритания).

Содержание ионов Cs⁺ в исходных растворах и фильтрах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Shimadzu AA-6800 (Япония) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составлял 0.1 мкг/мл.

Сорбционную емкость (A , мг/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{р}})}{m} V, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ — исходная концентрация ионов Cs⁺ в растворе, мг/л; $C_{\text{р}}$ — равновесная концентрация ионов Cs⁺ в растворе, мг/л; V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика продуктов синтеза. На рис. 1 представлены рентгенограммы, а в табл. 1 — данные по заданному и фактическому соотношению Si/Al, плотности и удельной поверхности полученных образцов. Как видно из рис. 1, все полученные сорбенты являются рентгеноаморфными, на рентгенограммах пики Брэгговской дифракции отсутствуют, что говорит о крайне малом размере кристаллитов.

Как видно из табл. 1, фактические соотношения Si/Al, измеренные энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом, в пределах погреш-

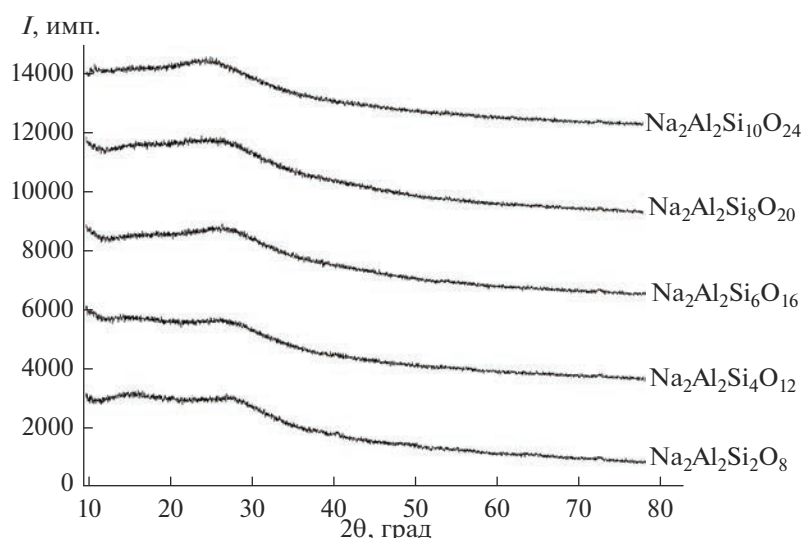


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированного ряда алюмосиликатов натрия с соотношением Si/Al, равным 1–5.

ности измерения совпадают с заданными при синтезе. В целом, по ряду образцов измеренное значение плотности ρ (г/см³) снижается с увеличением отношения Si/Al за счет увеличения дисперсности материала и его пористости, сопровождающегося ростом удельной поверхности (рис. 2).

Изотермы низкотемпературной газовой адсорбции–десорбции, значения площади удельной поверхности $S_{БЭТ}$ и распределение пор по размерам, полученные методом DFT, представлены на рис. 2. Изотермы адсорбции азота относятся к IV типу по классификации IUPAC, характерному для мезопористых сорбентов. Как видно из полученных методом DFT распределений пор по размерам, пористая структура образцов $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ в основном образована мезопорами с диаметром $d_p \approx 4\text{--}7$ нм, а также макропорами различных диаметров.

Для образцов $\text{Si/Al} \geq 3$ ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ и $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$) в распределении пор по размерам появляются микропоры с $d_p \approx 1.3$ нм, а доля макропор уменьшается. Также по мере увеличения соотношения Si/Al уменьшается размер мезопор, для образца $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ мезопоры имеют диаметр $d_p \approx 3.8$ нм. При увеличении Si/Al от 1 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) до 5 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$) площадь удель-

ной поверхности $S_{БЭТ}$ значительно возрастает (в 3.5 раза). Наибольшей $S_{БЭТ} = 300.6$ м²/г обладает образец $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ с соотношением Si/Al = 5. Таким образом, при увеличении отношения кремния к алюминию увеличивается общая дисперсность, уменьшается размер пор, что сопровождается значительным ростом площади удельной поверхности.

На кривых термического анализа образцов (рис. 3) в диапазоне температур 20–500°C наблюдается потеря массы в пределах 21–30%, обусловленная удалением промывной, адсорбционной и кристаллизационной воды, которая сопровождается уширенным эндоэффектом на кривой ДТА. Других термоэффектов не наблюдается.

Данные по содержанию кристаллизационной воды и брутто-формулы соединений, полученные с учетом элементного и термогравиметрического анализа, приведены в табл. 2.

РЭМ-изображения поверхности полученных образцов с минимальным и максимальным соотношением Si/Al, а также карты распределения элементов, построенные по данным ЭДА, представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, образцы состоят из наноразмерных кристаллических зерен глобулярной

Таблица 1. Элементный состав, плотность и удельная поверхность алюмосиликатов натрия

Предполагаемая формула	Заданное соотношение Si/Al	Фактическое соотношение Si/Al	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1.0	1.1	2.84	85.58
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	2.0	2.0	2.34	94.11
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	3.0	2.8	2.23	179.1
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	4.0	3.9	2.71	275.1
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	5.0	5.19	2.39	300.6

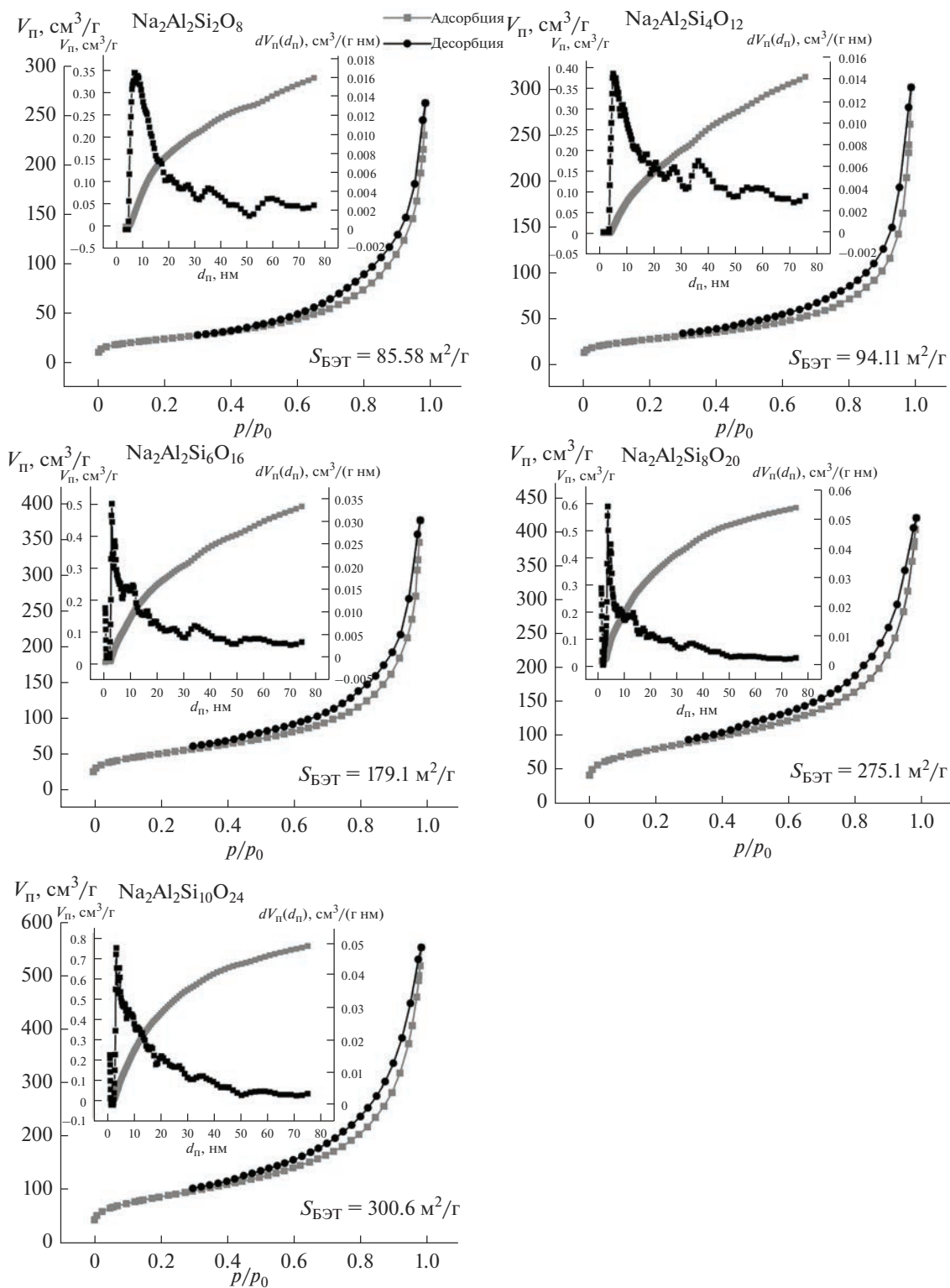


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной газовой адсорбции–десорбции и распределение пор по размерам, полученные методом DFT.

формы. Карты распределения элементов, полученные методом ЭДА, говорят об однородном химическом составе полученных материалов, поскольку

кислород, натрий, алюминий и кремний равномерно распределены по всей поверхности сорбента. Поверхность материала имеет пористое строе-

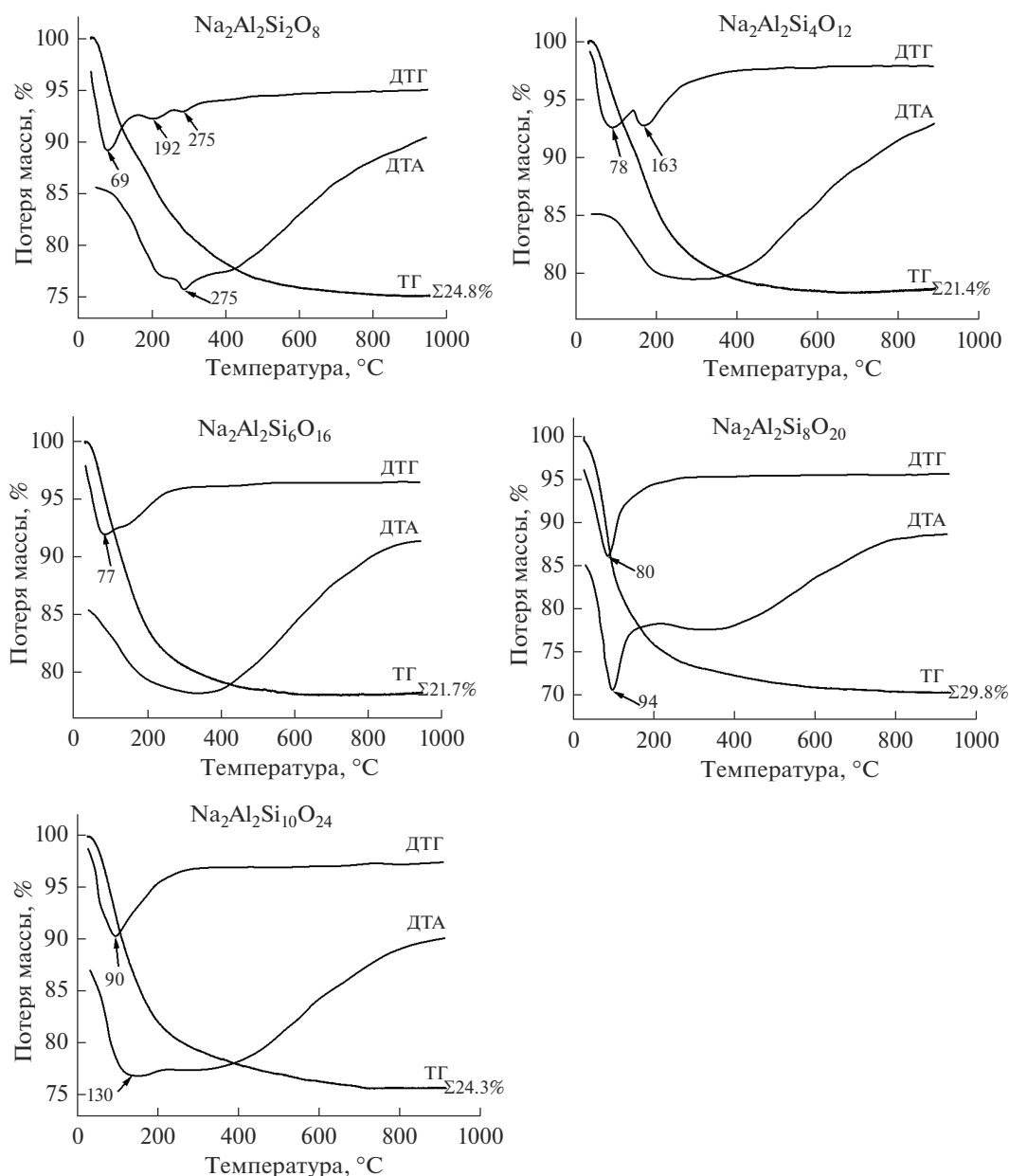


Рис. 3. Результаты термического анализа образцов алюмосиликатов натрия.

ние, что подтверждается характерной формой изотерм низкотемпературной адсорбции азота (рис. 2). На РЭМ-изображении поверхности сорбента с $\text{Si}/\text{Al} = 1$ ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), полученном с большим увеличением (рис. 4б), видно наличие макропор ($d_n > 50$ нм), а также мезопор (d_n от 2 до 50 нм), что также подтверждается распределениями пор по размерам, полученными методом DFT (рис. 2). При увеличении соотношения до $\text{Si}/\text{Al} = 5$ ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$) на РЭМ-изображении (рис. 4г) наблюдается уменьшение размеров частиц, увеличение общей дисперсности, а также уменьшение количества макропор, что коррели-

рует с изменением распределения пор по размерам (рис. 2) и с ростом удельной поверхности.

Сорбционные свойства алюмосиликатов натрия.

На рис. 5 представлены изотермы сорбции ионов Cs^+ из водных растворов хлорида цезия без солевого фона в статических условиях. Для оценки сорбционных свойств полученные изотермы анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

В табл. 3 приведены соответствующие параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) и соответствия рассчитанных и экспериментальных значений сорбционной емкости

Таблица 2. Содержание кристаллизационной воды и брутто-формулы алюмосиликатов натрия

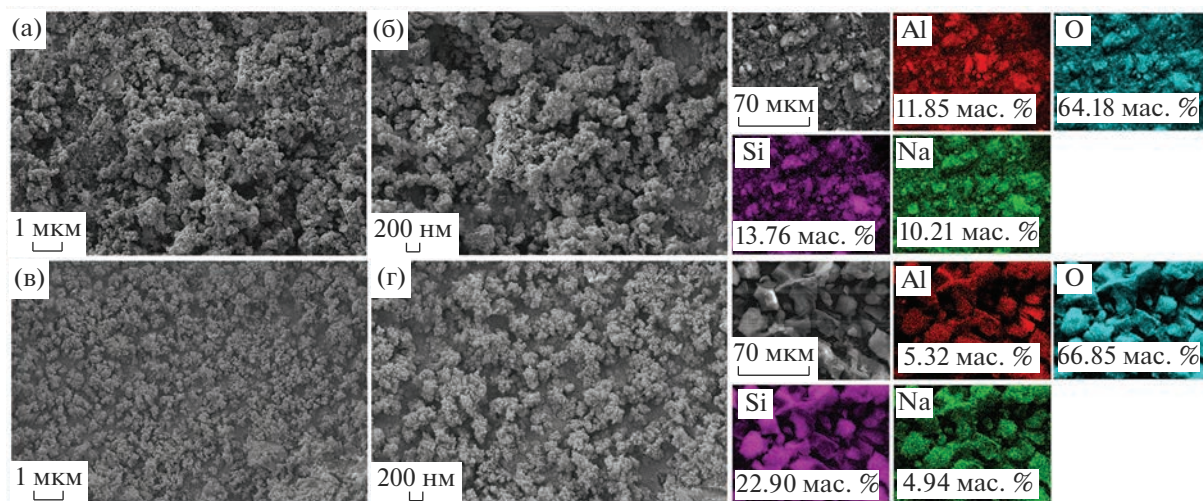
Предполагаемая формула	$H_2O_{кр}$, моли	Брутто-формула	Содержание, мас. %		
			Na	Al	Si
$Na_2Al_2Si_2O_8$	1.5	$Na_{0.7}H_{2.1}Al_{1.4}Si_{1.6}O_{6.7}$	16.23	38.71	44.99
$Na_2Al_2Si_4O_{12}$	2.6	$Na_{1.2}H_{3.0}Al_{2.2}Si_{4.2}O_{13.8}$	13.46	28.51	57.90
$Na_2Al_2Si_6O_{16}$	2.2	$Na_{0.8}H_{3.0}Al_{1.8}Si_{4.8}O_{14.2}$	8.74	23.25	67.92
$Na_2Al_2Si_8O_{20}$	1.7	$Na_{0.8}H_{1.8}Al_{1.4}Si_{5.2}O_{13.8}$	9.69	17.71	71.52
$Na_2Al_2Si_{10}O_{24}$	1.8	$Na_{0.6}H_{0.6}Al_{1.2}Si_{5.6}O_{14.2}$	6.76	15.08	77.07

можно сделать вывод, что экспериментальные данные достоверно описываются уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о протекании однородной монослойной сорбции цезия на полученных материалах. Набор экспериментальных данных для образцов $Na_2Al_2Si_2O_8$, $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ и $Na_2Al_2Si_8O_{20}$, использованный для построения изотерм адсорбции, содержит малое количество точек в области низких равновесных концентраций $C_{равн}$, что приводит к неточности в определении константы Ленгмюра, характеризующей сродство адсорбат–адсорбент, и большим доверительным интервалам для K_L . Однако ввиду достаточного количества точек с высокими значениями равновесных концентраций максимальная теоретическая адсорбция q_{max} была определена достаточно точно, с низкими значениями доверительных интервалов (табл. 3), при этом прогнозируемая по уравнению Ленгмюра кривая хорошо соответствует экспериментальному диапазону значений (для образца $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ возможно занижение сорбционной емкости по уравнению Ленгмюра в сравнении с экспериментальными показателями).

Максимальная теоретическая емкость, определенная по уравнению Ленгмюра (q_{max} , мг/г), значительно возрастает (в 2.5 раза) при увели-

чении соотношения Si/Al от 1 (для $Na_2Al_2Si_2O_8$) до 5 (для $Na_2Al_2Si_{10}O_{24}$), что может быть объяснено увеличением площади удельной поверхности (рис. 2, табл. 1). Однако наибольшим значением максимальной теоретической емкости $q_{max} = 328.175 \pm \pm 30.350$ мг/г обладает соединение с соотношением Si/Al = 2 ($Na_2Al_2Si_4O_{12}$). Как видно из рис. 2, характер распределения пор по размерам для данного соединения отличается от остальных алюмосиликатов увеличением объема мезопор с $d_n = 36$ нм и $d_n = 27$ нм, не сопровождающимся значительным увеличением площади удельной поверхности. Мезопористая структура данного материала благоприятствует протеканию адсорбции ионов Cs^+ , в то время как для образцов с большими соотношениями Si/Al увеличение площади удельной поверхности происходит в основном за счет микропор и мезопор с меньшим диаметром, ввиду чего часть сорбционно-обменных центров оказывается недоступной при протекании адсорбции в статических условиях в водном растворе за счет процессов пептизации, агломерации и других изменений дисперсных характеристик.

Сравнение сорбционных характеристик алюмосиликатов натрия с другими сорбентами. Для оцен-


Рис. 4. РЭМ-снимки поверхности и карты распределения элементов, полученные методом ЭДС: а и б — $Na_2Al_2Si_2O_8$, в и г — $Na_2Al_2Si_{10}O_{24}$.

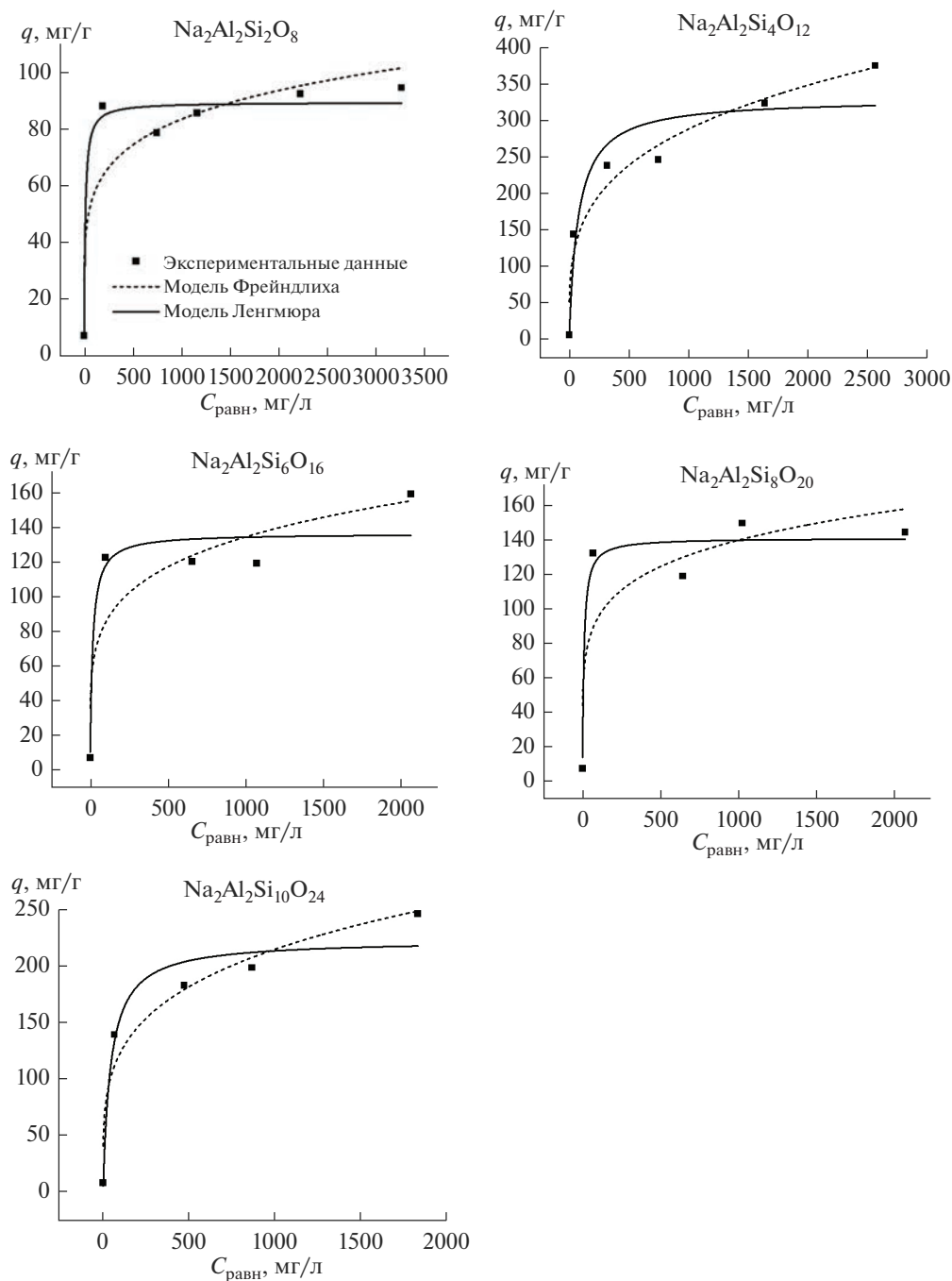


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатами натрия, построенные на основе аппроксимированных экспериментальных значений с использованием уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Таблица 3. Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Соединение	$K_F, (\text{мг/г})(\text{л/мг})^{1/n}$	n	R^2	$q_{\text{max}}, \text{мг/г}$	$K_L, \text{л/мг}$	R^2
	Фрейндлих			Ленгмюр		
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	26.46977 ± 12.29947	0.16597 ± 0.06437	0.81004	89.3408 ± 3.10869	0.08887 ± 0.06997	0.97229
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	43.76531 ± 14.22662	0.27226 ± 0.04563	0.9554	328.17512 ± 30.35047	0.01342 ± 0.00796	0.91171
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	34.00421 ± 20.62414	0.19868 ± 0.08873	0.80747	136.07582 ± 11.53582	0.06329 ± 0.07353	0.92464
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	43.86544 ± 25.52797	0.1671 ± 0.08628	0.74383	140.36043 ± 8.36112	0.11122 ± 0.09384	0.9555
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	39.9157 ± 15.33035	0.24253 ± 0.05686	0.94094	221.09273 ± 16.25821	0.02239 ± 0.01109	0.95453

Таблица 4. Сравнительный анализ сорбционных характеристик перспективных материалов

Сорбент	Описание материала	$q_{\max}$, мг/г	Источник
@CuГЦФ/П	Пектин, модифицированный гексацианоферратом(II) меди	143.6	[14]
БЛ-СДГ	Слоистый двойной гидроксид, модифицированный берлинской лазурью	32	[15]
ПСФ— $\text{Na}_{2.1}\text{Ni}_{0.05}\text{Sn}_{2.95}\text{S}_7$	Композит на основе полисульфона и сульфида олова—никеля	436.72	[16]
NaY-цеолит	Алюмосиликат структурного типа NaY, полученный гидротермально	305	[10]
АК/ГР—СДС	Композитный материал на основе альгината кальция, графена и додецилсульфата натрия	144.30	[17]
NaFeTiO	Титанат железа—натрия	127	[18]
Амберлит IR 120	Ионообменная смола	62.11	[19]
KAlSi_3O_8	Аморфный алюмосиликат калия	491.73	[20]
NaY—цеолит/ Fe_3O_4	Магнитный композит на основе алюмосиликата NaY и Fe_3O_4	222.6	[21]
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2k}\text{O}_{2(2k+2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($k = 1-5$)	Нанодисперсные алюмосиликаты натрия	89.3—328.2	Данная работа

ки перспектив применения полученных материалов в качестве сорбентов для удаления цезия из жидких сред авторами проведен сравнительный анализ по величине сорбционной емкости с другими материалами. Результаты сравнения представлены в табл. 4. Видно, что полученные образцы наноструктурированных алюмосиликатов натрия обладают высокой сорбционной обменной емкостью $q_{\max}$, достигающей 328.18 мг/г (для образца с соотношением Si/Al = 2) и в ряде случаев превышающей значения для материалов, рекомендуемых для очистки жидких сред от Cs^+ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В многокомпонентной системе $\text{NaOH}-\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ синтезирован и изучен ряд наноструктурированных алюмосиликатов натрия с соотношением Si/Al от 1 до 5. Установлено, что полученные соединения рентгеноаморфны, имеют плотность 2.23—2.84 г/см³, величину удельной поверхности от 85.8 до 300.6 м²/г, которая повышается с увеличением соотношения Si/Al. Определены элементный состав, морфология и термическое поведение синтезированных соединений.

Исследован процесс сорбции ионов Cs^+ исследуемыми соединениями в статических условиях из водных растворов хлорида цезия без солевого фона. Полученные экспериментальные данные достоверно описываются уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о протекании однородной монослойной сорбции цезия на полученных материалах.

Установлено, что значение максимальной сорбционной емкости исследуемых соединений значительно возрастает (в 2.5 раза) при увеличении соотношения Si/Al. Однако наибольшим значением максимальной теоретической емкости

сти $q_{\max} = 328.175 \pm 30.350$ мг/г обладает соединение с соотношением Si/Al = 2 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$).

Полученные значения сорбционной емкости синтетических алюмосиликатов натрия (89.3—328.2 мг/г) в ряде случаев превышают данные для материалов, рекомендуемых для очистки жидких сред от Cs^+ , что открывает перспективу их применения для очистки водных растворов от ионов Cs^+ и в качестве основы для получения твердотельных матриц для иммобилизации долгоживущих радионуклидов цезия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS 2023-0003, тема “Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий”.

Элементный, термический и рентгенофазовый анализы выполнены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № 0205-2021-0002, тема 2, раздел 3 на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН (Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция “Адсорбционные явления”) — 23-03-460-07).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Кантаков В.О. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 80—89.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89>

2. *Abdollahi T., Towfighi J., Rezaei-Vahidian H.* Sorption of Cesium and Strontium Ions by Natural Zeolite and Management of Produced Secondary Waste // *Environ. Technol. Innovation*. 2020. V. 17. P. 100592. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100592>
3. *Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V.* Cesium Sorption and Desorption on Glauconite, Bentonite, Zeolite, and Diatomite // *Minerals*. 2019. V. 9. № 625. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
4. *Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarin M.* Cesium Sorption Reversibility and Kinetics on Illite, Montmorillonite, and Kaolinite // *Sci. Total Environ*. 2018. V. 610–611. P. 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>
5. *Kouznetsova T., Ivanets A., Prozorovich V., Hosseini-Bandegharai A., Nguyen Tran H., Srivastava V., Sillanpää M.* Sorption and Mechanism Studies of Cu^{2+} , Sr^{2+} and Pb^{2+} Ions on Mesoporous Aluminosilicates/Zeoilite Composite Sorbents // *Water Sci. Technol*. 2020. V. 82. P. 984–997. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.407>
6. *Voronina A.V., Blinova M.O., Kulyaeva I.O., Semenishchev V.S., Afonin Yu.D.* Sorption of Cesium Radionuclides from Aqueous Solutions onto Natural and Modified Aluminosilicates // *Radiochemistry*. 2015. V. 57. P. 522–529. <https://doi.org/10.1134/S1066362215050124>
7. *Шилина А.С., Милинчук В.К., Ананьева О.А.* Извлечение радионуклидов из водных сред новым высоко термостойким алюмосиликатным сорбентом // *Изв. вузов. Ядерная энергетика*. 2011. № 3. С. 92–99.
8. *Sujeong Lee, Muhmood ul Hassan, Ho Jin Ryu.* Dual Functional Amorphous Aluminosilicate Sorbents for Removing and Cold-Immobilizing Cesium/Cobalt/Nickel Ions // *Sustainable Mater. Technol*. 2021. V. 30. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00356>
9. *Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Гордиенко П.С., Земнухова Л.А., Азарова Ю.А.* Синтез из соломы риса и сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата натрия // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 3. С. 336–342. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030163>
10. *Shichalin O.O., Papynov E.K., Nepomnyushchaya V.A., Ivanets A.I., Belov A.A., Dran'kov A.N., Yarusova S.B., Buravlev I.Yu., Tarabanova A.E., Fedorets A.N., Azon S.A., Kornakova Z.E., Budnitskiy S.Yu., Tananaev I.G., Shi Yun, Xiong Yifei, Wang Haibo* Hydrothermal Synthesis and Spark Plasma Sintering of NaY Zeolite as Solid-State Matrices for Cesium-137 Immobilization // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2022. V. 42. P. 3004–3014. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.007>
11. *Деркаченко П.П., Ярусова С.Б., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Иванов Н. П., Гордиенко П.С.* Исследование закономерностей синтеза алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al // *Наука, меняющая жизнь: сб. матер. Национального научного форума магистрантов, аспирантов и молодых ученых (г. Владивосток, 25 мая 2022 г.)*. Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2022. С.145–151.
12. *Ярусова С.Б., Нехлюдова Е.А., Деркаченко П.П., Гордиенко П.С., Шичалин О.О., Шлык Д.Х.* Синтез и исследование сорбционных свойств алюмосиликатов натрия // *Современные проблемы экологии: докл. XXVIII всерос. науч.-практ. конференции*. Тула: Инновационные технологии, 2022. С. 83–86.
13. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Слободюк А.Б., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Курявый В.Г., Полякова Н.В., Пароткина Ю.А.* Синтез алюмосиликатов калция из наноструктурированных синтетических цеолитов Na-формы и исследование их сорбционных свойств // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 9. С. 1258–1265. <https://doi.org/10.1134/S0036023622090042>
14. *Bok-Badura J., Kazek-Kesik A., Karon K., Jakóbi-Kolon A.* Highly Efficient Copper Hexacyanoferrate-Embedded Pectin Sorbent for Radioactive Cesium Ions Removal // *Water Resour. Ind*. 2022. V. 28. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100190>
15. *Kim J., Kang J., Um W.* Simultaneous Removal of Cesium and Iodate Using Prussian Blue Functionalized CoCr Layered Double Hydroxide (PB-LDH) // *J. Environ. Chem. Eng*. 2022. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107477>
16. *Liu C., Li Y., Liu Q., Liu J., Guo Y., Yu X., Xie Y., Deng T.* Highly Selective and Easily Regenerated Porous Fibrous Composite of PSF- $\text{Na}_{2.1}\text{Ni}_{0.05}\text{Sn}_{2.95}\text{S}_7$ for the Sustainable Removal of Cesium from Wastewater // *J. Hazard. Mater*. 2022. V. 436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129188>
17. *El-Naggar M.R., El-Sherif E.A., Maree R.M., Mekhamer H.S.* Batch and Fixed Bed Column Investigations of the Sorptive Removal of Cesium Ions from Aqueous Solutions Using Modified Graphene-Alginate Nanocompositebeads // *J. Radiat. Res. Appl. Sci*. 2021. V. 14. P. 146–158. <https://doi.org/10.1080/16878507.2021.1888242>
18. *Amesh P., Venkatesan K.A., Suneesh A.S., Maheswari U.* Tuning the Ion Exchange Behavior of Cesium and Strontium on Sodium Iron Titanate // *Sep. Purif. Technol*. 2021. V. 267. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118678>
19. *Kim T.Y., An S.S., Shim W.G., Lee J.W., Cho S.Y., Kim J.H.* Adsorption and Energetic Heterogeneity Properties of Cesium Ions on Ion Exchange Resin // *J. Ind. Eng. Chem*. 2015. V. 27. P. 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.043>
20. *Yarusova S.B., Shichalin O.O., Belov A.A., Azon S.A., Buravlev I.Y., Golub A.V., Mayorov V.Y., Gerasimenko A.V., Papynov E.K., Ivanets A.I., Buravleva A.A., Merkulov E.B., Nepomnyushchaya V.A., Kapustina O.V., Gordienko P.S.* Synthesis of Amorphous KAlSi_3O_8 for Cesium Radionuclide Immobilization into Solid Matrices Using Spark Plasma Sintering Technique // *Ceram. Int*. 2022. V. 48. P. 3808–3817. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.164>
21. *Dran'kov A., Shichalin O., Papynov E., Nomerovskii A., Mayorov V., Pechnikov V., Ivanets A., Buravlev I., Yarusova S., Zavjalov A., Ognev A., Balybina V., Lembikov A., Tananaev I., Shapkin N.* Hydrothermal Synthesis, Structure and Sorption Performance to Cesium and Strontium Ions of Nanostructured Magnetic Zeolite Composites // *Nucl. Eng. Technol*. 2022. V. 54. P. 1991–2003. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.12.010>

УДК 538.915;546.03

ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НАНООКСИДОВ АКТИНИДОВ ОТ ИХ ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА И МОРФОЛОГИИ

© 2023 г. А. П. Чернышев^{1, 2, *}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 02.07.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Нанотермодинамическим методом получены количественные зависимости ширины запрещенной зоны наночастиц, нановолокон (нанопроволок) и тонких пленок диоксидов актинидов AmO_2 , CmO_2 , NpO_2 , PaO_2 , PuO_2 , ThO_2 и UO_2 от их характерного размера. Размерный эффект становится существенным для наночастиц, нановолокон и тонких пленок ThO_2 , наночастиц и нановолокон NpO_2 , PuO_2 и CmO_2 уже при их характерном размере около 20 нм. Для наночастиц AmO_2 , PaO_2 и UO_2 размерный эффект становится существенным, если их диаметр составляет около 7–8 нм. Показано, что максимально достижимая ширина запрещенной зоны нанобъекта равна удвоенному значению ширины запрещенной зоны соответствующего макроскопического образца. Установлено, что ширина запрещенной зоны нанобъектов с одинаковым характерным размером уменьшается в последовательности: наночастицы → нановолокна (нанопроволоки) → тонкие пленки. Показано, что, используя смешанные оксиды актинидов и изменяя их стехиометрию, характерный размер и морфологию, можно регулировать ширину запрещенной зоны нанобъектов в широком диапазоне допустимых значений.

Ключевые слова: наночастицы, нанопроволоки, тонкие пленки, энергия когезии, наноксиды актинидов, морфология нанобъектов, ширина запрещенной зоны, нанотермодинамическая модель

DOI: 10.31857/S0002337X23120023, **EDN:** TLOZIQ

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды актинидов используются в качестве ядерного топлива для атомных электростанций и космических аппаратов. Они также являются широкозонными полупроводниками (ширина запрещенной зоны превышает 2 эВ) и поэтому используются в производстве полупроводниковых приборов и в фотокатализе [1]. Ширина запрещенной зоны является одной из основных характеристик полупроводников. Получая смешанные оксиды актинидов, можно изменять ее ширину [2]. Шириной запрещенной зоны можно также управлять, изменяя стехиометрию, морфологию и характерный размер наноксидов актинидов. Актиниды радиоактивны, поэтому получение и исследование их в виде нанобъектов требует особых мер предосторожности. Предварительное теоретическое исследование позволяет правильно спланировать эксперимент и сократить время воздействия ионизирующего излучения на выполняющий экспериментальные ра-

боты персонал или ограничиться результатами теоретических расчетов.

Для теоретического описания влияния характерного размера и морфологии на физические свойства нанобъектов в настоящее время используется ряд методов: приближение эффективной массы [3, 4], метод функционала плотности [1, 2] и нанотермодинамические методы [5, 6]. Нанотермодинамические методы в отличие от других позволяют рассматривать целые классы соединений и, как правило, не требуют использования суперкомпьютеров или длительных расчетов на обычных компьютерах.

Целью настоящей работы является исследование нанотермодинамическим методом зависимости ширины запрещенной зоны нанобъектов диоксидов актинидов от их характерного размера и морфологии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Нанообъекты обычно разделяют на три категории: т. н. двумерные 2D-нанообъекты, которые включают тонкие пленки, слоистые структуры, квантовые ямы и сверхрешетки; одномерные 1D-нанообъекты, такие как нанопровода (нановолокна); нульмерные 0D-нанообъекты, такие как кластеры, квантовые точки и коллоиды. В перечисленных выше нанообъектах носители заряда ограничены одним, двумя и тремя измерениями соответственно. Используя эту классификацию, в качестве параметра, описывающего морфологию нанообъектов, удобно ввести параметр d , принимающий значения от 0 до 2, и использовать его для расчетов физических свойств нанообъектов [6].

В методе эффективной массы ширина запрещенной зоны определяется соотношением [3, 4]

$$E_g = E_{gb} + E_{ex}, \quad (1)$$

где E_{gd} — ширина запрещенной зоны макроскопического образца, E_{ex} — минимальная энергия экситона в наночастице радиуса r :

$$E_{ex} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} + E_{pol}. \quad (2)$$

Здесь m_e^* и m_h^* — эффективная масса электронов и дырок соответственно, ϵ — (статическая) диэлектрическая проницаемость диоксида актинидов, E_{pol} — энергия поляризационного взаимодействия, остальные обозначения являются общепринятыми. Энергией поляризационного взаимодействия в данном случае можно пренебречь по сравнению с первыми двумя членами в правой части уравнения (2). В свою очередь, второй член значительно меньше первого, поскольку в диоксидах актинидов $\epsilon \approx 20$ [7]. Таким образом, преобладает вклад первого члена и должно выполняться соотношение $E_{ex} \propto r^{-2}$.

Ширина запрещенной зоны — это термодинамический параметр, который, как было показано в работе [8], является химическим потенциалом образования несвязанных электронно-дырочных пар и определяется термодинамическим соотношением

$$E_g(T) = \Delta H_g(T) - T\Delta S_g(T), \quad (3)$$

где T — абсолютная температура, ΔS_g и ΔH_g — энтропия и энтальпия образования несвязанной пары электрон—дырка. Этим обусловлена возможность исследования зависимости ширины запрещенной зоны нанооксидов актинидов от их характерного размера и морфологии нанотермодинамическим методом.

В работах [6, 9] была установлена зависимость ширины запрещенной зоны от энергии когезии E_c атомов (молекул) в нанообъектах:

$$\frac{E_g(D) - E_g(\infty)}{E_g(\infty)} = \frac{E_c(\infty) - E_c(D)}{E_c(\infty)}, \quad (4)$$

где D — характерный размер нанообъекта, знак бесконечности (∞) указывает на то, что данное физическое свойство принадлежит макроскопическому физическому телу; соответственно, $E_c(D)$ и $E_c(\infty)$ — это энергии когезии нанообъекта и макроскопического физического тела. Явный вид функции $E_c = E_c(D)$ зависит от используемого термодинамического подхода [5, 6]. Из (4) непосредственно следует соотношение

$$E_g(D) = E_g(\infty) \left(2 - \frac{E_c(D)}{E_c(\infty)} \right). \quad (5)$$

Если принять, что $E_c(D) = 0$, то из соотношения (5) получим максимально возможную для нанообъектов ширину запрещенной зоны, равную $2E_g(\infty)$.

Как было показано выше, из соотношений (1) и (2) следует, что у полупроводников, которые имеют большую диэлектрическую проницаемость, ширина запрещенной зоны должна быть прямо пропорциональна r^{-2} . Большинство нанотермодинамических подходов [5, 6] приводят к соотношению $E_g(r) \propto r^{-1}$. Однако экспериментальные данные показали [4], что $E_g(r) \propto r^{-n}$ и для многих систем n лежит в диапазоне от 1 до 2. Таким образом, зависимость $E_g = E_g(r)$ носит нелинейный по r^{-1} характер. Учитывая этот факт, для расчетов был выбран нанотермодинамический подход, предложенный в работах [6, 9]. В этих работах было показано, что зависимость энергии когезии от размера и морфологии нанообъектов подчиняется уравнению

$$E_c(D) = E_c(\infty) \times \left(1 - \frac{1}{D/D_0 - 1} \right) \exp \left[-\frac{2S_b(\infty)}{3R(D/D_0 - 1)} \right]. \quad (6)$$

Здесь $E_c(D)$ и $E_c(\infty)$ — энергии когезии нанокристалла и соответствующего объемного кристалла; D — характерный размер нанокристалла; $D_0 = (3 - d)h/6$, где $d = 0, 1$ и 2 для наночастиц, нанопроволок и тонких пленок соответственно; для структуры флюорита $h = \sqrt{3}a/4$ [9], где a — постоянная кристаллической решетки; $S_b(\infty)$ — энтропия перехода твердое вещество—пар; R — уни-

версальная газовая постоянная. Подстановка (6) в (5) дает уравнение

$$E_g(D) = E_g(\infty) \times \left(2 - \left(1 - \frac{1}{D/D_0 - 1} \right) \exp \left[-\frac{2S_b(\infty)}{3R(D/D_0 - 1)} \right] \right), \quad (7)$$

которое адекватно описывает влияние на ширину запрещенной зоны характерного размера и морфологии полупроводниковых нанобъектов [6, 9, 10] и использовано в следующем разделе для расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения $S_b(\infty)$ доступны в литературе не для всех веществ. В случае оксидов актинидов это связано с высокой температурой кипения, необходимостью поддержания стехиометрического состава кислорода при нагревании образцов, а также сложностью работы с радиоактивными веществами. Поэтому при отсутствии экспериментально определенного значения $S_b(\infty)$ в расчетах использовалось эмпирическое соотношение $S_b(\infty) = 13R$, которое является средним значением $S_b(\infty)$ для всех элементов Периодической системы Менделеева (70–150 Дж/(г-ат К)) [6, 9]. Литературные данные по параметрам макроскопических твердых тел, которые были использованы для расчетов, приведены в табл. 1.

Ширина запрещенной зоны нанобъектов с одинаковым характерным размером уменьшается в последовательности наночастицы–нанопроволоки–тонкие пленки (рис. 1). Непосредственно из уравнения (7) следует, что чем больше величина

на $E_g(\infty)$, тем больше влияние характерного размера (D) и морфологии (d) на ширину запрещенной зоны нанобъекта (рис. 1). Поэтому наименьшее изменение $E_g(D)$ с уменьшением D имеет место для тонких пленок AmO_2 и PaO_2 (рис. 1а, 1в), а наибольшее – для сферических наночастиц ThO_2 (рис. 1д). Макроскопические значения $E_g(\infty)$, взятые из литературы (табл. 1), имеют абсолютную погрешность измерения не менее 0.1 эВ. Таким образом, для диоксидов актинидов разумно предположить, что влияние характерного размера нанобъектов на $E_g(\infty)$, т. е. “размерный эффект”, становится существенным при абсолютном увеличении этого параметра на 0.1 эВ. Анализ полученных результатов (см. рис. 1) показывает, что если характерный размер нанобъектов составляет около 20 нм, то этому условию удовлетворяют наночастицы, нановолокна и тонкие пленки ThO_2 (рис. 1д), наночастицы и нановолокна NpO_2 , PuO_2 и CmO_2 (рис. 1б, 1г, 1д). Размерный эффект становится существенным для наночастиц AmO_2 и PaO_2 , если их диаметр составляет около 7–8 нм (рис. 1а, 1в).

Шириной запрещенной зоны можно управлять, получая смешанные оксиды переменного состава [1, 2]. Рассмотрим, например, твердые растворы $\text{ThO}_2\text{--UO}_2$ с общей формулой $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$. Для определения величины $E_g(\infty) = E_g(x, \infty)$ этого смешанного оксида можно воспользоваться уравнением Фокса [6, 9]

Таблица 1. Физические параметры, использованные для расчетов

AnO_2	$S_b(\infty)$, Дж/(моль К)	$E_g(\infty)$, эВ [12]	a , нм [11]	h , нм
AmO_2	13R	1.3	0.5375 [12]	0.2327
CmO_2	13R	2.69 [15]	0.53584 [13]	0.2320
NpO_2	13R	2.85 ± 0.1	0.54338	0.2353
PaO_2	13R	1.5	0.5446	0.2358
PuO_2	13R	2.80 ± 0.1	0.53951	0.2336
ThO_2	13R	5.4 [14]	0.55971	0.2424
UO_2	13.5R*	2.1	0.5470	0.2369

* Расчет выполнен по формуле $S_b(\infty) = H_b(\infty)/T_b(\infty)$, где $H_b(\infty) = 428.8$ кДж/моль – энтальпия испарения, $T_b(\infty) = 3815$ К – температура испарения [16].

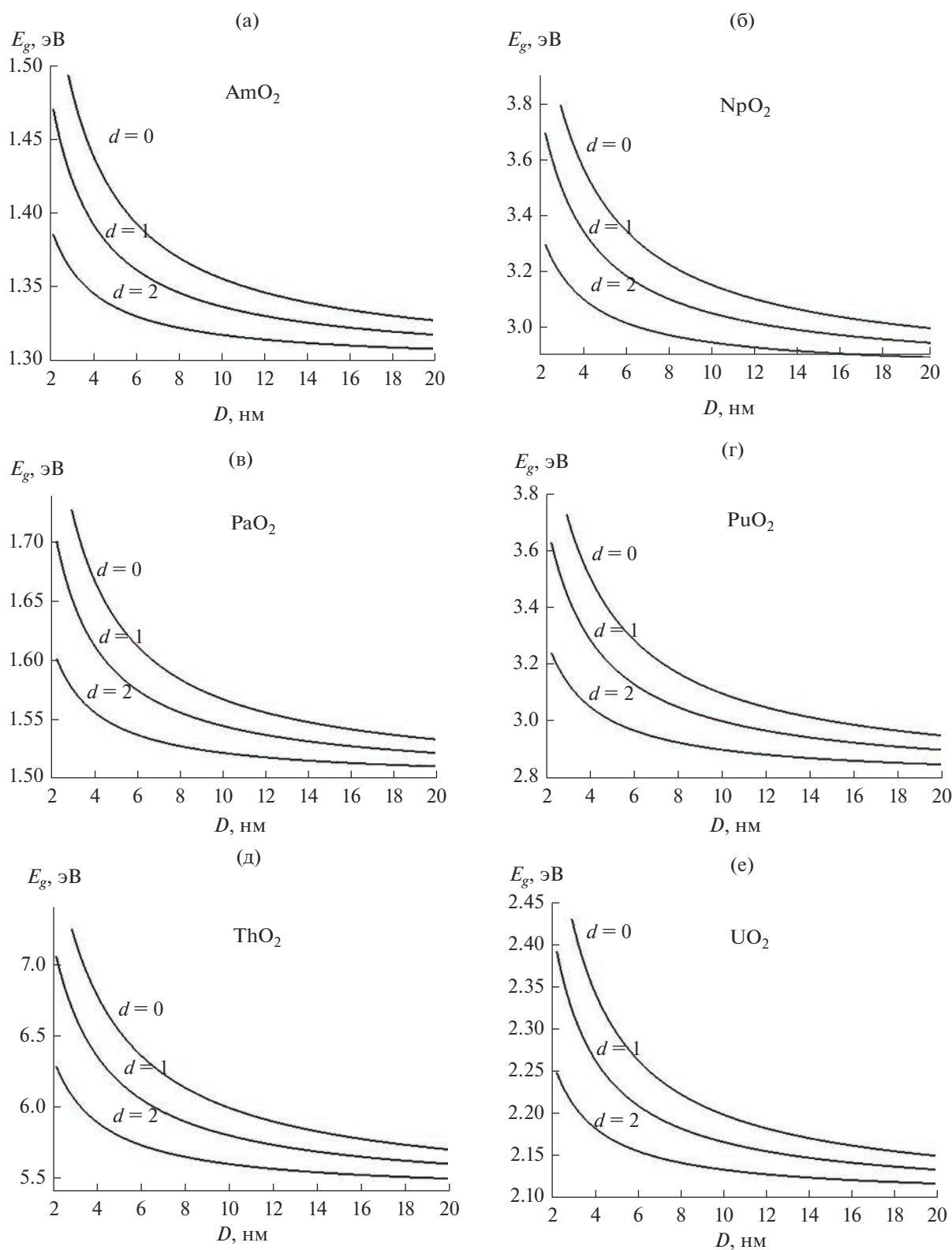


Рис. 1. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g от характерного размера нанобъекта D : наночастицы ($d = 0$); нановолокна (нанопроволоки) ($d = 1$); тонкие пленки ($d = 2$); а – AmO_2 , б – NpO_2 , в – PaO_2 , г – PuO_2 , д – ThO_2 , е – UO_2 , ж – CmO_2 .

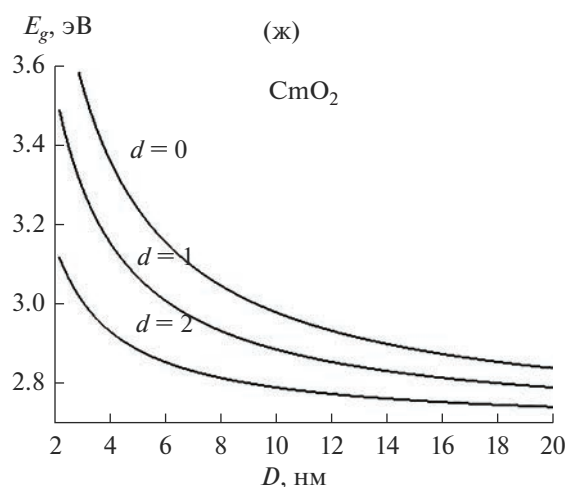


Рис. 1. Окончание

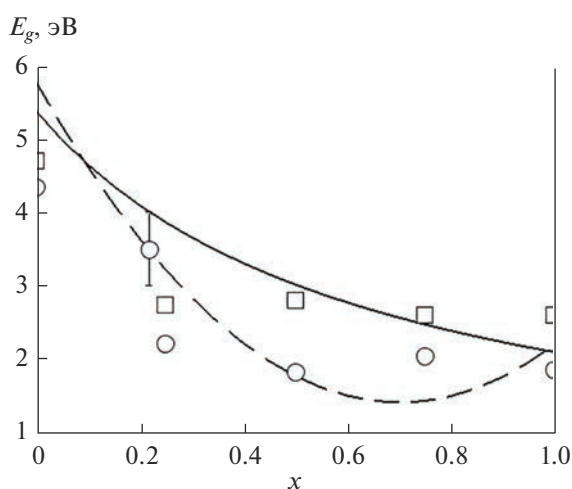


Рис. 2. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g от состава $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$: сплошная и пунктирная линии – расчет по уравнениям (8) и (9) соответственно; кружки и квадраты – результаты DFT-расчетов из работ [18] и [2] соответственно, кружок с указанием интервала погрешности – результат работы [17].

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны в $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ($x = 0-1.0$)

$E_g(\infty)$, эВ						Источник
0	0.22	0.25	0.50	0.75	1.00	
4.72	—	2.74	2.80	2.60	2.60	[2] DFT
5.4	3–4	—	—	—	2.1	[14, 17] эксп.
4.36	—	2.21	1.83	2.04	1.86	[18] DFT

$$\frac{1}{E_g(x, \infty)} = \frac{1-x}{E_g(0, \infty)} + \frac{x}{E_g(1, \infty)}, \quad (8)$$

где $E_g(x, \infty)$, $E_g(0, \infty)$ и $E_g(1, \infty)$ – энергии запрещенной зоны $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$, ThO_2 и UO_2 соответственно. Экспериментально показано [2], что ширина запрещенной зоны $\text{U}_{0.22}\text{Th}_{0.78}\text{O}_2$ ($E_g(0.22, \infty)$) лежит в интервале от 3 до 4 эВ (см. вертикальный отрезок на рис. 2). Уравнение (8) дает $E_g(0.22, \infty) = 4$ эВ (рис. 2), что совпадает с верхним пределом указанного интервала.

Альтернативный подход к описанию зависимости ширины запрещенной зоны от величины x заключается в использовании эмпирических формул [6, 9], аналогичных закону Вегарда, с добавлением нелинейного по x члена с постоянным коэффициентом (параметром изгиба) b :

$$E_g(x, \infty) = xE_g(1, \infty) + (1-x)E_g(0, \infty) - bx(1-x), \quad (9)$$

где b определяется путем подгонки уравнения под соответствующие экспериментальные данные. В работе [17] этот параметр был оценен как 8.9 ± 3.1 эВ путем подгонки уравнения (9) к трем экспериментальным точкам (см. табл. 2) при дополнительном предположении, что $E_g(0.22, \infty) = 3.5$ эВ. Было показано [9], что разница в значениях $E_g(x, \infty)$, рассчитанных по уравнениям (8) и (9), не превосходит экспериментальную погрешность, однако аппроксимация (8) дает лучшие результаты. Очевидно, что расчеты по теории функционала плотности (DFT), приведенные в табл. 2 и на рис. 2, дают заниженные значения ширины запрещенной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые количественно исследована зависимость ширины запрещенной зоны от характерного размера и морфологии наноструктурированных диоксидов актинидов. Показано, что ширина запрещенной зоны увеличивается при уменьшении характерного размера наноструктур. При одинаковом характерном размере ширина запрещенной зоны диоксидов актинидов зависит от их морфологии и растет в последовательности тонкие пленки → нановолокна (нанопроволоки) → наночастицы. Абсолютная величина уширения запрещенной зоны в нанодиапазоне характерных размеров также пропорциональна ширине запрещенной зоны соответствующего макроскопического образца ($E_g(\infty)$), поэтому по мере уменьшения характерного размера нанобъектов увеличение E_g на 0.1 эВ достигается в наночастицах ThO_2 , SmO_2 , NpO_2 и PuO_2 уже при их характерном размере около 20 нм. На примере смешанного оксида $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$

показано, что при фиксированном характерном размере и морфологии его нанобъектов можно менять в достаточно широком диапазоне значений ширину запрещенной зоны путем изменения стехиометрии этого оксида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

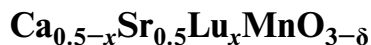
Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект 0237-2021-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leduc J., Frank M., Jürgensen L., Graf D., Raauf A., Mathur S. Chemistry of Actinide Centres in Heterogeneous Catalytic Transformations of Small Molecules // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 4719–4741. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04924>
2. Ghosh P.S., Arya A. Structural, Thermodynamic, Electronic and Elastic Properties of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ and $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ Mixed Oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 6406–6417. <https://doi.org/10.1039/d0cp00220h>
3. Старухин А.Н., Нельсон Д.К., Курдюков Д.А., Стовяня Е.Ю. Поляризованная люминесценция наноточек MoS_2 // ФТТ. 2021. № 12. С. 2192–2197. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51683.194>
4. Nanda K.K. On the Paradoxical Relation between the Melting Temperature and Forbidden Energy Gap of Nanoparticles // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 054502 (4). <https://doi.org/10.1063/1.3466920>
5. Guisbiers G. Advances in Thermodynamic Modelling of Nanoparticles // Adv. Phys. 2019. V. 4. № 1. P. 1668299 (21). <https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1668299>
6. Jiang Q., Wen Z. Thermodynamics of Materials. Beijing: Higher Education, 2011. 317 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-14718>
7. Neilson W.D., Pegg J.T., Steele H., Murphy S.T. The Defect Chemistry of Non-Stoichiometric PuO_{2+x} // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 4544–4554. <https://doi.org/10.1039/d0cp06497a>
8. Van Vechten J.A., Wautelet M. Variation of Semiconductor Band Gaps with Lattice Temperature and with Carrier Temperature when These are not Equal // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. № 10. P. 5543–5550. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5543>
9. Yang C.C., Mai Y.-W. Thermodynamics at the Nanoscale: A New Approach to the Investigation of Unique Physicochemical Properties of Nanomaterials // Mater. Sci. Eng. R. 2014. V. 79. P. 1–40. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.02.001>
10. Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Гончарова Е.А., Брунгардт М.В. Исследование параметров вакуумно-дугового осаждения и их влияния на структурные и оптические свойства наночастиц NiO // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 822–828.
11. Guéneau C., Chartier A., Fossati P., Van Brutzel L., Martin P. 7.03-Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides in Comprehensive Nuclear Materials. V. 7. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 111–154. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11786-2>
12. Wen X.-D., Martin R.L., Roy L.E., Scuseria G.E., Rudin S.P., Batista E.R., McCleskey T.M., Scott B.L., Bauer E., Joyce J.J., Durakiewicz T. Effect of Spin-Orbit Coupling on the Actinide Dioxides AnO_2 ($\text{An}=\text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{and Am}$): a Screened Hybrid Density Functional Study // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 154707 (8). <https://doi.org/10.1063/1.4757615>
13. Noé M., Fuger J. Self-Radiation Effects on the Lattice Parameter of $^{244}\text{CmO}_2$ // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. V. 7. № 5. P. 421–430.
14. Mock A., Dugan C., Knight S., Korlacki R., Mann J.M., Kimani M.M., Petrosky J.C., Dowben P.A., Schubert M. Band-to-Band Transitions and Critical Points in the Near-Infrared to Vacuum Ultraviolet Dielectric Functions of Single Crystal Urania and Thoria // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. P. 211901 (6).
15. Pegg J.T., Aparicio-Anglès X., Storr M., de Leeuw N.H. DFT-U Study of the Structures and Properties of the Actinide Dioxides // J. Nucl. Mater. 2017. V. 492. P. 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.025>
16. Fink J.K. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide // J. Nucl. Mater. 2000. V. 279. P. 1–18. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00273-1)
17. Turner D.B., Kelly T.D., Peterson G.R., Reding J.D., Hengehold R.L., Mann J.M., Kolis J.W., Zhang X., Dowben P.A., Petrosky J.C. Electronic Structure of Hydrothermally Synthesized Single Crystal $\text{U}_{0.22}\text{Th}_{0.78}\text{O}_2$ // Phys. Status Solidi B. 2016. V. 253. P. 1970–1976. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600277>
18. Liu B., Aidhy D.S., Zhang Y., Weber W.J. Theoretical Investigation of Thermodynamic Stability and Mobility of the Oxygen Vacancy in $\text{ThO}_2\text{--UO}_2$ Solid Solutions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 25461 (7). <https://doi.org/10.1039/c4cp03660c>

УДК 546.(711+669+41+42):544.03:538.93:548.4

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ



© 2023 г. Е. И. Константинова¹, В. А. Литвинов¹,
М. А. Рыжков^{1,2}, А. Д. Коряков¹, И. А. Леонидов¹, *

¹Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

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

*e-mail: i.a.leonidov@urfu.ru

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

На основе результатов измерений удельной электропроводности (σ), коэффициента Зеебека (S), термического расширения, теплоемкости и температуропроводности на воздухе в температурном диапазоне 300–1200 К определены теплопроводность (κ), фактор мощности ($S^2\sigma$) и термоэлектрическая добротность ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, где $x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 . Установлено, что наибольшие $S^2\sigma$ и ZT имеет состав $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$, благодаря высоким значениям S и низкой κ .

Ключевые слова: перовскитоподобные манганиты, электропроводность, коэффициент Зеебека, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0002337X23120059, **EDN:** VCIYSS

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сложным оксидам на основе манганитов кальция и стронция с перовскитоподобной структурой $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; Ln — лантаноид) вызван возможностью их использования в качестве катодов твердооксидных топливных элементов [1–4] и щелочных батарей [5, 6]. При небольшом содержании ионов Ln^{3+} такие соединения с n -типом электропроводности (σ) и высокими значениями коэффициента Зеебека (S) рассматриваются как материалы для термоэлектрических генераторов (ТЭГ) [7–10].

Эффективность ТЭГ характеризуется безразмерной добротностью $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где T и κ — абсолютная температура и теплопроводность соответственно. Поэтому материалы для эффективной ТЭГ должны иметь большие значения S , σ и небольшую теплопроводность. Реализация всех этих условий одновременно затруднительна, т. к. электропроводность и теплопроводность обычно увеличиваются с ростом концентрацией носителей заряда (n), тогда как коэффициент Зеебека уменьшается [11]. Поэтому для достижения оптимального соотношения значений S , σ и κ ведется подбор катионного состава в A -подрешетке $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Цель настоящей работы — изучение термоэлектрических характеристик электронных проводников $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ в диапазоне температур 300–1200 К. При выборе катионов учитывалось, что замещение кальция в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ тяжелыми атомами стронция и лютеция способствует понижению теплопроводности манганитов на его основе [12]. В качестве базового состава для допирования лютецием был выбран $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ с максимальным содержанием стронция в манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при их синтезе на воздухе [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20) использовали карбонаты кальция, стронция и оксиды Mn_2O_3 и Lu_2O_3 . Необходимые количества реагентов при небольшом нагревании растворяли в азотной кислоте. В полученный раствор добавляли лимонную кислоту (ЛК), количество которой соответствовало содержанию ионов NO_3^- в нитратах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$, и этиленгликоль (ЭГ) до образования однородного вязкого геля. Соотношение ЛК и ЭГ составляло 1 : 1. Медленный нагрев геля приводил к его высыханию с последую-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и энергия активации электропроводности манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

x	Пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$E_{\sigma}, \text{мэВ}$
0.05	<i>Pbnm</i>	5.345	5.331	7.550	215.20	27
0.10	<i>Pbnm</i>	5.348	5.336	7.564	215.90	32
0.15	<i>Pbnm</i>	5.350	5.342	7.578	216.58	44
0.20	<i>I4/mcm</i>	5.340	—	7.626	217.43	52

щим воспламенением и горением. После измельчения продуктов горения их обжигали на воздухе при температуре 1223 К в течение 5 ч.

Рентгенофазовый анализ продуктов обжига проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с CuK_{α} -излучением. Рентгенограммы снимали в диапазоне углов 2θ от 20° до 100° с шагом 0.02° . Параметры решетки определяли на основе данных рентгеновской дифракции с использованием пакета PowderCell 2.4 [14].

Керамические образцы получали путем прессования однофазных порошков $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ под одноосной нагрузкой 200 МПа в таблетки толщиной 3–4 и диаметром 25 мм, которые спекали на воздухе при 1693 К в течение 30 ч. Плотность спеченных образцов составляла 89–92% от рентгеновской плотности. Для измерений электрофизических характеристик использовали прямоугольные бруски $2 \times 2 \times 13$ мм, вырезанные из керамических таблеток.

Образец для измерения коэффициента Зеебека располагали вдоль естественного градиента температуры в печи. К торцам образца на пластины из Pt-фольги крепили две термопары *S*-типа; Pt-выводы термопар служили также датчиками термо-ЭДС. Результаты измерений были скорректированы с учетом термо-ЭДС платины [15]. Второй образец для измерения электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе помещали в поперечном направлении рядом с серединой образца для измерения термо-ЭДС. Электрические параметры измеряли с помощью вольтметра Solartron 7081.

Коэффициент температуропроводности α измеряли на воздухе методом лазерной вспышки с использованием Netzsch LFA 457 MicroFlash. Скорость нагрева между изотермическими участками составляла 6 К/мин. На каждом изотермическом участке использовали по 3 вспышки лазера. Средние значения α использовали для дальнейших расчетов общей теплопроводности κ . Теплоемкость (c_p) измеряли на воздухе в диапазоне температур 300–1200 К с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 C Jupiter. Эталонном служил синтетический сапфир. Скорость нагрева составляла 20 К/мин. Общую теплопроводность κ рассчиты-

вали по уравнению $\kappa = c_p \alpha D_A$, где D_A — плотность, измеренная методом Архимеда при комнатной температуре. Для расчета плотности образцов при других температурах использовали данные о тепловом расширении.

Термическое расширение исследовали с помощью дилатометра Linseis L75 на воздухе в интервале от 300 до 1240 К при скорости нагрева 5 К/мин. Изменение массы образцов при варьировании температуры определяли с помощью термоанализатора Setaram TG-92 на воздухе. После выдержки при 1223 К в течение 10 ч образцы охлаждали со скоростью 1 К/мин. Для анализа использовали набор данных, собранных при охлаждении образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При комнатной температуре манганиты $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ имеют ромбическую структуру (пр. гр. *Pbnm*), как у $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [13] (рис. 1, табл. 1). При увеличении содержания лютетия до $x = 0.2$ формируется тетрагональная структура (пр. гр. *I4/mcm*). Монотонное увеличение объема (V) элементарной ячейки манганитов с ростом содержания лютетия в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ связано с образованием ионов Mn^{3+} ($r = 0.645 \text{\AA}$), радиус которых больше, чем у ионов Mn^{4+} ($r = 0.53 \text{\AA}$ [16]). Резкое увеличение параметра c и уменьшение параметра a в $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.2}\text{MnO}_3$ по сравнению с $\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ вызвано кооперативным эффектом Яна–Теллера (ЯТ), в результате которого происходит растяжение октаэдров MnO_6 вдоль оси c и их сжатие в плоскости ab .

Температурные зависимости коэффициента Зеебека для $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ показаны на рис. 2. Отрицательный знак S подтверждает *n*-тип носителей заряда в этих соединениях. Увеличение содержания лютетия, а значит, и количества носителей заряда (Mn^{3+}) приводит к увеличению значений S , что согласуется с выражением для коэффициента Зеебека в случае прыжкового механизма проводимости [17]:

$$S = - \frac{k_B}{|e|} \left(\ln \frac{N_{av}}{n} \right), \quad (1)$$

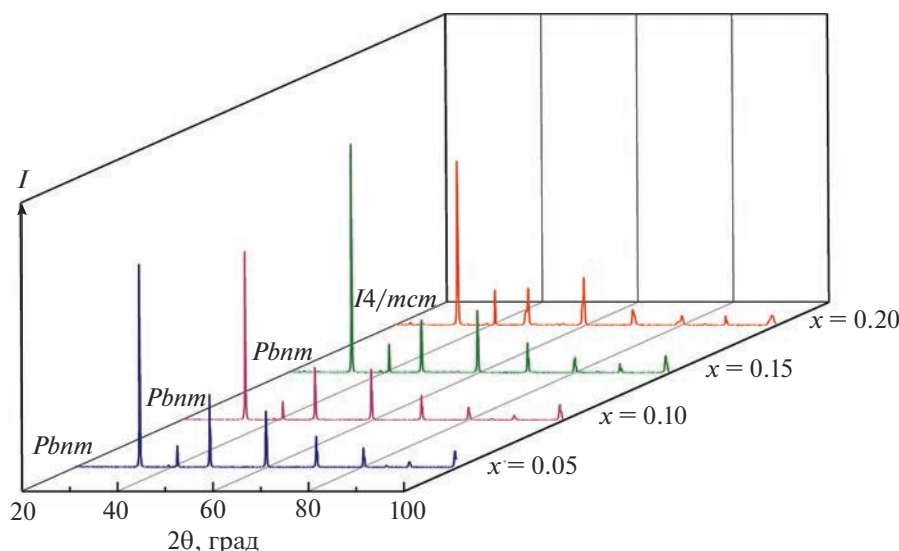


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 .

где e — заряд электрона, k_B — константа Больцмана, N_{av} — число ионов Mn^{4+} , доступных для носителей заряда в одной формульной единице (ф. е.), n — число носителей заряда в 1 ф. е. В широком диапазоне температур абсолютные значения $|S|$ увеличиваются с ростом T , например, вследствие уменьшения n и увеличения N_{av} , как следует из уравнения (1). В свою очередь такое изменение n и N_{av} с температурой объясняется хорошо известным процессом диспропорционирования Mn^{3+} в манганитах [18–21]



Увеличение S выше 1000 К связано с дополнительным образованием ионов Mn^{3+} в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при выделении кислорода в газовую фазу (рис. 3)

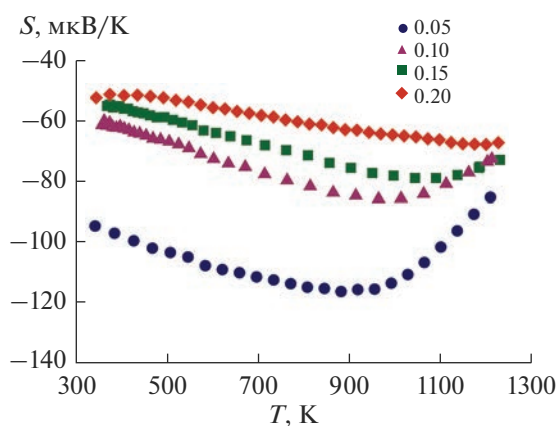
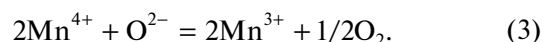


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.



Сложные на вид температурные зависимости электропроводности для $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (рис. 4) могут быть описаны адиабатической моделью Мотта для прыжков поляронов малого радиуса [22]

$$\sigma = \frac{\sigma^0}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где E_σ — энергия активации электропроводности, $\sigma^0 = e^2 r^2 v_0 N_{av} n N / k_B$ (r — длина прыжка, v_0 — частота попыток перескока, N — концентрация ф. е. в 1 см^3). Значения E_σ , рассчитанные из зависимостей $\lg(\sigma T)$ от T^{-1} (рис. 5) в интервале 310–950 К, приведены в табл. 1. Ход зависимостей $\sigma(T)$ в

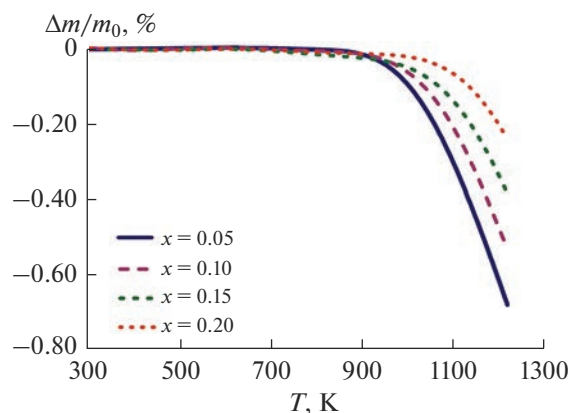


Рис. 3. Температурные зависимости относительной массы $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

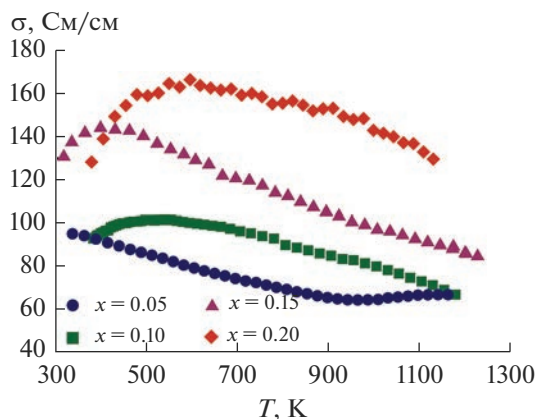


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

этом интервале температур определяется разнонаправленным изменением в зависимости от T двух множителей в уравнении (4). Так как у образцов с $x = 0.10, 0.15$ и 0.20 значения E_σ больше, чем в случае $x = 0.05$, рост σ при повышении T в области низких температурах связан с увеличением экспоненциального множителя. Понижение σ при высоких температурах обусловлено уменьшением множителя σ^0/T , в т. ч. за счет уменьшения значений n при диспропорционировании Mn^{3+} . Увеличение σ в образце с $x = 0.05$ выше 950 К связано с увеличением концентрации носителей заряда вследствие образования ионов Mn^{3+} при удалении кислорода по реакции (3).

Сравнение значений σ в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ и в близких по составу $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ с одинаковым содержанием лантаноида и, соответственно, с близкими концентрациями носителей заряда, показывает, что более высокая электропроводность реализуется для составов с меньшими значениями E_σ . Так, например, при 400 К в $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_3$, где $E_\sigma = 27$ мэВ, $\sigma \approx 92$ См/см, тогда как в $\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_{0.05}\text{MnO}_3$, где $E_\sigma = 41$ мэВ, $\sigma \approx 45$ См/см [23].

На рис. 6 показано изменение относительного удлинения $\Delta L/L_0$ (L_0 — длина при 300 К, $\Delta L = L_T - L_0$) при нагреве манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. До температуры начала выделения кислорода из образцов в газовую фазу значения $\Delta L/L_0$ близки для всех составов. Наклон зависимостей $\Delta L/L_0$ от T изменяется во всем диапазоне температур, что хорошо видно на зависимостях коэффициента термического расширения (КТР) ($\alpha_L = \Delta L/L_0 \Delta T$) от T (рис. 6, вставка). Заметный рост α_L в диапазоне от 400 до 600 К можно объяснить уменьшением ЯТ-искажений октаэдров MnO_6 , в результате которых происходит сжатие октаэдров вдоль длин-

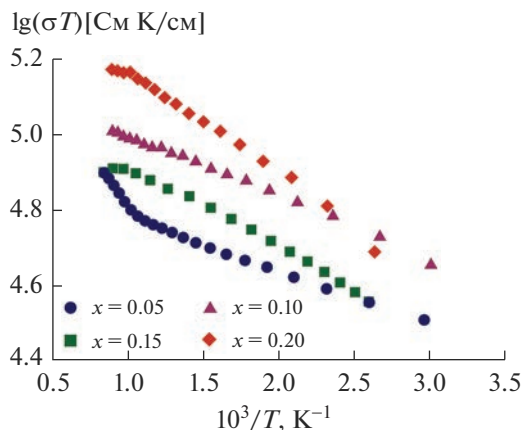


Рис. 5. Зависимости $\lg(\sigma T)$ от обратной температуры на воздухе.

ной оси и их расширение в экваториальной плоскости, как это ранее наблюдалось в манганитах $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-\delta}$ [24, 25]. Следует отметить, что температуры перегибов кривых $\alpha_L(T)$ в диапазоне 500–600 К почти совпадают с температурами максимумов ($T_{\max}$) на зависимостях $\sigma(T)$ (рис. 4). Заметное увеличение $\Delta L/L_0$ и α_L выше 1000 К связано с образованием ионов Mn^{3+} по реакции (3), радиус которых больше, чем у ионов Mn^{4+} .

На рис. 7 показаны зависимости теплоемкости (c_p) манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ от температуры. Увеличение содержания тяжелых атомов лютеция понижает величину c_p . Потеря кислорода образцами выше 1000 К (рис. 3) приводит к увеличению значений c_p . Так как удаление кислорода из образцов требует затрат энергии, наибольшее изменение c_p при высоких T относительно значений c_p при низких T происходит в образце с $x = 0.05$, у которого изменение $\Delta m/m_0$ также максимальное в серии $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Зависимости фактора мощности ($S^2\sigma$) от T , рассчитанные на основе значений σ и S , показаны на рис. 8. Наибольшие значения $S^2\sigma$ достигаются при $x = 0.05$ благодаря более высоким значениям S^2 , по сравнению с другими образцами (рис. 2). До температуры начала удаления кислорода из образцов значения $S^2\sigma$ увеличиваются в основном за счет увеличения множителя S^2 . Уменьшение $S^2\sigma$ при высоких T связано с понижением абсолютных значений S в результате увеличения концентрации ионов Mn^{3+} , образующихся по реакции (3).

Температурные зависимости общей (κ) и электронной (κ_{el}) теплопроводности, рассчитанной по закону Видеманна–Франца ($\kappa_{el} = L_0 T \sigma$, где $L_0 = 2.45 \times 10^{-8}$ Вт Ом/К² — число Лоренца), по-

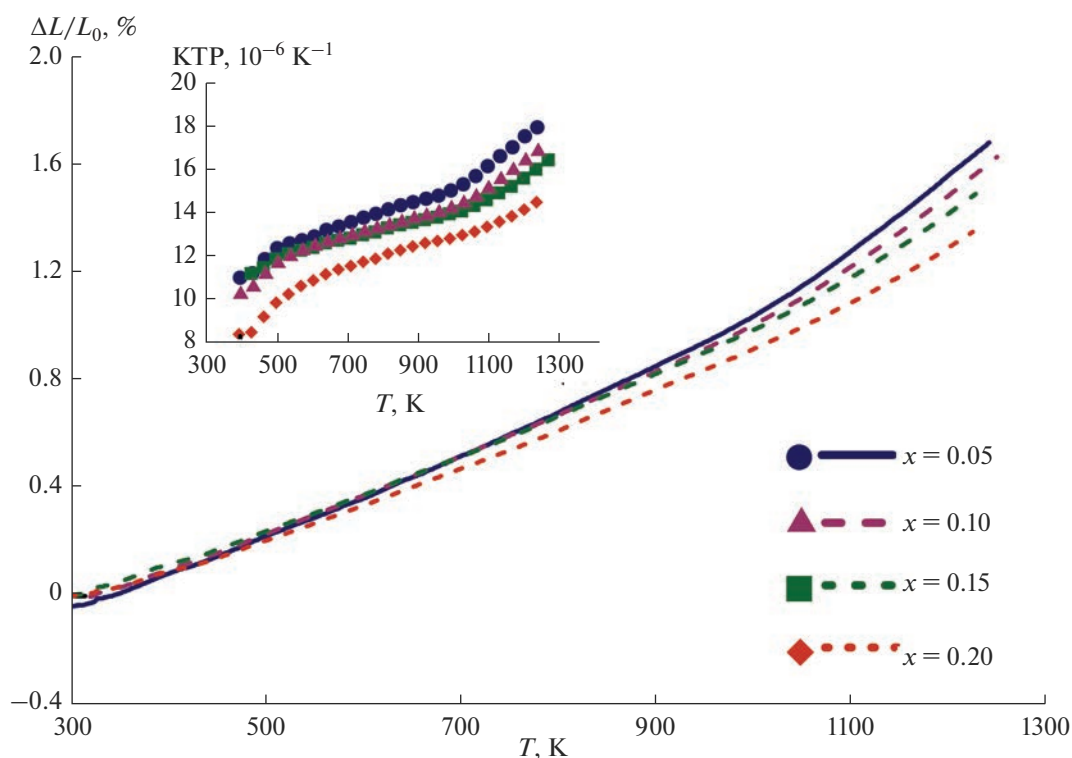


Рис. 6. Температурные зависимости относительного удлинения и коэффициента термического расширения (вставка) $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

казаны на рис. 9. При небольших значениях κ_{el} основной вклад в κ дает решеточная теплоемкость, величина которой в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ существенно ниже, чем в манганите $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [12, 26]. При низких температурах на изменения κ с x влияет вклад κ_{el} . Выше 1000 К значения κ изменяются в соответствии с зависимостями теплоемкости $c_p(T)$ от содержания лутеция (рис. 7).

Зависимости безразмерной термоэлектрической добротности ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$) от температуры приведены на рис. 10. До температуры начала удаления кислорода из образцов значения ZT увеличиваются с ростом T . В этом интервале температур в образцах $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ величина ZT больше, чем в манганите $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [27]. При $T < 1000$ К наибольшие значения ZT имеет образец с

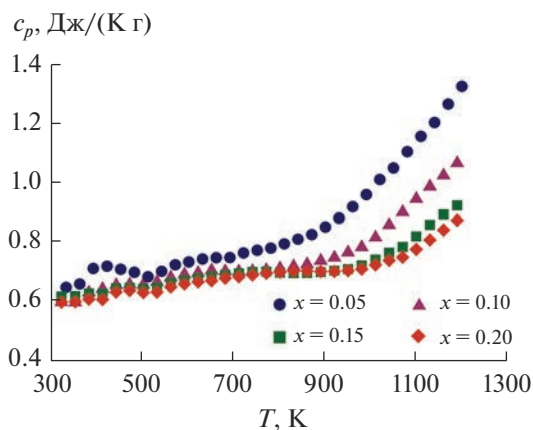


Рис. 7. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

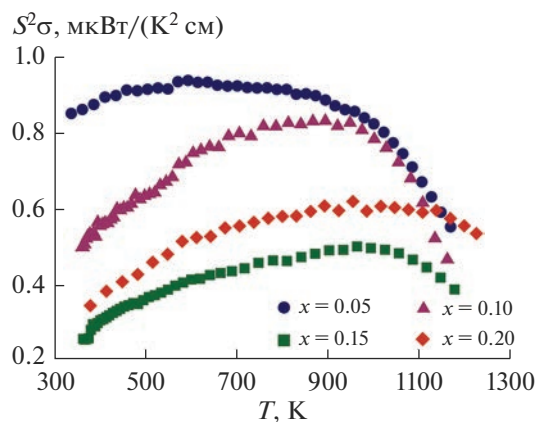


Рис. 8. Температурные зависимости фактора мощности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

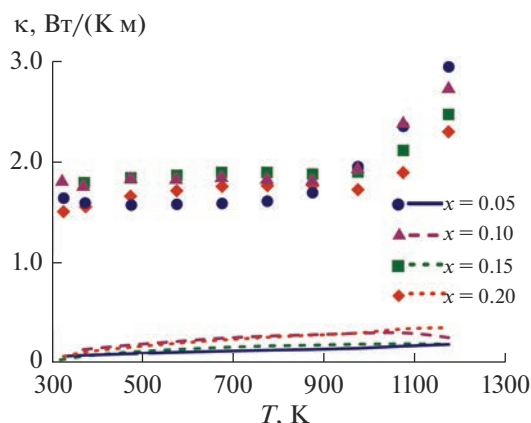


Рис. 9. Температурные зависимости общей (символы) и электронной (линии) теплопроводности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

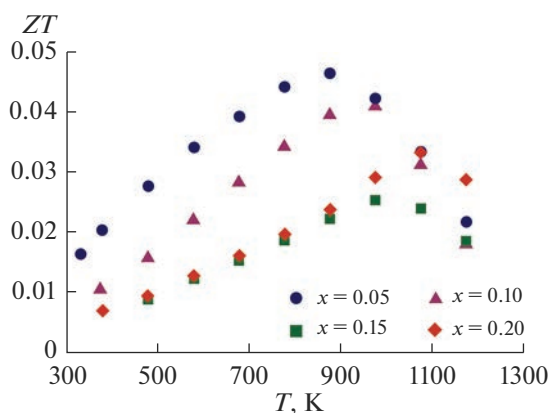


Рис. 10. Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

$x = 0.05$ с высокими абсолютными значениями коэффициента Зеебека и наименьшей теплопроводностью в серии $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термоэлектрические свойства манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) зависят от сочетания содержания лутеция и кислородной нестехиометрии, возникающей при высоких температурах. Увеличение x сдвигает начало удаления кислорода из манганитов в область высоких температур. Поглощение тепла образцами при выделении кислорода приводит к увеличению теплоемкости.

Увеличение КТР и электропроводности в диапазоне температур от 400 до 600 К объясняется уменьшением ян–теллеровских искажений октаэдров MnO_6 . Электропроводность n -типа описы-

вается адиабатической моделью прыжков поляронов малого радиуса.

Наилучшие значения фактора мощности ($S^2\sigma$) вплоть до 1000 К обнаружены у манганита $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$. Вместе с низкой теплопроводностью образец этого состава имеет наибольшую термоэлектрическую добротность в серии $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00343).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ni C., Irvine J.T.S. Calcium Manganite as Oxygen Electrode Materials for Reversible Solid Oxide Fuel Cell // *Faraday Discuss.* 2015. V. 182. P. 289–305. <https://doi.org/10.1039/C5FD00026B>
2. Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Keenan P.J., Hancock C.A., Kemp T.F., Hanna J.V., Slater P.R. Investigation into the Effect of Si Doping on the Performance of $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ SOFC Cathode Materials // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 5421–5429. <https://doi.org/10.1039/C3DT32561J>
3. da Silva F.S., de Souza T.M. Novel Materials for Solid Oxide Fuel Cell Technologies: A Literature Review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 26020–26036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>
4. Sun C., Hui R., Roller J. Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: a Review // *J. Solid State Electrochem.* 2010. V. 14. P. 1125–1144. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0932-0>
5. Esaka T., Morimoto H., Iwahara H. Nonstoichiometry in Perovskite-Type Oxide $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ and Its Properties in Alkaline Solution // *J. Appl. Electrochem.* 1992. V. 22. P. 821–824. <https://doi.org/10.1007/BF01023724>
6. Lucas C., Eiroa I., Nunes M.R., Russo P.A., Ribeiro Carrott M.M.L., da Silva Pereira M.I., Melo Jorge M.E. Preparation and Characterization of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ Perovskite Electrodes // *J. Solid State Electrochem.* 2009. V. 13. P. 943–950. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0630-3>
7. Wang Y., Sui Y., Wang X., Su W. Effects of Substituting La^{3+} , Y^{3+} and Ce^{4+} for Ca^{2+} on the High Temperature Transport and Thermoelectric Properties of CaMnO_3 // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 055010. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055010>
8. Bhaskar A., Liu C.-J., Yuan J.J. Thermoelectric and Magnetic Properties of $\text{Ca}_{0.98}\text{RE}_{0.02}\text{MnO}_{3-\delta}$ (RE = Sm, Gd, and Dy) // *J. Electron. Mater.* 2012. V. 41. P. 2338–2344. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2159-6>
9. Löhnert R., Töpfer J. Enhancing the Thermoelectric Properties of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ Via Optimal Substituent Selection // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 315. P. 123437. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123437>
10. Madre M.A., Amaveda H., Dura O.J., Pelloquin D., Mora M., Torres M.A., Marinell S., Sotelo A. Effect of Y, La,

- and Yb Simultaneous Doping on the Thermal Conductivity and Thermoelectric Performances of CaMnO_3 Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 954. P. 170201. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170201>
11. *Ohtaki M.* Recent Aspects of Oxide Thermoelectric Materials for Power Generation from Mid-to-High Temperature Heat Source // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2011. V. 119. P. 770–775. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.770>
 12. *Okuda T., Fujii Y.* Cosubstitution Effect on the Magnetic, Transport, and Thermoelectric Properties of the Electron-Doped Perovskite Manganite CaMnO_3 // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 103702. <https://doi.org/10.1063/1.3505756>
 13. *Chimaisssem O., Dabrowski B., Kolesnik S., Mais J., Brown D.E., Kruk R., Prior P., Pyles B., Jorgensen J.D.* Relationship between Structural Parameters and the Néel Temperature in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq 0.2$) // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 134412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.134412>
 14. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows – Version 2.4 – Structure Visualisation/Manipulation, Powder Pattern Calculation and Profile Fitting, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 2000.
 15. *Cusack N., Kendall P.* The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature // *Proc. Phys. Soc.* 1958. V. 72. P. 898–901. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429>
 16. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
 17. *Bosman I.G., Daal H.J.* Small-Polaron Versus Band Conduction in Some Transition-Metal Oxides // *Adv. Phys.* 1970. V. 19. P. 1–117. <https://doi.org/10.1080/00018737000101071>
 18. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирева В.Б., Воронников В.А., Балакирев В.Ф.* Влияние концентрации бария на структурные свойства и электропроводность твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.25$) // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 412–418. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040047>
 19. *Hundley M.F., Neumeier J.J.* Thermoelectric Power of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Inadequacy of the Nominal $\text{Mn}^{3+/4+}$ Valence Approach // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. 11511–11515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.11511>
 20. *Moskvin A.S.* Disproportionation and Electronic Phase Separation in Parent Manganite LaMnO_3 // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 55. P. 115102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115102>
 21. *Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Марков А.А., Кожевников В.Л.* Коэффициент Зеебека в парамагнитных манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 594–600. <https://doi.org/10.1134/S00020168517060097>
 22. *Austin I.G., Mott N.F.* Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials // *Adv. Phys.* 2001. V. 50. P. 757–812. <https://doi.org/10.1080/00018736900101267>
 23. *Konstantinova E.I., Ryzhkov M.A., Leonidova O.N., Litvinov V.A., Leonidov I.A.* Influence of Holmium Doping and Oxygen Nonstoichiometry on the Transport Properties of Perovskite-Type $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Electrochem.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05386-0>
 24. *Konstantinova E.I., Leonidov I.A., Markov A.A., Samigullina R.F., Chukin A.V., Leonidov I.I.* The Impact of Morphotropy and Polymorphism on Electric Properties of Manganites: the Case of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. P. 16497–16505. <https://doi.org/10.1039/d0ta03731a>
 25. *Konstantinova E.I., Leonidova O.N., Chukin A.V., Leonidov I.A.* Thermal Expansion and Phase Transitions in $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ Perovskites // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. P. 128803. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128803>
 26. *Thiel P., Populoh S., Yoon S., Saucke G., Rubenis K., Weidenkaff A.* Charge-Carrier Hopping in Highly Conductive $\text{CaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ Thermoelectrics // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 21860–21867. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05882>
 27. *Thiel P., Eilertsen J., Populoh S., Saucke G., Döbeli M., Shkabko A., Sagarna L., Karvonen L., Weidenkaff A.* Influence of Tungsten Substitution and Oxygen Deficiency on the Thermoelectric Properties of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 243707. <https://doi.org/10.1063/1.4854475>

УДК 543.423.1+54.058

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ СУРЬМЫ

© 2023 г. А. Р. Цыганкова^{1, 2, *}, Т. Я. Гусельникова^{1, 2}, Н. И. Петрова¹, Ф. В. Яцунов³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

³ООО “СХИМТ”, ул. Химзаводская, 11/26, Бердск, 633004 Россия

*e-mail: alphiya@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Для оперативного аналитического контроля технологии получения чистой сурьмы разработана методика многоэлементной атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП). Выбраны аналитические линии определяемых элементов с наименьшими спектральными влияниями. Изучено влияние концентрации матричного компонента (от 5 до 40 г/л) на аналитические сигналы элементов-примесей. Изменения условий возбуждения в плазме при разном содержании сурьмы в растворе и разной мощности ИСП оценивали с помощью комплексного показателя жесткости. Показатель жесткости рассчитывали по отношению интенсивностей линий магния—ионной к атомной. Установили, что 40 г/л сурьмы в анализируемом растворе снижает показатель жесткости до 5%. Правильность разработанной методики подтверждена экспериментом “введено—найдено” и сравнением с результатами, полученными независимым методом. Предложенная методика анализа сурьмы позволяет определять 56 элементов-примесей с пределами обнаружения $n \times 10^{-7}$ — $n \times 10^{-4}$ мас. %.

Ключевые слова: сурьма, атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно-связанная плазма, атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, пределы обнаружения примесей

DOI: 10.31857/S0002337X23120096, **EDN:** EUEXRU

ВВЕДЕНИЕ

Сурьма высокой чистоты используется в качестве донорной добавки для легирования германия и кремния [1, 2]. Полупроводниковые материалы на основе сурьмы (AlSb, GaSb и InSb) применяются в производстве ИК-детекторов, диодов и датчиков Холла [3, 4]. Селенид (Sb_2Se_3) и другие интерметаллические соединения сурьмы используются в фотодетекторах, батареях, устройствах памяти и т.д. [5, 6]. Как собственный полупроводник, характеризующийся превосходными электрическими свойствами, теллурид сурьмы (Sb_2Te_3) широко применяется в качестве низкотемпературного термоэлектрического материала [7]. На свойства и качество функциональных материалов на основе сурьмы влияют примесные элементы и уровень их концентраций.

На предприятии ООО “СибХимТехнологии” была разработана и внедрена опытно-промышленная переработка сурьмы Су1 [8]. В производстве используют комбинированные спосо-

бы очистки, включающие химические и физические методы. В качестве химических методов очистки используют окислительное рафинирование и флюсовые обработки, электрохимическое рафинирование. Из физических методов очистки используют многократную вакуумную дистилляцию и направленную кристаллизацию расплава “во вращающемся контейнере”. Комбинация перечисленных методов очистки позволяет получить сурьму марки Су-000, а по отдельным примесям материал удовлетворяет требованиям марки Су-0000П. Отличительной особенностью внедренной технологии является использование контейнера диаметром 80 мм, что позволяет получать поликристаллические слитки массой до 10 кг. В литературе отсутствуют данные о практическом применении контейнеров подобного размера, обычно размер контейнеров не превышает 50 мм [9–11].

Для применения сурьмы в полупроводниковой и электронной технике содержание технологически важных примесей Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Se, Si, Sn, Te, Zn не

должно превышать 10^{-5} – 10^{-3} мас. % [8]. Список контролируемых примесей и уровень их содержания определяют выбор инструментального метода анализа. Контроль степени чистоты сурьмы целесообразно проводить с помощью многоэлементных методик анализа, обеспечивающих низкие пределы обнаружения (ПО) элементов-примесей.

Известна методика анализа сурьмы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока [12]. Методика позволяет определять 14 элементов-примесей (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn и Zn) с ПО от 10^{-6} до 10^{-1} мас. % Для учета влияния матричного компонента на аналитические сигналы элементов-примесей использовали адекватные образцы сравнения, содержащие сурьму высокой чистоты. В работе [13] описан масс-спектральный (МС) метод с тлеющим разрядом для полуколичественного определения 11 примесей: Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Pd, Ta, Tl и W. Для расчета концентраций авторы использовали коэффициенты относительной чувствительности, оцененные после анализа двух стандартных образцов. Концентрации, определенные МС-методом, близки к результатам, полученным другими методами: атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопией (ЭТААС). Однако для большинства элементов (кроме Cd, Hg) зафиксированы значимые расхождения в результатах, полученных разными методами, в некоторых случаях значения отличаются в два раза.

По действующему ГОСТу [14] в сурьме определяют 10 примесей с ПО 5×10^{-7} – 5×10^{-4} мас. % после отделения основы отгонкой в виде бромидов. В [15] описаны две методики для определения примесей в сурьме высокой чистоты. 29 примесей определяют после экстракции β, β' -дихлордиэтиловым эфиром; дополнительно 9 примесей определяют после отгонки основы в виде легколетучего хлорида (SbCl_3), образующегося при взаимодействии сурьмы с газообразным хлором. ПО элементов-примесей находятся в диапазоне от 5×10^{-8} до 3×10^{-6} мас. %.

Отделение сурьмы *in situ* для определения Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn и Ni в высокочистом металле и его оксиде методом ЭТААС описано в работе [16]. Навески образцов растворяли в смеси соляной и азотной кислот в системе микроволнового разложения. Полученные растворы стабилизировали винной кислотой (5%). Сурьму удаляли из растворов с концентрацией до 25 г/л на стадии предварительной атомизации. ПО элементов находятся в интервале от 1×10^{-6} до 1.3×10^{-4} мас. %. Для ЭТААС-определения Bi, Cd, Co, Cu, и Pb использовали отделение сурьмы на ионообменной колонке, заполненной Dowex 50WX 8 и Chelex-100.

Достигнуты ПО элементов в диапазоне от 0.2 до 4.5 мкг/л [17]. Для определения примесей методом ИСП МС сурьму удаляли в виде бромида упариванием до влажных солей после растворения навески пробы в смеси серной и соляной кислот при нагревании до 200°C. Остаток переводили в раствор азотной кислотой и разбавляли водой. В полученном растворе методом ИСП МС определяли Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni и Pb с ПО от 0.3 до 4 нг/г.

Таким образом, опубликованные методики прямого определения позволяют охарактеризовать высокочистую сурьму только по ограниченному списку примесных элементов, в который не входят некоторые технологически важные примеси. Использование предварительного отделения сурьмы позволяет снизить их ПО. Однако такие методики затруднительно использовать для слежения за процессом получения сурьмы, т. к. они включают в себя длительную стадию отделения основы пробы. Поэтому существует необходимость разработки простой, экспрессной и информативной методики анализа сурьмы.

С целью оперативного аналитического контроля технологии получения сурьмы в настоящей работе предложена методика АЭС ИСП без предварительного отделения основы. Для проверки правильности определения ряда примесей использовали ЭТААС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. АЭС ИСП-анализ проводили на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo, Великобритания) с аксиальным обзором плазмы, концентрическим пневматическим распылителем SeaSpray (Glass Expansion, Австралия), распылительной камерой циклонного типа Tracey (Glass Expansion, Австралия), работающем в диапазоне длин волн 166–847 нм. Аналитические сигналы регистрировали при значениях потоков аргона, рекомендованных производителем [18]. Мощность высокочастотного генератора выбирали экспериментально.

ЭТААС-анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 (Thermo, США) с коррекцией неселективного поглощения по Земану. Анализируемые растворы (20 мкл) вводили в атомизатор микродозатором. Определяли Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn с использованием стандартных графитовых атомизаторов продольного нагрева без пиропокрывтия и одноэлементных ламп с полым катодом по аналитическим линиям (нм): 328.1, 242.8, 306.7, 228.8, 240.7, 324.8, 279.5, 232.0, 217.0, 224.6 соответственно. Температурные программы для графитового атомизатора оптимизировали согласно кривым пиролиза и атомизации, полученным для всех исследуемых

элементов из растворов ≈ 3 М HCl (табл. 1). Длительность стадий (с): сушка — 30, пиролиз — 20, атомизация и отжиг — 3. Скорость потока аргона на стадиях сушки, пиролиза и отжига — 0.2 л/мин. На стадии атомизации поток аргона отключали и регистрировали площадь пика атомного поглощения.

Реактивы и материалы. В работе использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением не менее 18.2 МОм/см, полученную на установке Direct-Q3 (Milipore, США). Кислоты HNO_3 , HCl квалификации “ос. ч.”, дополнительно очищали дистилляцией без кипения на установке DuoPUR (Milistone, Италия). Концентрации HNO_3 и HCl после дистилляции составляли ≈ 14 и 10 моль/л соответственно. Анализ методами АЭС ИСП и ЭТААС выполняли с использованием аргона высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94).

Для приготовления растворов сравнения использовали многоэлементные стандартные (МЭС) растворы (“Скат”, Россия) [19]. При АЭС ИСП-анализе использовали раствор Y 0.1 мг/л (ГСО 11589-2020) в качестве внутреннего стандарта. Градуировочные растворы для ЭТААС и АЭС ИСП готовили перед каждой регистрацией последовательным разбавлением растворов МЭС раствором ≈ 3 М HCl. Концентрация внутреннего стандарта в каждом растворе была 0.1 мг/л.

Порошок сурьмы (“сурьма 1”) чистотой 99.5% (CAS 7440-36-0, Sigma Aldrich, США) использовали для сопоставления результатов, полученных методами АЭС ИСП и ЭТААС.

Пробоподготовка и анализ. Навески сурьмы (≈ 400 мг) помещали в одноразовые полипропиленовые пробирки, добавляли 4 мл смеси $\text{HCl}_{\text{конц}} : \text{HNO}_{3\text{конц}}$ (3 : 1) и нагревали ($t \approx 70\text{--}80^\circ\text{C}$) на водяной бане в течение 10–15 мин. Охлажденные до комнатной температуры растворы разбавляли ≈ 3 М HCl до концентрации сурьмы 40 г/л и вводили внутренний стандарт — Y. При необходимости раствор сурьмы 40 г/л разбавляли ≈ 3 М HCl с последующей добавкой внутреннего стандарта. Для контроля загрязнений, вносимых из реактивов и посуды, на всех стадиях подготовки проводили контрольный опыт. Содержание элементов-примесей в исследуемом растворе определяли по градуировочным зависимостям, построенным с использованием растворов сравнения на основе ≈ 3 М HCl с добавкой внутреннего стандарта.

В случае ЭТААС пробоподготовка сурьмы была аналогична методу АЭС ИСП. При необходимости исходный раствор сурьмы (40 г/л) разбавляли ≈ 3 М HCl. В графитовый атомизатор ААС вносили 0.02 мл полученного раствора и по градуировочным графикам, построенным с использованием рабочих растворов сравнения с концентрацией аналитов в ≈ 3 М HCl (мкг/л): Ag 3–30, Au 2–30, Bi 50–700, Cd 0.5–10, Co 3–30, Cu 2–20, Mn 0.5–10, Ni 5–50, Pb 5–50, Sn 20–200, находи-

Таблица 1. Температурные условия определения элементов-примесей в сурьме методом ЭТААС

Элемент	Температура, $^\circ\text{C}$		
	пиролиз	атомизация	отжиг
Ag	600	1300	2000
Au	700	1800	2300
Bi	700	1600	2100
Cd	400	1000	2000
Co	900	2200	2500
Cu	900	2200	2500
Mn	1000	1800	2300
Ni	1000	2300	2500
Pb	600	1200	2000
Sn	800	2200	2500

ли содержание определяемых элементов в исследуемом растворе. Также оценивали содержание примесей в контрольном опыте. ЭТААС использовали в качестве независимого метода для оценки правильности разработанной методики АЭС ИСП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Инструментальные параметры регистрации эмиссионных спектров. Разработка новых методик количественного химического анализа чистых или высокочистых веществ обусловлена необходимостью расширения списка элементов-примесей и их определения на более низком уровне. Инструментальные параметры спектрометров, при которых регистрируются аналитические сигналы, оказывают влияние на метрологические характеристики методик количественного химического анализа [20]. Индивидуальная оптимизация этих параметров для каждого объекта способствует достижению требуемых ПО для определяемых элементов-примесей. Ранее было установлено [21], что скорость потока распылительного газа оказывает существенное влияние на время нахождения аналита в источнике возбуждения спектра — ИСП и, как следствие, на интенсивность аналитического сигнала. Скорости потоков аргона, рекомендованные производителем, находятся в оптимальном интервале, поэтому при анализе сурьмы они были неизменными. В работе оптимизировали подаваемую к ИСП мощность высокочастотного генератора. Влияние мощности на аналитический сигнал изучали во всем доступном диапазоне значений с шагом 150 Вт (850, 1000, 1150 и 1300 Вт). Аналитические сигналы элементов при концентрации 0.2 мг/л каждого элемента регистрировали в присутствии 10 г/л сурьмы. Выбор мощности проводили, оценивая отношения интенсивности сигнала аналитических линий (АЛ)

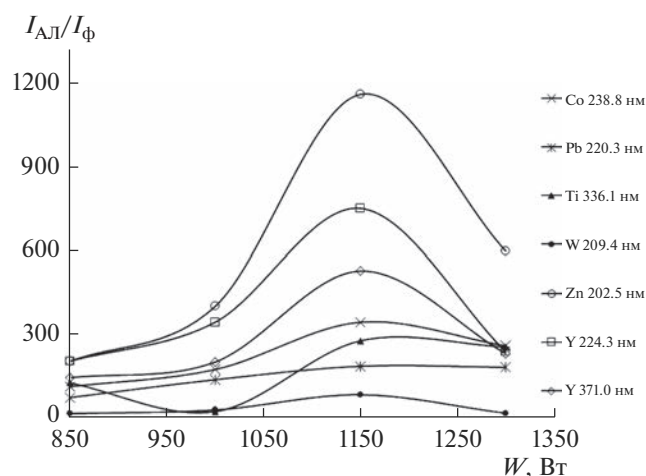


Рис. 1. Зависимости отношения $I_{\text{АЛ}}/I_{\text{ф}}$ от мощности ИСП.

к среднеквадратичному отклонению фонового сигнала $I_{\text{АЛ}}/S_{\text{ф}}$ (рис. 1). Как видно из рис. 1, при мощности 1150 Вт для ряда АЛ имеется заметный экстремум, что позволяет выбрать данное значение мощности как оптимальное.

Выбор концентрации матричного компонента проводили на основании комплексного показателя жесткости ИСП, который в целом характеризует условия атомизации элементов и возбуждения спектральных линий [22]. В настоящей работе значения жесткости оценивали по отношению интенсивностей ионной линии магния II 280.270 нм ($E = 4.42$ эВ) к атомной линии I 285.213 ($E = 4.34$ эВ). MgII/MgI оценивали в водном растворе, в растворе $\approx 3\text{M HCl}$ и в растворах с содержанием сурьмы 5, 10, 20, 30 и 40 г/л при мощности ИСП 950, 1150 и 1300 Вт (рис. 2). Как видно из рис. 2, показатель жесткости снижается на 4–5% от значения в водном растворе при концентрации сурьмы до 40 г/л. При этом характер зависимости сохраняется при разной мощности плазмы. Увеличение мощности от 950 до 1300 Вт приводит к увеличению MgII/MgI (при 40 г/л) только на 14%.

Таким образом, показано, что присутствие сурьмы (до 40 г/л) в ИСП не оказывает существенного влияния на условия атомизации и возбуждения, что позволяет использовать водные растворы и/или $\approx 3\text{M HCl}$ для построения градуировочных зависимостей. Для обеспечения низких ПО примесных элементов выбрана концентрация сурьмы в анализируемом растворе 40 г/л и мощность высокочастотного генератора 1150 Вт.

Эмиссионный спектр сурьмы имеет сравнительно простой профиль, главной его особенностью является увеличение уровня фоновой линии для АЛ коротковолнового диапазона, таких как As 189.042, Bi 223.061, Hg 184.950 нм и др., тогда как для линий длинноволнового диапазона (Au

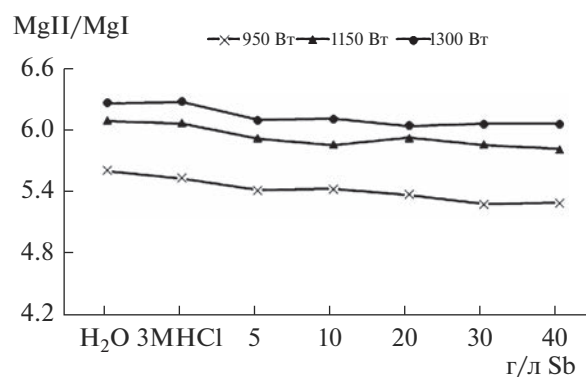


Рис. 2. Изменение показателя жесткости ИСП при разной мощности ИСП в зависимости от состава раствора: вода, $\approx 3\text{M HCl}$ и Sb.

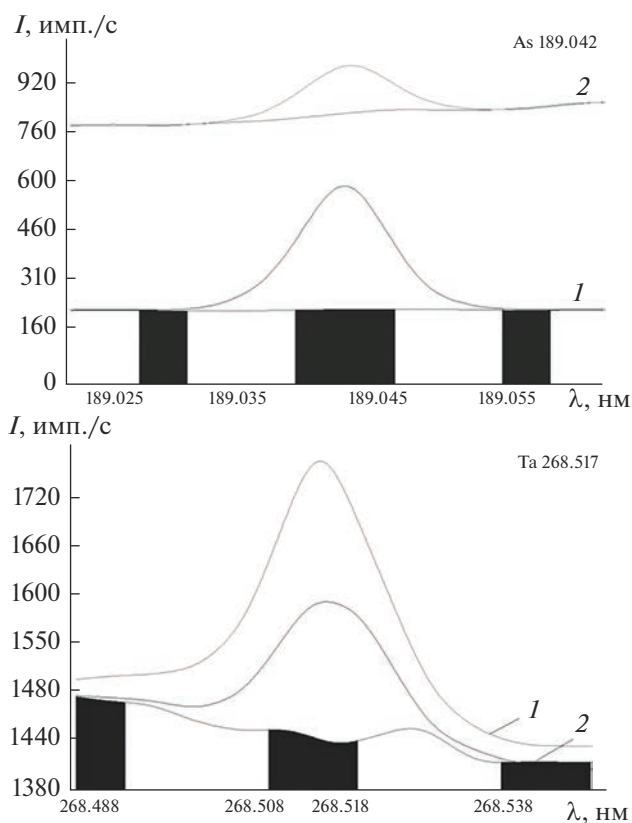


Рис. 3. Эмиссионные спектры для АЛ As 189.042 и Ta 268.517 нм в растворах $\approx 3\text{M HCl}$ (1) и Sb 40 г/л (2).

237.595, Mg 285.213, Ta 268.517 нм и др.) изменение уровня сигнала фона незначительно. На рис. 3 представлены некоторые из них. Такой эффект наблюдается и для АЛ внутреннего стандарта Y 224.306 и 371.030 нм, что делает возможным их использование для учета изменения уровня и/или профиля фона в присутствии сурьмы. На основании вышеизложенного при разработке методики

АЭС ИСП были выбраны АЛ для широкого круга элементов-примесей (табл. 2). Оценку ПО для выбранных АЛ проводили согласно рекомендациям ИЮПАК по 3s-критерию. Значения ПО для примесных элементов по разработанной методике и нормы на химический состав сурьмы марки Су000 также приведены в табл. 2. Достигнутые ПО удовлетворяют нормам, предъявляемым в [8]. Исключение составляет Вi, для которого достигнутый ПО в 5 раз больше нормы ГОСТ, для его снижения целесообразно применять альтернативный метод – ЭТААС либо повышать концен-

трацию матричного компонента и проводить анализ по образцам сравнения, содержащим сурьму. Список определяемых элементов включает технологически важные примеси (Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, Zn), а также распространенные и редкоземельные элементы. Общее количество примесей – 56, что превышает результат всех ранее опубликованных методик анализа [12, 13], а также действующего ГОСТа [14], в т. ч. образцов Выставки-коллекции веществ высокой чистоты, где лучший образец сурьмы охарактеризован по 34 примесям [23].

Таблица 2. АЛ и ПО примесей при анализе сурьмы методом АЭС ИСП

Элемент; λ , нм	ПО, мас. %	ГОСТ [8]	Элемент; λ , нм	ПО, мас. %	ГОСТ [8]
Ag*; 328.068	1×10^{-5}	1×10^{-5}	Mn; 260.509	5×10^{-6}	2×10^{-4}
Al*; 394.401	1×10^{-5}	—	Mo*; 284.823	7×10^{-5}	—
As; 189.042	1×10^{-4}	4×10^{-4}	Na; 589.592	6×10^{-5}	—
Au*; 237.595	5×10^{-5}	4×10^{-4}	Nb*; 316.340	8×10^{-5}	—
B; 249.678	2×10^{-5}	—	Nd; 401.225	9×10^{-5}	—
Ba*; 455.403	3×10^{-7}	—	Ni*; 216.556	5×10^{-5}	2×10^{-4}
Be*; 234.861	1×10^{-5}	—	P; 214.914	3×10^{-4}	—
Bi*; 223.061	2×10^{-4}	4×10^{-5}	Pb*; 220.353	1×10^{-4}	6×10^{-4}
Ca; 393.366	4×10^{-5}	—	Pr*; 414.311	1×10^{-4}	—
Cd*; 226.502	4×10^{-5}	2×10^{-4}	Re*; 221.426	5×10^{-5}	—
Ce*; 404.076	1×10^{-4}	—	S; 180.731	4×10^{-5}	5×10^{-4}
Co; 238.892	4×10^{-5}	—	Sc*; 361.384	3×10^{-6}	—
Cr; 267.716	2×10^{-5}	—	Se; 196.090	6×10^{-4}	—
Cu; 324.754	3×10^{-5}	5×10^{-5}	Si; 251.611	1×10^{-4}	5×10^{-4}
Dy*; 361.540	4×10^{-5}	—	Sm*; 359.260	1×10^{-4}	—
Er*; 337.271	3×10^{-5}	—	Sn*, **; 189.989	1×10^{-4}	1×10^{-4}
Eu*; 381.967	4×10^{-5}	—	Sr*; 407.771	1×10^{-6}	—
Fe; 328.202	2×10^{-5}	4×10^{-4}	Ta*; 268.517	2×10^{-4}	—
Ga; 294.364	1×10^{-4}	—	Tb*; 350.917	8×10^{-5}	—
Gd*; 335.047	7×10^{-5}	—	Ti; 336.121	1×10^{-5}	—
Hf*; 264.141	8×10^{-5}	—	Te*; 214.281	1×10^{-4}	—
Hg; 184.950	3×10^{-4}	—	Tm*; 313.126	3×10^{-6}	—
Ho*; 354.600	3×10^{-5}	—	V*; 292.402	5×10^{-5}	—
In*; 325.609	5×10^{-4}	—	W; 209.475	1×10^{-4}	—
K*; 766.490	5×10^{-5}	—	Y*; 371.030	1×10^{-5}	—
La*; 333.749	5×10^{-5}	—	Yb*; 328.937	5×10^{-6}	—
Lu*; 261.542	5×10^{-6}	—	Zn; 202.548	2×10^{-5}	5×10^{-4}
Mg*; 285.213	1×10^{-6}	—	Zr; 339.198	3×10^{-5}	—

Примечание. В графе ГОСТ приведены значения для сурьмы марки Су000.

* Определение элементов проводили без внутреннего стандарта.

** ПО оценен при содержании сурьмы в растворе 10 г/л.

Таблица 3. Оценка правильности разработанной АЭС ИСП-методики анализа сурьмы экспериментом “введено—найдено”, мг/л

Элемент	Введено	Найдено*		R, %
		без вн. ст.	с вн. ст.	
As	0.125 ± 0.012	0.120 ± 0.005	0.126 ± 0.004	101
Al	0.125 ± 0.009	0.157 ± 0.007	0.127 ± 0.010	102
Ce	0.125 ± 0.010	0.125 ± 0.008	0.136 ± 0.008	100
Cd	0.125 ± 0.003	0.110 ± 0.003	0.121 ± 0.003	97
Mn	0.125 ± 0.008	0.113 ± 0.006	0.110 ± 0.003	90
Ni	0.125 ± 0.005	0.106 ± 0.008	0.109 ± 0.007	87
Pb	0.125 ± 0.010	0.12 ± 0.04	0.12 ± 0.04	96
Zn	0.125 ± 0.012	0.116 ± 0.003	0.119 ± 0.004	95

* $\Delta = (ts)/\sqrt{n}$, $n = 4-6$, $P = 0.95$; без и с использованием внутреннего стандарта.

Проверка правильности методики АЭС ИСП. Правильность АЭС ИСП-методики анализа сурьмы оценивали способом “введено—найдено”. Для этого использовали образец сурьмы Су000 с предварительно установленными содержаниями собственных примесей. Элементы-примеси вводили из растворов МЭС в солянокислые растворы сурьмы. Концентрацию вводимых элементов варьировали в диапазоне от 2×10^{-4} до 2×10^{-3} мас. %, что превосходило собственные содержания в 2–10 раз. В табл. 3 представлены результаты эксперимента “введено—найдено” и аналитическая открываемость R для некоторых примесных элементов. Критерием для количественного определения был выбран $R = 80-120\%$. Значения, приведенные в табл. 3, рассчитаны согласно распределению Стьюдента для $P = 0.95$ и $n = 4-6$.

Таблица 4. Результаты сравнительного анализа образца сурьмы методами АЭС ИСП и ЭТААС ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	ПО, мас. %	
	АЭС ИСП	ЭТААС
Ag	$(5.6 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(5.2 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
Au	н/о (5×10^{-5})	$(4 \pm 1) \times 10^{-5}$
Bi	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-1}$
Cd	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
Co	$(5.9 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	н/о (8×10^{-5})
Cu	$(2.51 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
Mn	$(4.0 \pm 1.2) \times 10^{-5}$	н/о (6×10^{-5})
Ni	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
Pb	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
Sn	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$

Примечание. н/о — примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

Присутствие 40 г/л сурьмы существенно меняет плотность полученного раствора: для примера, плотность ≈ 3 М НСl равна ≈ 1.052 г/мл [24], тогда как в присутствии 40 г/л сурьмы плотность увеличивается до 1.176 г/мл. Чаще всего для учета подобных неспектральных влияний используют внутренний стандарт [25], однако обеспечение эффективной коррекции влияния матрицы для большой группы элементов часто затруднительно. Проводя проверку правильности, установили, что использование внутреннего стандарта для ряда элементов приводит к искажению полученных данных. Например, для элементов Се и Мп применение внутреннего стандарта нецелесообразно, полный список примесей, определение которых выполнено без внутреннего стандарта, приведен в табл. 2.

Дополнительно правильность методики АЭС ИСП оценили сравнением результатов анализа образца “сурьмы 1” с результатами ЭТААС (табл. 4). Как видно из табл. 4, результаты анализа, полученные двумя методами, согласуются в пределах доверительных интервалов, значимые отличия отсутствуют. Оценка двумя способами не выявила систематических погрешностей и подтверждает правильность разработанной методики АЭС ИСП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оперативного контроля процесса получения чистой сурьмы методами рафинирования в сочетании с вакуумной дистилляцией и направленной кристаллизацией предложена методика анализа АЭС ИСП. Установлено, что комплексный показатель жесткости ИСП снижается на 4–5% при мощности ИСП 950–1300 Вт в присутствии 40 г/л сурьмы. Для коррекции неспектрального влияния сурьмы для ряда элементов использовали внутренний стандарт — 0.1 мг/мл У. Разработанная методика позволяет определять в сурьме

до 56 элементов примесей с ПО от $n \times 10^{-7}$ до $n \times 10^{-4}$ мас. %. Правильность разработанной методики АЭС ИСП подтверждена экспериментом “введено—найдено” и сравнением с результатами анализа независимого метода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят директора ООО “СибХимТехнологии” В.В. Яцунова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кренин В.А., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. Сурьма: ресурсы, области применения и мировой рынок // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 11. С. 670–674.
2. Михайлова М.П., Моисеев К.Д., Яковлев Ю.П. Открытие полупроводников $A_{III}B_V$: физические свойства и применение (Обзор) // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 3. С. 291–308. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.03.47278.8998>
3. Kazakova O., Gallop J.C., See P., Cox D., Perkins G.K., Moore J.D., Cohen L.F. Detection of a Micron-Sized Magnetic Particle Using InSb Hall Sensor // IEEE Trans. Magn. 2009. V. 45. № 10. P. 4499–4502. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2025513>
4. Kroemer H. The 6.1 A Family (InAs, GaSb, AlSb) and its Heterostructures: a Selective Review // Physica E: Low-dimensional Syst. Nanostruct. 2004. V. 20. № 3–4. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.003>
5. Singh Y., Maurya K.K., Singh V.N. A Review on Properties, Applications, and Deposition Techniques of Antimony Selenide // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111223. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111223>
6. Luo W., Gaumet J.-J., Mai L.-Q. Antimony-Based Intermetallic Compounds for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: Synthesis, Construction and Application // Rare Met. 2017. V. 36. P. 321–338. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0899-4>
7. Zybala R., Mars K., Mikula A., Boguslawski J., Sobon G., Sotor J., Schmidt M., Kaszyca K., Chmielewski M., Ciupinski L., Pietrzak K. Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications // Arch. Met. Mater. 2017. V. 62. № 2B. P. 1067–1070. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0155>
8. ГОСТ 1089–82. Сурьма. Технические условия. Методы анализа. М.: Изд. Стандартов, 2002. 8 с.
9. Аминов Б., Шеров Х.Д., Одинаев Б., Ганиев И.Н. Рафинирование черновой сурьмы и формирование ее слитка во вращающемся контейнере // Докл. Академии наук РТ. 2010. Т. 53. № 10. С. 786–790.
10. Шеров Х.Д., Аминов Б., Ганиев И.Н. Физико-химические основы получения сурьмы сублимацией ее концентрата // Изв. НАН Республики Таджикистан. 2009. № 2. С. 85–92.
11. Кондратенко Л.А. Способ получения высокочистого олова: Пат. РФ. 20811961997. 1997. 6 с.
12. ГОСТ 1367.1–83. Сурьма. Спектральный метод определения примесей без предварительного обогащения. М.: Изд. Стандартов, 2002. 5 с.
13. Shekhar R., Balarama Krishna M.V., Arunachalam J., Gangadharan S. Analysis of High Purity Antimony by Glow Discharge Quadrupole Mass Spectrometry // At. Spectrosc.-Norwalk Connecticut. 1999. V. 20. P. 25–29.
14. ГОСТ 1367.11–83. Сурьма. Химико-спектральный метод анализа. М.: Изд. Стандартов, 2002. 5 с.
15. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Химико-атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистой сурьмы // Аналитика и контроль. 1999. № 1. С. 15–20.
16. Sounderajan S., Kiran Kumar G., Udas A.C., Mukherjee T. In Situ Matrix Volatilization for Trace Element Determination in High Purity Antimony and Antimony Oxide and Education of the Atomization Mechanism by ETAAS // At. Spectrosc. 2013. V. 34. P. 181–190.
17. Karunasagar M.V.B.K.D., Arunachalam J. Studies on the Determination of Trace Elements in High-purity Sb [Using GFAAS and ICP-QMS // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 363. P. 353–358. <https://doi.org/10.1007/s002160051202>
18. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием // ЖАХ. 2015. Т. 70. № 1. С. 26–29. <https://doi.org/10.7868/S004445021501017X>
19. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Орлов Н.А., Яцунов Ф.В. Аналитическое сопровождение процесса получения теллура Т 000 // Неорг. материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 1024–1032. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2209010X>
20. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
21. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // МОХА. 2012. Т. 7. № 3. С. 138–142.
22. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ч. 1. Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. 2001. № 2. С. 112–136.
23. Девятых Г.Г., Карнов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
24. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
25. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. 1990. Т. 2. 251 с.

УДК 549.2.536.5

НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПАРЫ Ti–V И ОЦЕНКА ТЕРМО-ЭДС СИНТЕЗИРОВАННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА

© 2023 г. И. А. Ковалев¹, *, Г. С. Дробаха¹, Г. П. Кочанов¹, А. Н. Рогова¹, А. И. Ситников¹,
А. А. Половинкин¹, С. В. Шевцов¹, К. Ю. Дёмин¹, А. А. Ашмарин¹,
С. Н. Хвостов², А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

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

²АО “Евромикс”, Кузнецовский пр., 36, стр. 3, Москва, 121170 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Контролируемой нитридизацией металлических пар Ti–V синтезированы керамические нитридные образцы заданных состава и формы. Установлены кинетические и вольтамперные зависимости взаимодействия металлических пар Ti–V с азотом. Для разных частей пары процесс азотирования характеризуется разными механизмами. Для чистых металлов формирование керамики, близкой к стехиометрическому составу, происходит через образование трех- и двухслойных градиентных структур. Нитридизация области спая, содержащего твердый раствор Ti–V, определяется химическим сродством титана и ванадия к азоту. Образование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора Ti–V в спаях и сепарации металлического ванадия на границах зерен. Скорость азотирования ванадия возрастает с уменьшением количества титана в твердом растворе. Проведена оценка величины термо-ЭДС системы Ti–V разной степени азотирования в интервале температур от –195.7 до +550°C. Установлены температурные зависимости термо-ЭДС и коэффициента Зеебека для металлокерамических и керамических структур. Для всех азотированных пар характерно монотонное увеличение термо-ЭДС во всем температурном интервале. Нитридизованные пары титан–ванадий заданного состава можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова: бинарные нитриды, термоэлектрические преобразователи, нитрид титана, нитрид ванадия, окислительное конструирование, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X23120060, **EDN:** PHRNVТ

ВВЕДЕНИЕ

Эффект Зеебека был открыт в 1821 году. В настоящий момент основное направление научных исследований сосредоточено на улучшении свойств уже известных и поиске материалов, перспективных для использования в качестве термоэлектрических преобразователей. Термоэлектрические преобразователи используются в источниках энергии и термометрии [1–4]. Для данного направления используются термоэлектрические преобразователи, называемые термопарами, принцип работы которых основан на эффекте Зеебека, заключающемся в возникновении электрического тока в цепи, состоящей из двух разнородных материалов, если контакты этих материалов находятся при разных температурах. На сегодняшний день известно множество термопар, каждая из которых в зависимости от решаемых задач имеет свою область применения [1]. Для термометрии в обла-

сти сверхвысоких температур (1300–2800°C) используются вольфрам–ренийевые термопары [5].

Высокие коэффициенты электропроводности керамики на основе нитридов титана и ванадия позволяют использовать ее в качестве термоэлектрических преобразователей в области рабочей температуры вольфрам–ренийевых термопар [6]. Известны работы по использованию электропроводящей керамики на основе нитридов металлов подгрупп титана и ванадия в качестве высокотемпературных проводников [7] и материалов электродов [8–10], которые применяли в виде пленок и напыленных на подложку покрытий. Информация о термоэлектрических свойствах преобразователей на основе компактных керамических нитридов отсутствует, поэтому исследование термоэлектрических свойств керамических пар является важной научной задачей.

Нитриды титана и ванадия характеризуются высокими температурой плавления и теплопро-

водностью, устойчивостью к коррозии и износу, стойкостью в агрессивных химических средах и высокой твердостью [11–14]. Эти свойства обуславливают востребованность нитридной керамики в машиностроении, металлообрабатывающей промышленности, энергетике, микроэлектронике и медицине, где она обычно используется в виде покрытий. Керамические изделия на основе нитридов создают методами компактирования порошков, которые вследствие сложности процесса спекания нитридов не позволяют получать массивные изделия сложной формы. Представленный ранее подход окислительного конструирования [15] позволяет создавать керамические изделия разной формы. Окислительным конструированием созданы керамические и композитные нитриды титана и ванадия различной стехиометрии [16, 17]. В данной работе представлены результаты исследования материалов, которые могут быть использованы в качестве высокотемпературных преобразователей.

Целью работы является синтез бинарных нитридов титана-ванадия и изучение их термоэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза бинарных нитридов использовали металлические ленты ванадия ВнПл-1 (ТУ № 48-4-373-76 [18]) и титана ВТ1-0 (ГОСТ № 19807-91 [19]) длиной 60 мм, сечением 3.0×0.3 мм, соединенные электродуговой сваркой неплавящимся электродом (TIG) в среде аргона марки ОСЧ 6.0. Для создания шва (спая) необходимой формы применяли легированные иттрием вольфрамовые электроды марки WY-20 с углами заточки от 60° до 90° . Внешний вид образца после сварки представлен на рис. 1.

Перед установкой в реактор образцы протравливали в растворе плавиковой кислоты и обезжировали в ацетоне (ГОСТ № 2603-79 [20]).

Нитридизацию образцов проводили резистивным нагревом в атмосфере азота марки ОСЧ 6.0 (ГОСТ № 9293-74 [21]) быстрым ($1000^\circ\text{C}/\text{мин}$) нагревом до 1900°C . Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин. Температуру нитридации спая и ванадия контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO, а изменение тем-

пературы нитридизации титана — пирометром спектрального соотношения RXR PRO. Выбор температуры и контроля изотермичности процесса по ванадию обусловлен большей температурой плавления металлического ванадия по сравнению с титаном и меньшей температурой плавления нитрида по сравнению с нитридом титана. Кинетику насыщения металлов азотом определяли по привесу отдельных металлов. Погрешность измерения массы составляла ± 0.0001 г. В процессе синтеза контролировали изменение вольт-амперных характеристик образцов.

Фазовый состав сплавов и порошковых проб нитридов определяли на вертикальном рентгеновском θ – 2θ -дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [22].

Морфологию поверхности поперечных сколов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss.

Микроструктуру металлических и керамических образцов изучали на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в белом поляризационном свете и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте.

Состав фаз исследовали на электронном микроанализаторе Jeol JXA-iSP100, оснащенный детекторами вторичных (SE) и обратно-рассеянных (BED-C) электронов, а также энергодисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Исследования проводили в режимах “точечный анализ” и “картирование”, а также построением карты распределения концентраций элементов по поверхности образца.

Испытания синтезированных материалов проводили в интервале температур от -195.7 до 550°C . Для достижения нижнего предела температур исследуемые образцы Ti-V и Ti-V-N_{1-x} охлаждали в жидком азоте с последующим плавным нагревом среды до комнатной температуры; для достижения верхнего предела температуры образцы нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона высокой частоты. Контроль температуры среды при проведении испытаний осуществляли при помощи термопары хромель–алюмель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электродуговой сваркой в месте контакта лент титана и ванадия формировали спай в виде капли диаметром ~ 1 мм. Соотношение концентраций титана и ванадия составляет 1 : 1 (табл. 1) и постоянно по месту соединения (рис. 2), что соответствует диаграмме состояния системы Ti-V [23]. Контакт металлов в области спая осуществляется через область твердого раствора.

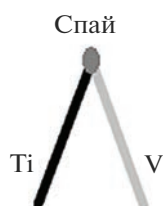


Рис. 1. Вид исходного образца после аргоновой сварки.

Таблица 1. Результаты локального анализа (ат. %)

Спектр (рис. 2)	Ti	V	Al	Si
1	—	98.91	0.58	0.51
2	99.40	—	0.60	—
3	50.08	48.87	0.75	0.31
4	50.11	48.84	0.74	0.30
5	50.58	48.73	0.69	—

Контроль температуры нитридации проводили двумя пирометрами: для ванадия и для титана. Изменение температурных и вольтамперных характеристик индивидуальных металлов и металлической пары Ti–V от времени нитридации приведены на рис. 3а и 3б.

Зависимость изменения сопротивления от времени для пары Ti–V, так же как для индивидуальных металлов, характеризуется двухстадийностью, но сопротивление выше более чем в 2 раза. Начало

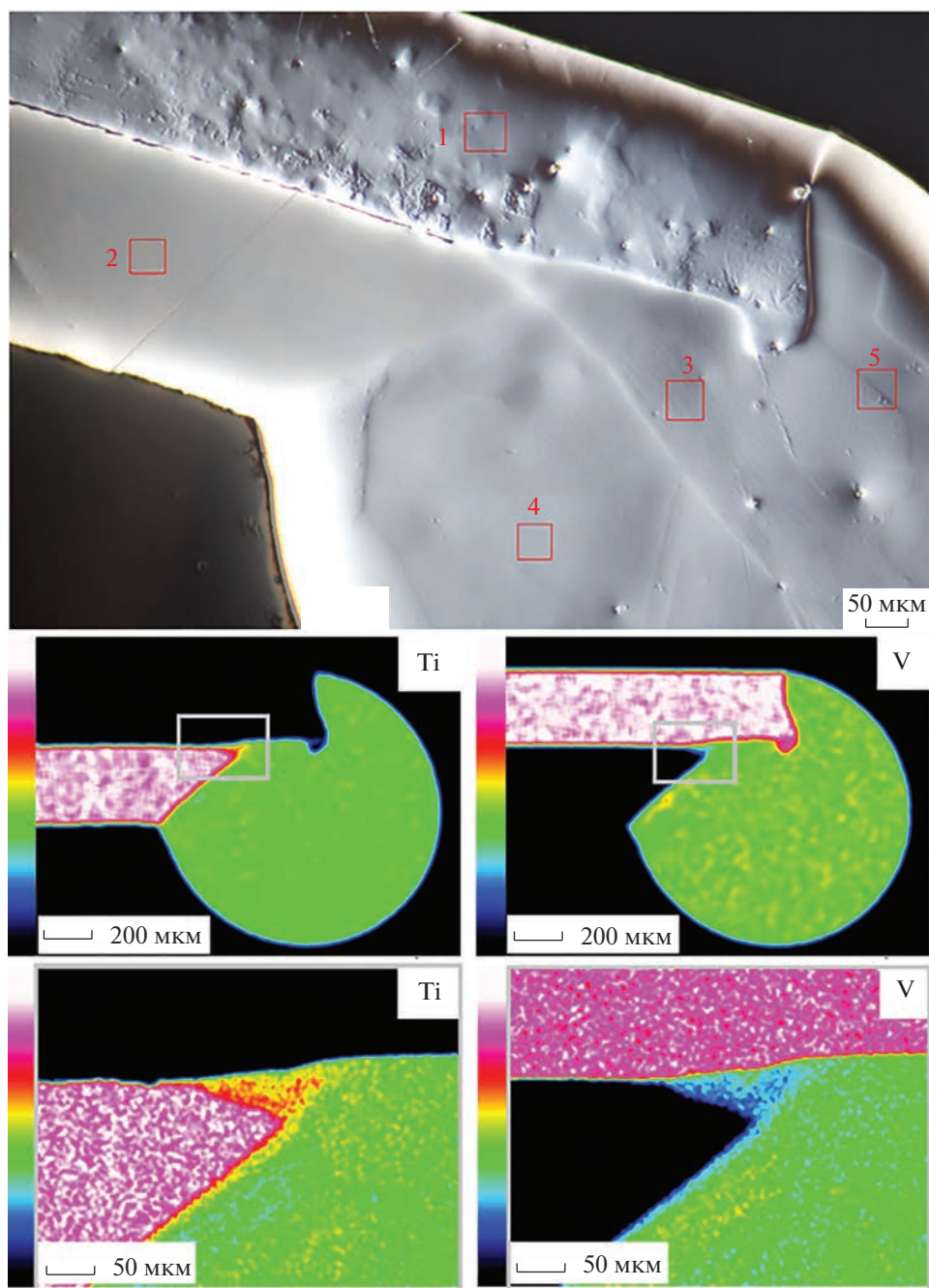


Рис. 2. Оптическое изображение поверхности шлифа металлического спаива в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте и карта распределения концентраций элементов по поверхности образца.

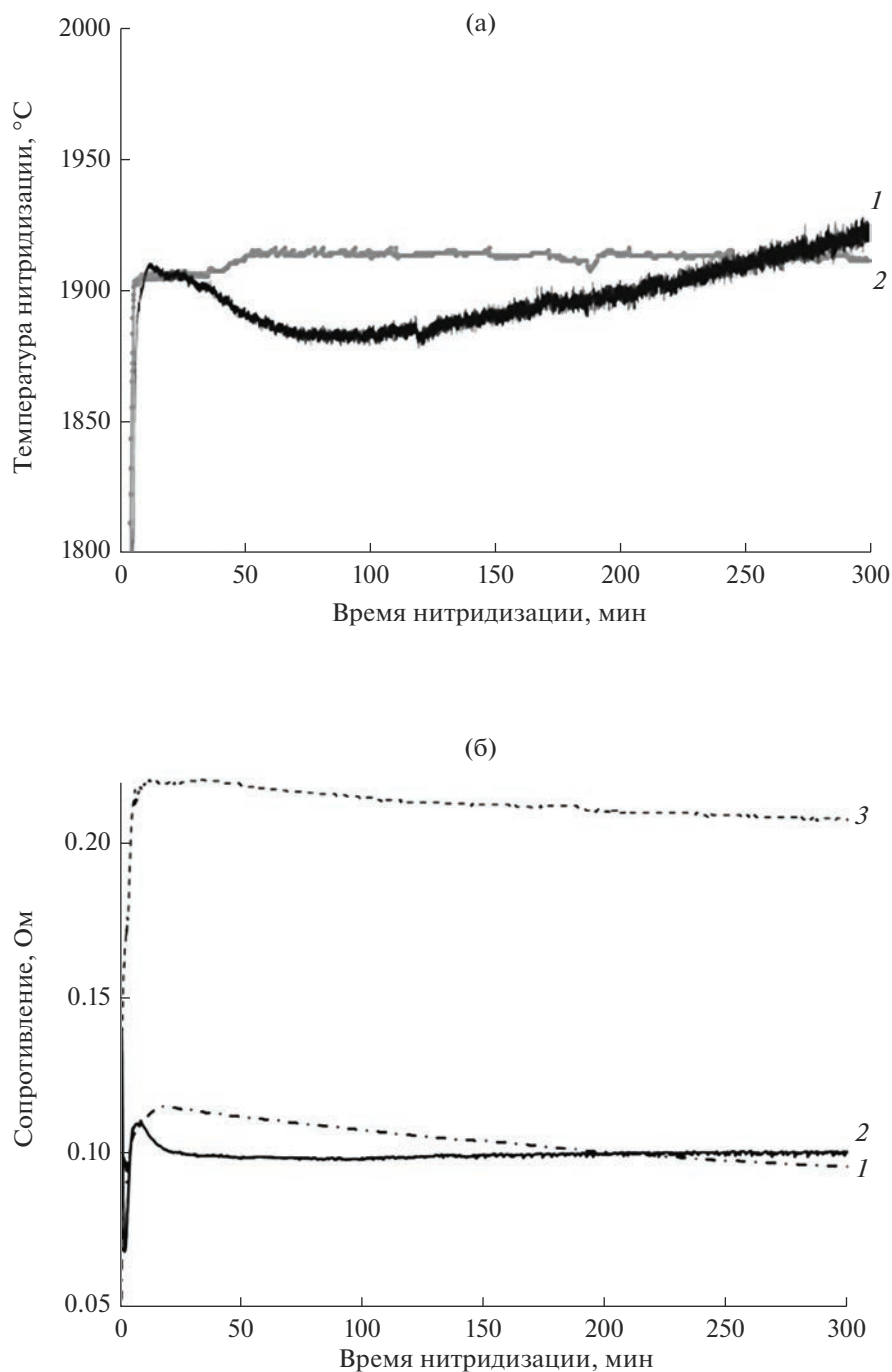


Рис. 3. Температурные (а) и вольтамперные (б) характеристики процесса нитридации индивидуальных металлов и металлической пары: 1 – Ti, 2 – V, 3 – Ti–V.

нитридации характеризуется резким повышением сопротивления вследствие образования твердого раствора азота в металле, имеющего большее по сравнению с чистыми металлами сопротивление. На завершающей стадии сопротивление практически не меняется. Отсутствие изменения сопротивления для ванадия после 200 мин азотирования указывает на окончание процесса его нитридации в паре.

Установленные зависимости изменений вольтамперных характеристик коррелируют с кинетикой насыщения азотом индивидуальных металлов, подробно исследованной для титана в интервале температур 1300–2000°C [24]. Зависимость температуры синтеза пары Ti–V от времени представлена на рис. 3а, где на начальной стадии нитридации Ti в паре наблюдается ее снижение, что связано с

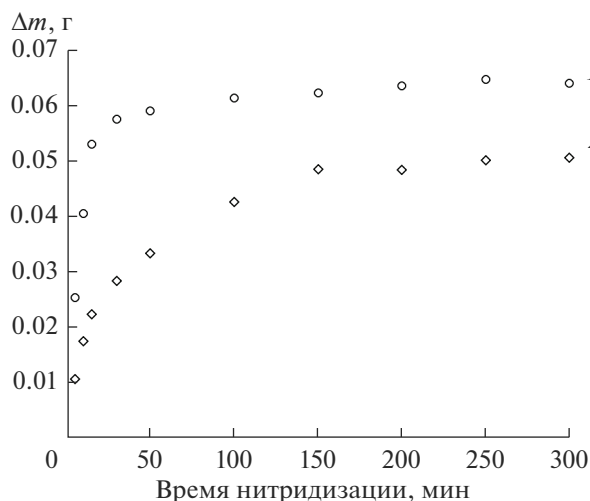


Рис. 4. Временные зависимости массы поглощенного азота для ванадия (1) и титана (2) в процессе нитридации.

повышением сопротивления в результате образования твердого раствора азота в титане.

На рис. 4 приведены зависимости массы поглощенного азота ванадием и титаном от времени нитридации при температуре 1900°C.

Для нитридов, синтезированных при 1900°C в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 мин, исследовали фазовый состав. На рис. 5 представлены дифрактограммы порошков Ti и V после 50 мин азотирования. К этому моменту титан прореагировал с азотом с образованием трех фаз: $\text{TiN}_{0.3}$ — 74 мас. %, $\text{TiN}_{0.76}$ — 14 мас. %, Ti_2N — 12 мас. % (рис. 5а).

В соответствии с кинетической кривой (рис. 4) скорость диффузии азота в ванадии выше, чем в титане, что подтверждается данными РФА (рис. 5б). Для азотированного ванадия зафиксированы две ГЦК-фазы с параметрами решетки 4.079 и 4.102 Å, причем фазы с меньшим параметром образовалось в ~7.4 раза больше. В соответствии с правилом Вегарда их стехиометрический состав — $\text{VN}_{0.84}$ и $\text{VN}_{0.88}$ соответственно.

Таблица 2. Результаты локального анализа (ат. %)

Спектр (рис. 10)	Ti	V	N
1	44.19	—	54.95
2	—	46.80	51.93
3	28.29	18.63	51.85
4	24.48	68.05	—
5	16.06	78.17	—
6	44.63	1.92	52.59
7	44.23	1.69	53.55
8	44.31	2.21	52.70

После 150 мин образовались три фазы нитрида титана состава TiN_x с ГЦК-структурой с разным содержанием азота: $x = 0.96$ (карт. № 87-0627), $x = 0.90$ (карт. № 31-1403), $x = 0.88$ (карт. № 87-0630) и значениями параметра решетки: 4.249, 4.242, 4.238 Å соответственно (рис. 6а).

Для ванадия, так же как и ранее, установлены две нитридные ГЦК-фазы с параметрами решетки 4.079 и 4.089 Å. В отличие от титана скорость насыщения ванадия азотом к 150 мин сильно уменьшилась (рис. 6б). Фазы $\text{VN}_{0.84}$ с меньшим параметром решетки образовалось больше, чем фазы $\text{VN}_{0.89}$.

После 300 мин керамическая пара Ti–V состояла из нитридов с высоким содержанием азота (рис. 7). Азотированный титан состоял из основной фазы $\text{TiN}_{0.90}$ с параметром 4.242 Å (карт. № 31-1403) и фазы с очень большим параметром кристаллической решетки — 4.282 Å. В порошковой пробе керамики нитрида ванадия фиксируются две ГЦК-фазы: основная фаза состава $\text{VN}_{0.81}$ с параметром 4.058 Å (карт. № 71-139) и следы фазы с параметром 4.100 Å, что, по расчетам, соответствует составу $\text{VN}_{0.91}$.

На рис. 8 представлена рентгеновская дифрактограмма порошковой пробы спая нитридной пары Ti–V. Из анализа дифрактограммы видно, что степень нитридации спая ниже, чем индивидуальных металлов пары. На скорость нитридации спая оказывают влияние геометрия и размер спая (рис. 2), а также химическое сродство каждого металла к азоту. Химическое сродство к азоту у титана выше, чем у ванадия. Поэтому на начальной стадии азотирования в спаяе, состоящем из твердого раствора TiV, первым вступает в реакцию титан, образуя фазу состава $\text{TiN}_{0.76}$ ($a = 4.244$ Å, карточка 87-0626), которой в начале процесса фиксируется значительно больше, чем фазы $\text{VN}_{0.81}$, что соответствует результатам рентгеновской дифрактометрии. По истечении 300 мин в спаяе фиксируются три фазы нитрида титана ($a_{\text{TiN}_{(1)}} = 4.228$ Å, $a_{\text{TiN}_{(2)}} = 4.212$ Å, $a_{\text{TiN}_{0.76}} = 4.244$ Å) и две фазы нитрида ванадия разной стехиометрии ($a_{\text{VN}} = 4.076$ Å, $a_{\text{VN}_{0.81}} = 4.057$ Å) (рис. 8).

На рис. 9 представлена морфология поверхности поперечных сколов нитридов каждого металла пары Ti–V.

Синтез керамики прямой нитридацией металлов протекает через образование слоистых градиентных структур с разным содержанием азота. Трехслойная градиентная структура керамики на основе титана сохраняется до 50 мин синтеза (рис. 9а) и характеризуется внешним слоем состава $\text{TiN}_{0.76}$ толщиной ~20 мкм и слоем $\text{TiN}_{0.5}$. В центре находится слой твердого раствора азота в титане толщиной 17 мкм. Отмечена незначительная пористость с размером пор 1–5 мкм, поры локализованы по границам зерен в объеме среднего слоя и у границы с внешним слоем. Для керамики на

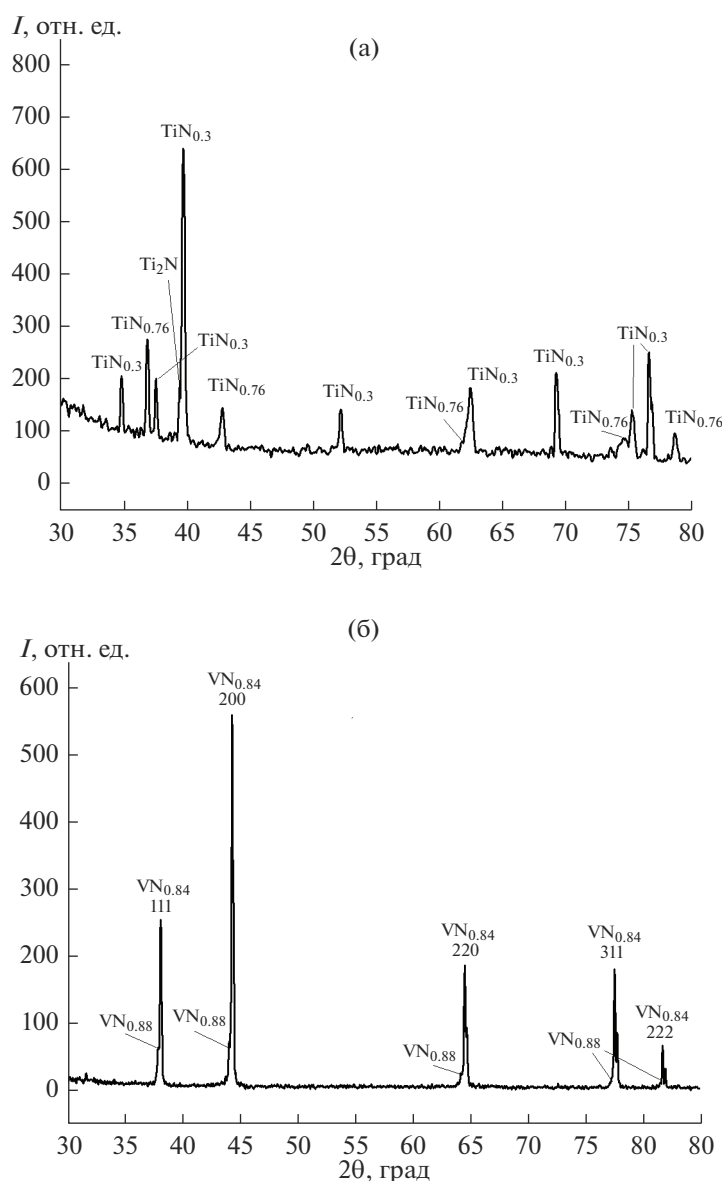


Рис. 5. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ti (а) и V (б), азотированных в течение 50 мин.

основе нитрида ванадия слоистость исчезает уже после 10 мин нитридации. К 50 мин в объеме керамики на основе ванадия в центре можно выделить геометрический образ границы в месте встречи диффузионных потоков (насыщения ванадия азотом) (рис. 9б). Приповерхностный слой толщиной 5–10 мкм характеризуется присутствием трехмерных дефектов в виде пор размером менее 1 мкм на поверхности зерен нитридной фазы (интеркристаллитное расположение). Металлическая фаза отсутствует, образование нитрида прошло на всю толщину образца.

Азотирование титана в течение 150 мин приводит к исчезновению металлической фазы, на ее месте наблюдали образование свободного объема в виде небольших узких полостей. Морфология

поверхности скола однородная, слоистость отсутствует, что указывает на завершение нитридации, что также подтверждается формой кинетической кривой.

В керамике на основе ванадия после 150 мин сохраняются дефекты (поры) по границам зерен и отмечается, что граница центра образца приобретает вид ломаной кривой (рис. 9г), что говорит о начале процесса собирательной рекристаллизации.

В процессе нитридации в течение 300 мин видимых изменений морфологии поверхности скола керамики VN_x не выявлено, что показывает высокую устойчивость нитрида ванадия к длительной выдержке при высокой температуре. Для керамики TiN_x после 300 мин отмечено начало

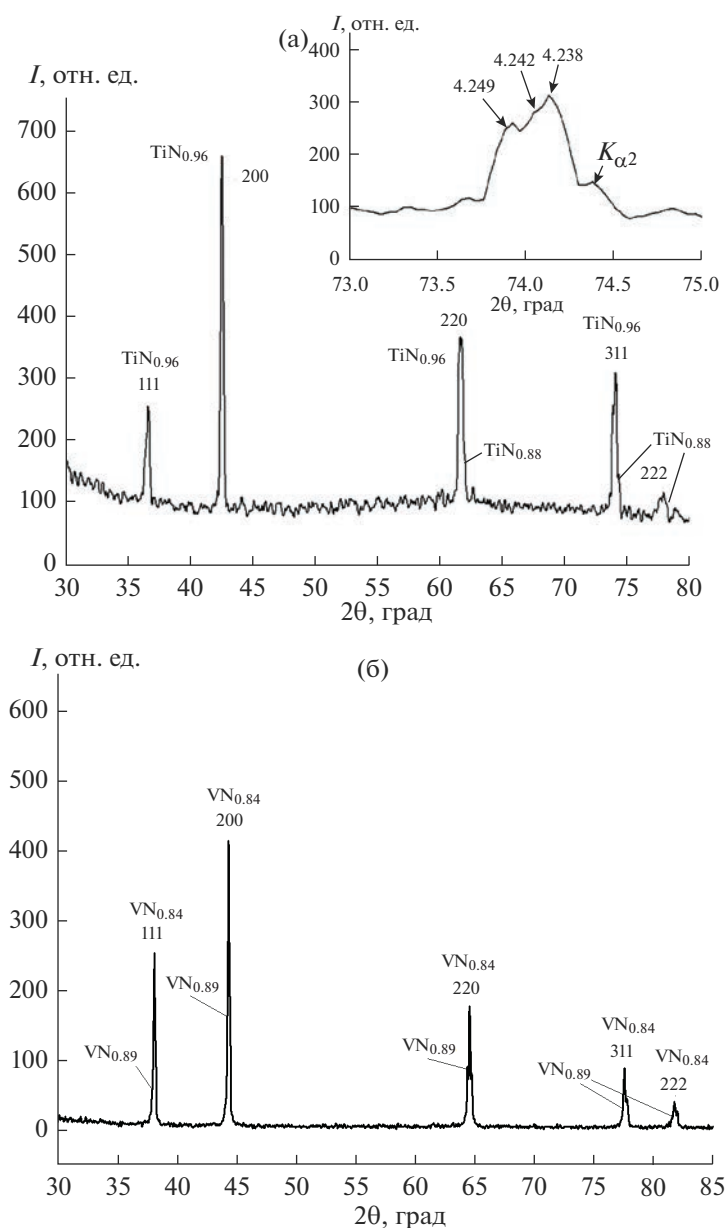


Рис. 6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ti (а) и V (б), азотированных в течение 150 мин.

процесса рекристаллизации внутреннего объема (рис. 9в).

Распределение концентраций элементов в азотированном спае пары Ti–V (рис. 10, табл. 2) подтверждает данные РФА, что процесс нитридации сплава не завершен. Азотирование спая Ti–V происходит в две стадии. На первой стадии обладающий большим сродством к азоту титан взаимодействует с азотом. Металлический ванадий концентрируется на границах зерен нитрида титана с образованием сплава с высоким содержанием ванадия в виде локальных включений размером до 100 мкм (рис. 10). При этом фаза с высоким содержанием металлического ванадия

РФА не фиксируется. Поскольку атомные радиусы Ti и V близки, возможно их взаимное замещение в различных структурах, в нашем случае атомы ванадия располагаются в структуре нитрида титана. Зафиксировать подобное замещение можно по перераспределению интенсивностей дифракционных максимумов из-за разницы атомного рассеяния рентгеновского излучения на атомах Ti и V. В случае титана и ванадия эти значения очень близки (для межплоскостного расстояния $d = 2.5 \text{ \AA} - 14.97$ и 15.81), поэтому задача практически невыполнима.

Для синтезированных материалов провели оценку величины термо-ЭДС в интервале темпе-

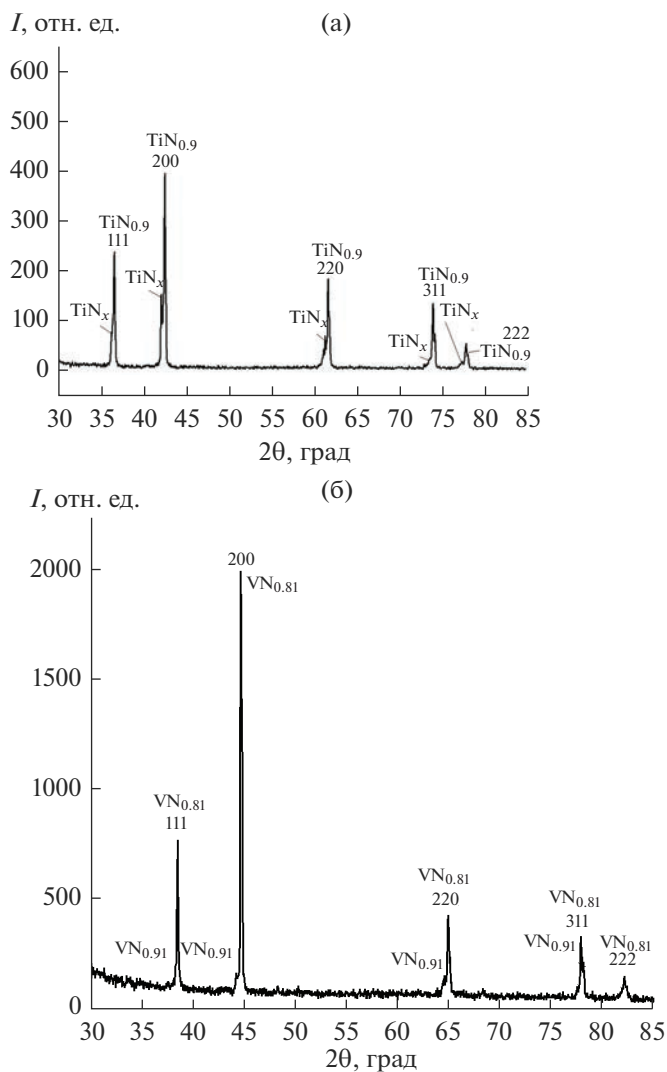


Рис. 7. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ti (а) и V (б), азотированных в течение 300 мин.

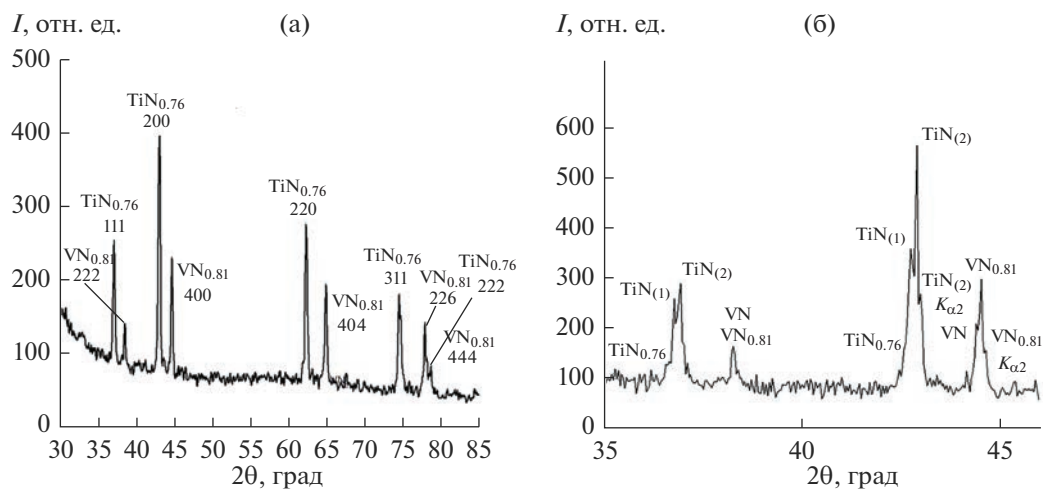


Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма спая нитридной пары Ti–V (1900°C, 300 мин).

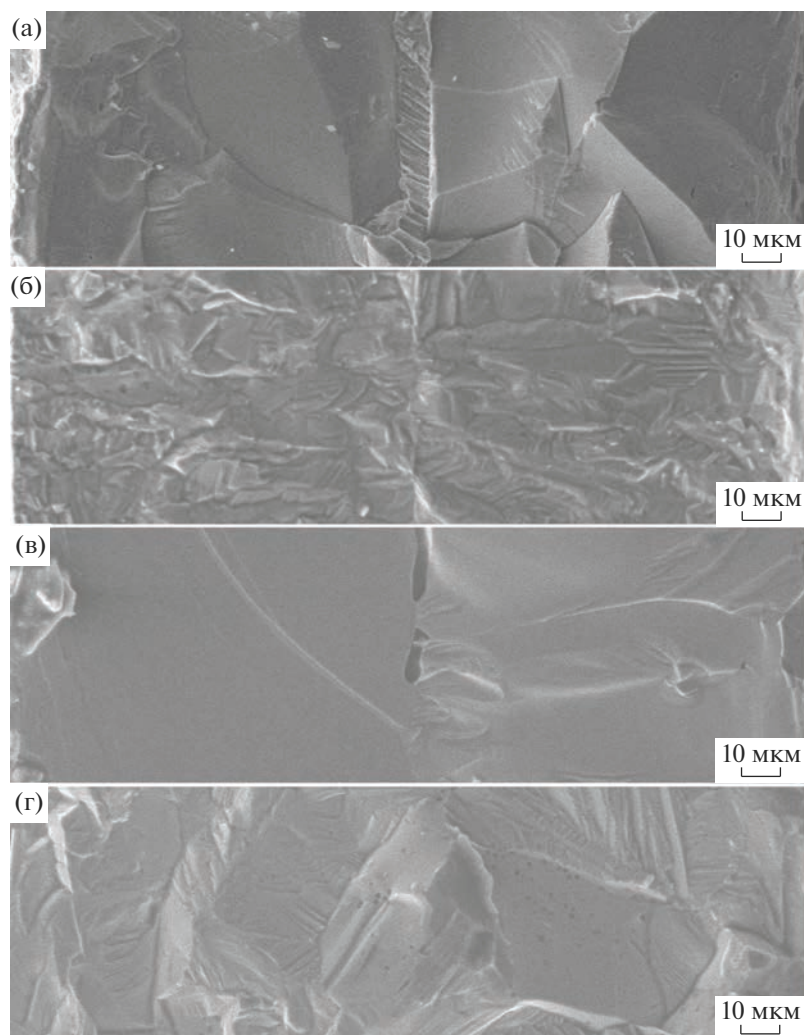


Рис. 9. РЭМ-изображения поверхности поперечных сколов керамики пары Ti–V после азотирования при 1900°C: TiN_x – 50 (а), 300 мин (в); VN_x – 50 (б), 150 мин (г).

ратур от -195.7 до 550°C . На рис. 11 представлены температурные зависимости термо-ЭДС и коэффициента Зеебека для разного времени нитридации пары Ti–V. Установлено, что характер температурных зависимостей коэффициента Зеебека

изменяется на противоположный для систем, нитризованных в течение 10, 50 и 100 мин, относительно металлической системы [25]. В случаях нитридации в течение 150, 200, 250 мин зависимости снова становятся похожими на зависимость для

Таблица 3. Значения коэффициента Зеебека при различных температурах и временах нитридации пары Ti–V

Время нитридации, мин	Коэффициент Зеебека, мкВ/К							
	100 К	200 К	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0	7.51	3.29	3.20	3.30	3.10	2.68	1.94	1.08
10	0	1.32	2.67	3.52	4.15	4.64	5.31	5.86
50	0.20	1.77	3.15	3.84	4.25	4.78	5.22	—
100	1.55	2.15	2.76	3.32	3.65	4.04	4.39	—
150	4.27	2.73	2.60	2.82	3.04	3.14	3.34	—
200	7.24	3.89	3.13	2.57	2.43	2.41	2.45	—
250	7.90	4.32	3.19	2.61	2.42	2.34	2.34	—
300	7.21	4.26	3.45	3.23	3.18	3.27	3.35	—

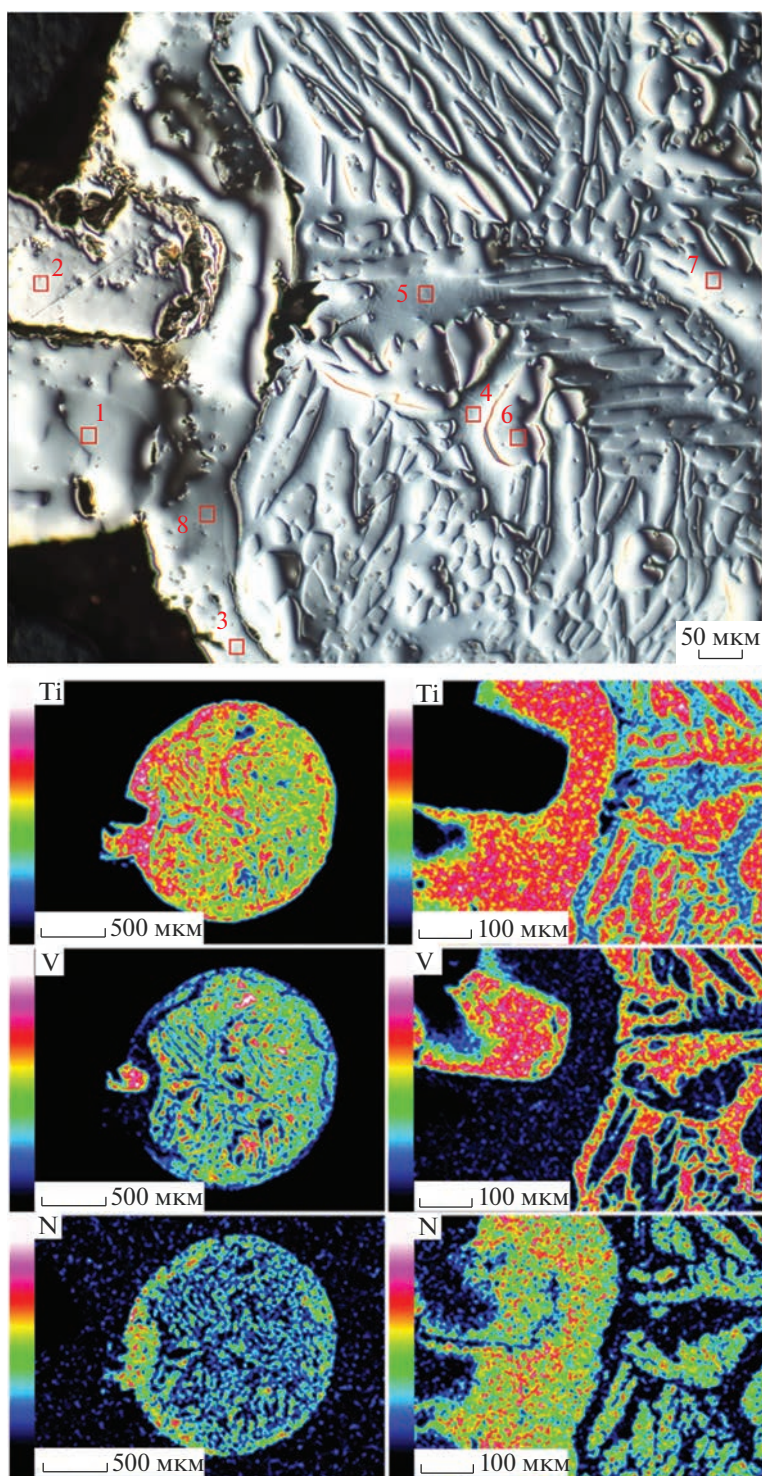


Рис. 10. Оптическое изображение поверхности поперечного шлифа с построением карты распределения концентраций элементов азотированного спая пары Ti–V (1900°C, 300 мин).

металлической пары в интервале до 300 К, однако дальнейшего уменьшения коэффициента Зеебека в температурном интервале от 300 до 800 К, как у металлической системы, не наблюдали. Для всех азотированных пар наблюдали

монотонное увеличение термо-ЭДС во всем интервале температур. В табл. 3 приведены значения коэффициента Зеебека при различных температурах для разных времен нитридации пары Ti–V.

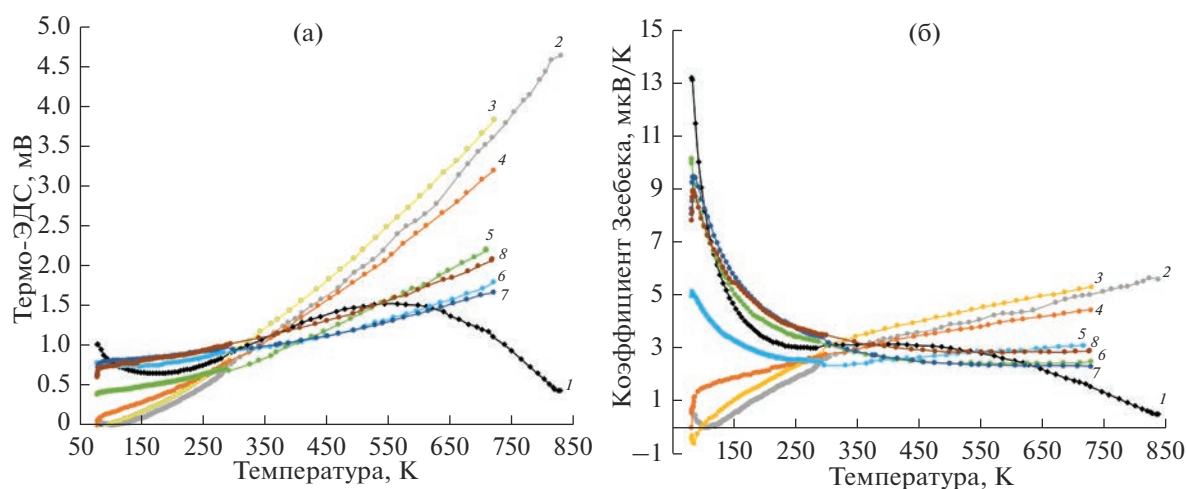


Рис. 11. Температурные зависимости величины термо-ЭДС (а) и коэффициента Зеебека (б) для металлической пары Ti–V до (1) и после нитридации в течение 10 (2), 50 (3), 100 (4), 150 (5), 200 (6), 250 (7) и 300 мин (8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резистивным нагревом металлических пар Ti–V в атмосфере азота при температуре 1900 °С в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин синтезированы градиентные металлокерамические и керамические нитридные образцы заданной формы. Установлены кинетические и вольтамперные зависимости взаимодействия металлических пар Ti–V с азотом. Для разных частей пары процесс характеризуется разными механизмами. Изменение вольтамперных характеристик в процессе нитридации чистых металлов определяется электрической проводимостью образующихся фаз. На первой стадии азотирования происходит образование трехслойных градиентных структур с разным содержанием азота, которые в процессе дальнейшего взаимодействия с азотом превращаются в керамические нитриды состава $\text{TiN}_{0.9}$ и $\text{VN}_{0.89}$ с содержанием азота, близким к стехиометрическому. Скорость химической реакции азотирования титана значительно меньше, чем ванадия.

Нитридизация области спая характеризуется наличием в объеме образца твердого раствора Ti–V, взаимодействие которого с азотом определяется химическим сродством к азоту титана и ванадия. Быстрое формирование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора Ti–V спая с сепарацией металлического ванадия на границах зерен и его частичной нитридизацией. В процессе нитридации образовавшихся после распада твердого раствора включений ванадия возможно взаимное растворение нитридов титана и ванадия.

Обнаружено, что продолжительность процесса азотирования металлической пары определяется нитридизацией области спая. Это объясняется шарообразной формой сплава и ступенчатым механизмом нитридации твердого раствора.

Оценка величины термо-ЭДС синтезированных нитридов системы Ti–V проведена в интервале температур от –195.7 до 550 °С. Характер температурной зависимости термо-ЭДС и коэффициента Зеебека определяется составом и структурой керамики. Для всех азотированных пар характерно монотонное увеличение термо-ЭДС во всем температурном интервале. Для систем, нитридованных в течение 10, 50 и 100 мин, характер зависимости коэффициента Зеебека относительно металлической системы изменяется на противоположный. Для систем с временем нитридации 150, 200, 250 и 300 мин характер зависимости в интервале до 300 К подобен зависимости, установленной для металлической системы, однако в температурном интервале от 300 до 800 К уменьшения коэффициента Зеебека не происходит.

Нитридованные пары титан–ванадий заданного состава можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00324) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куритный И.П., Бурханов Г.С., Стадник Б.И. Материалы высокотемпературной термометрии. М.: Металлургия, 1986. 207 с.
2. Weiss J.D., Lazarus D. Pressure Dependence of the Thermoelectric Power of Sodium between 5 and 14 K // Phys. Rev. B. 1974. V. 10 № 2. P. 456–473. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.456>

3. *Mott N.F.* The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals // *Proc. R. Soc. L.* 1936. P. A156368–382.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0154>
4. *Cusack N., Kendall P.* The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature // *Proc. Phys. Soc.* 1958. V. 72. № 5. P. 898–901.
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429>
5. *Блатт Ф.Дж., Шредер П.А., Фойлз К.Л., Грейг Д.* Термоэлектродвижущая сила металлов: Пер. с англ. / Под ред. Белащенко Д.К. . М.: Металлургия, 1980. 248 с.
6. *Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рубцов И.Д., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования. Пат. RU 2759827 C1 (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). 12.02.2021 г.
7. *Chernyavskii A.S.* Synthesis of Ceramics Based on Titanium, Zirconium, and Hafnium Nitrides // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 13. P. 1303–1327.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519130016>
8. *Achour A., Lucio-Porto R., Chaker M., Arman A., Ahmadpourian A., Soussou M.A., Boujtita M., Le Brizoual L., Djouadi M.A., Brousse T.* Titanium Vanadium Nitride Electrode for Micro-Supercapacitors // *Electrochem. Commun.* 2017. V. 77. P. 40–43.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.011>
9. *Zhou X., Chen H., Shu D., He Ch., Nan J.* Study on the Electrochemical Behavior of Vanadium Nitride as a Promising Supercapacitor Material // *J. Phys. Chem. Solids.* 2009. V. 70. № 2. P. 495–500.
<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2008.12.004>
10. *Gregory O.J., Busch E., Fralick G.C., Chen X.* Preparation and Characterization of Ceramic Thin Film Thermocouples // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. № 21. P. 6093–6098.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.102>
11. *Ghailane A., Oluwatosin A.O., Larhlmi H., Hejjaj C., Makha M., Busch H., Fischer C. B., Alami J.* Titanium Nitride, $Ti_xN_{(1-x)}$, Coatings Deposited by HiPIMS for Corrosion Resistance and Wear Protection Properties // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 574. P. 151635.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151635>
12. *Qi R., Pan L., Feng Y., Wu J., Li W., Wang Z.* Evolution of Chemical, Structural, and Mechanical Properties of Titanium Nitride Thin Films Deposited under Different Nitrogen Partial Pressure // *Results Phys.* 2020. V. 19. P. 103416.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103416>
13. *Ravan B.A., Faghihnasiri M., Jafari H.* Ab Initio Investigation of Mechanical and Thermodynamic Properties of Vanadium-Nitride // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 228. P. 237–243.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.082>
14. *He F., Zhao J., Hu Q., Liu Y., Huang Q., You Z., Lv X.* Gas-Based Reduction and Nitridation for Synthesis of Vanadium Nitride: Kinetics and Mechanism // *Powder Technol.* 2023. V. 427. P. 118757.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118757>
15. *Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А.* Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Докл. Академии наук. 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.
16. *Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Получение монокристаллического нитрида титана // Перспективные материалы. 2008. № 1. С. 56–59
17. *Кузнецов К.Б., Солнцев К.А., Чернявский А.С.* Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение: Пат. RU2337058 (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН). 2008.
18. ТУ48-4-373-76. Ванадиевые полосы, предназначенные для изготовления различных узлов, деталей и других целей. 1976 г.
19. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки (с изменением № 1). 1992.
20. ГОСТ 2603-79. Реактивы. Ацетон. Технические условия (с изменениями № 1–3). 1980.
21. ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73). Азот газообразный и жидкий. Технические условия (с изменениями № 1–3 и поправкой). 1976.
22. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pennsylvania: ICPDS. 1997.
23. *Лякишева Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. С. 397–399.
24. *Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Zufman B.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канькин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Кинетика высокотемпературной нитридации титана // Неорг. материалы. 2016. Т. 25. № 12. С. 1306–1310.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16120058>
25. *Burkov A.T.* Thermoelectric Power of Metals at High Temperatures // *Module in Materials Science and Materials Engineering.* 2016. P. 1–8.

УДК 537.226.82, 537.9

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА (1 – 2x)BiScO₃·(2 – y)xPbTiO₃·yxPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃

© 2023 г. М. А. Сысоев¹, А. А. Буш¹ *, К. Е. Каменцев¹,
В. П. Сиротинкин², А. А. Ногай³, А. С. Ногай³

¹МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

³Казахский агротехнический исследовательский университет
им. С. Сейфуллина, пр. Женис, 62, Астана, 010011 Казахстан

*e-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

На синтезированных керамических образцах разрезов (1 – 2x)BiScO₃·(2 – y)xPbTiO₃·yxPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ с y = 1.2, 1.0, 0.9 и 0.5 тройной системы BiScO₃–PbTiO₃–PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (BS–PT–PMN) проведены рентгенодифракционные, диэлектрические и пьезоэлектрические исследования, а также изучены токи термостимулированной деполяризации. Установлено, что образцы при (1 – 2x) ≤ 0.5 представляют собой твердые растворы со структурой перовскита, их симметрия с ростом содержания BS повышается от тетрагональной до кубической, в промежуточной области составов (морфотропной области – МО) образцы состоят из смеси твердых растворов разной симметрии. Определены границы МО, получены данные об изменении диэлектрических и пьезоэлектрических свойств твердых растворов с изменением их состава.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрики–релаксоры, твердые растворы, пьезокерамика, диэлектрические свойства, токи термостимулированной деполяризации

DOI: 10.31857/S0002337X23120084, EDN: VCOWWI

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы со структурой перовскита, образующиеся между сегнетоэлектрической (СЭ) фазой PbTiO₃ (PT) и сегнетоэлектрическими-релаксорными (СЭ-Р) фазами типа PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN), PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PZN), во многих случаях обладают весьма высокими пьезоэлектрическими характеристиками, что делает их перспективными материалами для создания различных пьезопреобразователей [1, 2]. Как правило, нужные электрофизические свойства таких твердых растворов проявляются для составов, лежащих вблизи морфотропной области (МО), где происходит изменение симметрии кристаллической решетки твердых растворов при изменении их состава. Так, для составов систем PT–PMN, PT–PZT, лежащих вблизи МО, величина пьезомодуля d₃₃ достигает рекордно высоких значений (до 2500 пКл/Н) [1–3].

К подобным перспективным твердым растворам из МО относятся сравнительно новые тройные твердые растворы (1 – 2x)BiScO₃·(2 – y)xPbTiO₃·yxPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ((1–2x)BS·(2–y)PT·yxPMN) [4–9]. Установлено, что для разреза этой системы с y = 1.0 МО лежит около x = 0.42, вблизи этого состава образцы характеризуются высоким пьезомодулем d₃₃ ≈ 500 пКл/Н и уникально низкой добротностью Q ≈ 15 [5, 6]. Снижение механической добротности толщинных колебаний пьезокерамических материалов, используемых в УЗ-дефектоскопии, толщинометрии, медицинской УЗ-диагностической аппаратуре, гидроакустике и т. п., повышает чувствительность аппаратуры и ее разрешающую способность. Систематических исследований других разрезов этой тройной системы не проводилось, положение МО в них не определено.

Целью данной работы является уточнение положения МО в тройной системе BS–PT–PMN,

определение зависимости структурных и электрофизических характеристик образующихся в ней твердых растворов от состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение керамики. Образцы $(1 - 2x)BS \cdot (2 - y)xPT \cdot yxPMN$ с $y = 1.2, 1.0, 0.9, 0.5$ были получены по обычной керамической технологии, составы образцов показаны на концентрационном треугольнике (рис. 1). В качестве исходных реактивов при синтезе использовали оксиды Bi_2O_3 , Sc_2O_3 , Pb_3O_4 , TiO_2 , MgO , Nb_2O_5 с содержанием основного вещества не менее 99.8%. Оксиды, взятые в пропорциях, соответствующих стехиометрическим составам, смешивали и перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта до однородного состояния. Полученные смеси обжигали в негерметично закрытых алундовых тиглях при $t = 860^\circ\text{C}$ в течение $\tau = 4$ ч. Продукты обжига перетирали с добавлением 5 мас. % водного раствора поливинилового спирта. Из полученной формовочной массы методом одноосного прессования под давлением 15 МПа были получены цилиндрические диски диаметром 10 и толщиной 1–2 мм. Полученные заготовки спекали при $t = 1180\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в засыпке из того же материала для предотвращения изменения состава вследствие летучести оксидов PbO и Bi_2O_3 при высоких температурах. Для электрофизических исследований на базисные поверхности спеченных дисков наносили электроды путем вжигания серебросодержащей пасты. Поляризацию образцов проводили приложением к ним постоянного электрического поля напряженностью $E = 2.5$ кВ/см. При этом образцы за 30 мин нагревали до 550 К, выдерживали при этой температуре в течение 10 мин, после чего в течение 1 ч охлаждали под полем до комнатной температуры. Выбор величины поляризующего поля определялся, с одной стороны, стремлением приложить к образцам максимально высокое напряжение, а с другой – учетом пробойного напряжения изучаемых образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (“Буревестник”, Россия) с использованием CuK_α -излучения и Ge в качестве внутреннего эталона.

Рентгеноструктурные исследования методом Ритвельда проводили с использованием дифрактометра Ultima IV фирмы Rigaku (Япония): рентгенооптическая схема по Брэггу–Брентано, диапазон углов по шкале 2θ от 19° до 125° , непрерывный режим съемки, скорость сканирования 2 град/мин, шаг 0.01° , CuK_α -излучение, никелевый фильтр,

высокоскоростной детектор D/teX, напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, ток 30 мА.

Измерения действительной части (ϵ_1) комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = (\epsilon_1 - i\epsilon_2)$) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ синтезированных образцов были проведены с использованием измерителя иммитанса Е7-30 (МНИПИ, Белоруссия) в области температур $T = 295\text{--}700$ К и диапазоне частот $f = 25$ Гц–1 МГц. Измерения выполняли в режиме нагрева со скоростью 2.5 К/мин на исходных (неполяризованных) и на поляризованных образцах. На отдельных образцах были выполнены также диэлектрические измерения после их термической деполяризации. Мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_2 определяли по формуле $\epsilon_2 = \epsilon_1 \text{tg}\delta$.

Определение пьезомодуля d_{33} поляризованных образцов проводили квазистатическим методом с использованием прибора Piezoelectric d_{33} meter, model YE2730 (APC International, Ltd., USA).

Изучение токов термостимулированной деполяризации ($j(T)$) поляризованных образцов выполняли в режиме короткого замыкания универсальным вольтметром В7-30 при нагреве образцов со скоростью 0.2–0.4 К/с в диапазоне 300–700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгендифракционных исследований. РФА показывает, что образцы с невысоким содержанием BS ($(1 - 2x) \lesssim 0.5$) практически однофазны и состоят из твердых растворов со структурой перовскита (рис. 2). Неоднофазность образцов с высоким содержанием BS и наличие в них фаз с неперовскитной структурой вызвано, очевидно, тем, что образование перовскитной фазы BS происходит только при синтезе под высоким давлением ($p \sim 6$ ГПа [13]). В некоторых образцах с $(1 - 2x) \lesssim 0.5$ РФА показал присутствие также малого количества (<5 мас. %) примесной фазы со структурой пироклора (P).

Анализ дифрактограмм показывает, что твердые растворы с высоким содержанием РТ и низким содержанием BS, PMN ($y < 1.3$, $(1 - 2x) \lesssim 0.36 + 0.14y/1.3$) (рис. 1) имеют тетрагональную (T) симметрию. На дифрактограммах этих твердых растворов наблюдается характерное для тетрагонального искажения кубической кристаллической структуры расщепление дифракционных пиков. Рост содержания BS в твердых растворах вызывает уменьшение тетрагонального искажения решетки, которое при достижении некоторой концентрации BS исчезает и кристаллическая решетка твердых растворов становится кубической (C). По резуль-

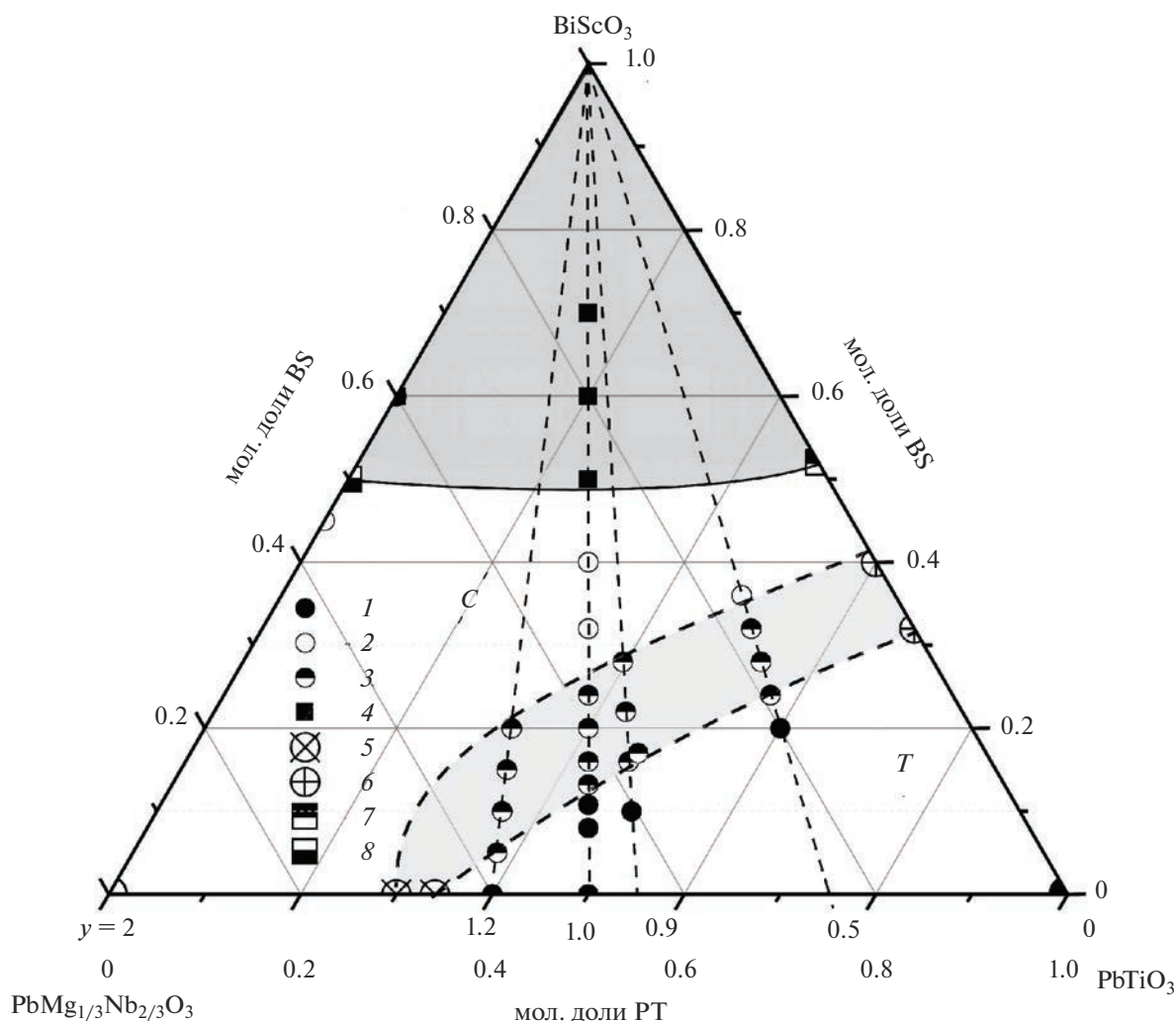


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы BS–PT–PMN $((1 - 2x)BS \cdot (2 - y)xPT \cdot yxPMN)$: 1–4 – составы образцов, лежащие в области образования твердых растворов с T (1) и C (2) решетками, в МО 3 (выделена светло-серым цветом) и в области неоднородности 4 (выделена темно-серым цветом); 5, 6 – границы МО в системах PT–PMN [10] BS–PT [11–13], 7, 8 – границы многофазной области в системах BS–PT и BS–PMN по данным [13] и нашим данным соответственно.

татам индирования дифрактограмм были определены параметры элементарной ячейки твердых растворов, их концентрационные зависимости показаны на рис. 3.

Происходящее изменение симметрии твердых растворов при изменении их состава указывает на то, что в изучаемой системе происходит морфотропный фазовый переход (МФП). Анализ профиля рефлексов с применением метода Ритвельда показывает, что в промежуточной области составов между T - и C -областями образцы состоят из смеси твердых растворов со структурой перовскита разной симметрии: тетрагональных плюс кубических и кубических плюс моноклинных при низком и высоком содержании BS соответственно.

МФП в данной системе осуществляется в конечной области составов, которая является МО. Показанные на рис. 1 границы МО были определены по результатам РФА (включая анализ по методу Ритвельда), анализа концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки твердых растворов и их диэлектрических измерений (см. ниже). В частности, учитывалось то, что при наличии в образцах твердых растворов с T -симметрией кристаллической решетки на зависимостях $\epsilon(T)$ имелись пики СЭ-типа, а для однофазных твердых растворов с C -решеткой – пики релаксационного типа. Найдено, что МО на изученных разрезах с $y = 1.2, 1.0, 0.9$ и 0.5 лежит в интервалах $x = 0.39–0.48, 0.37–0.44, 0.36–0.4$ и $0.32–0.39$ соответственно.

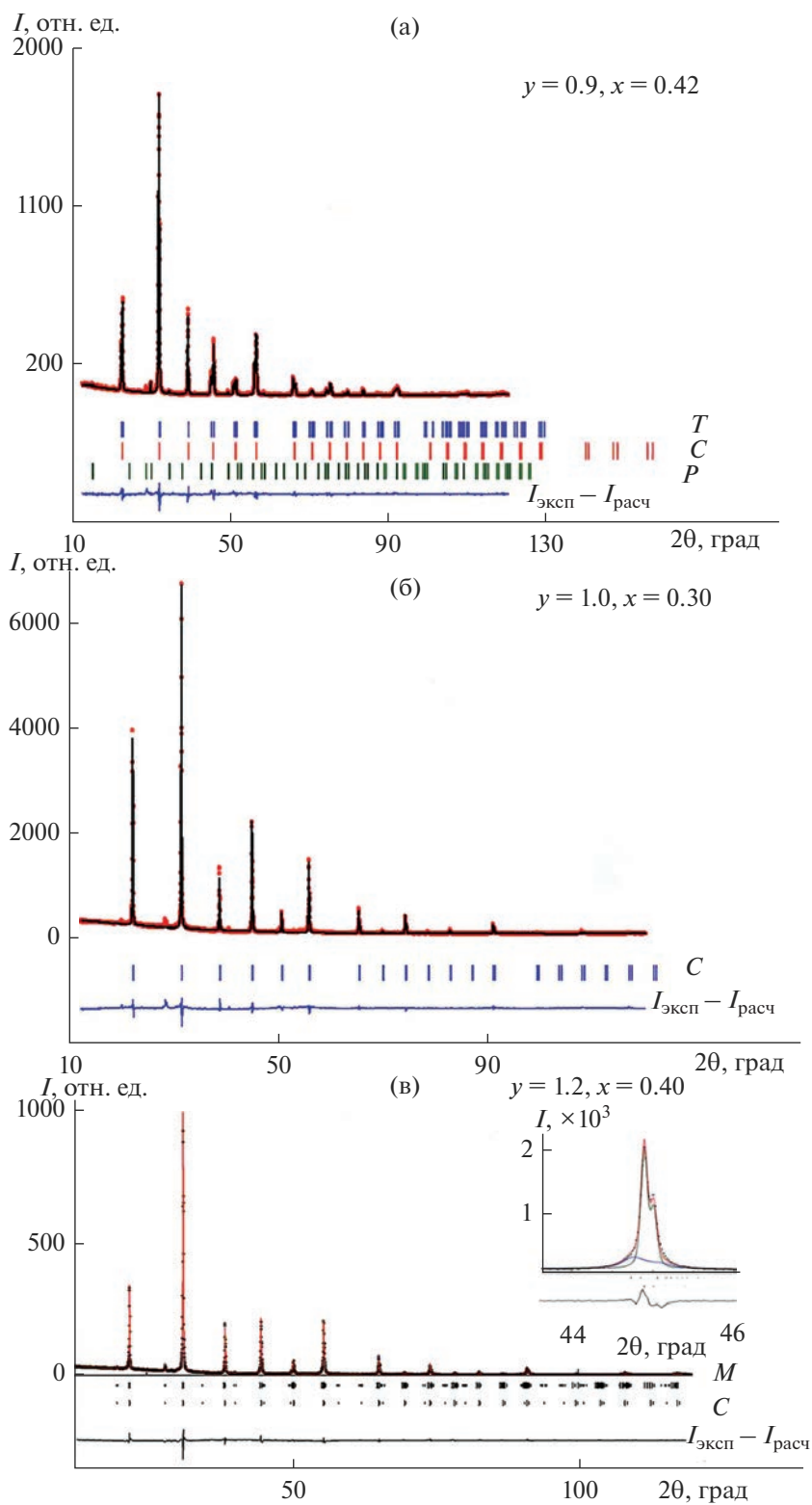


Рис. 2. Рентгendifракционные спектры образцов $(1 - 2x)\text{BS} \cdot (1 - 2y)x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ с графическим представлением результатов уточнения методом Ритвельда; на вставке показан результат моделирования участка спектра с $2\theta = 43.6^\circ - 46^\circ$ с использованием программы WinPLOTR (C, T, P, M – положения рефлексов от кубической, тетрагональной, пироклорной и моноклинной фаз соответственно).

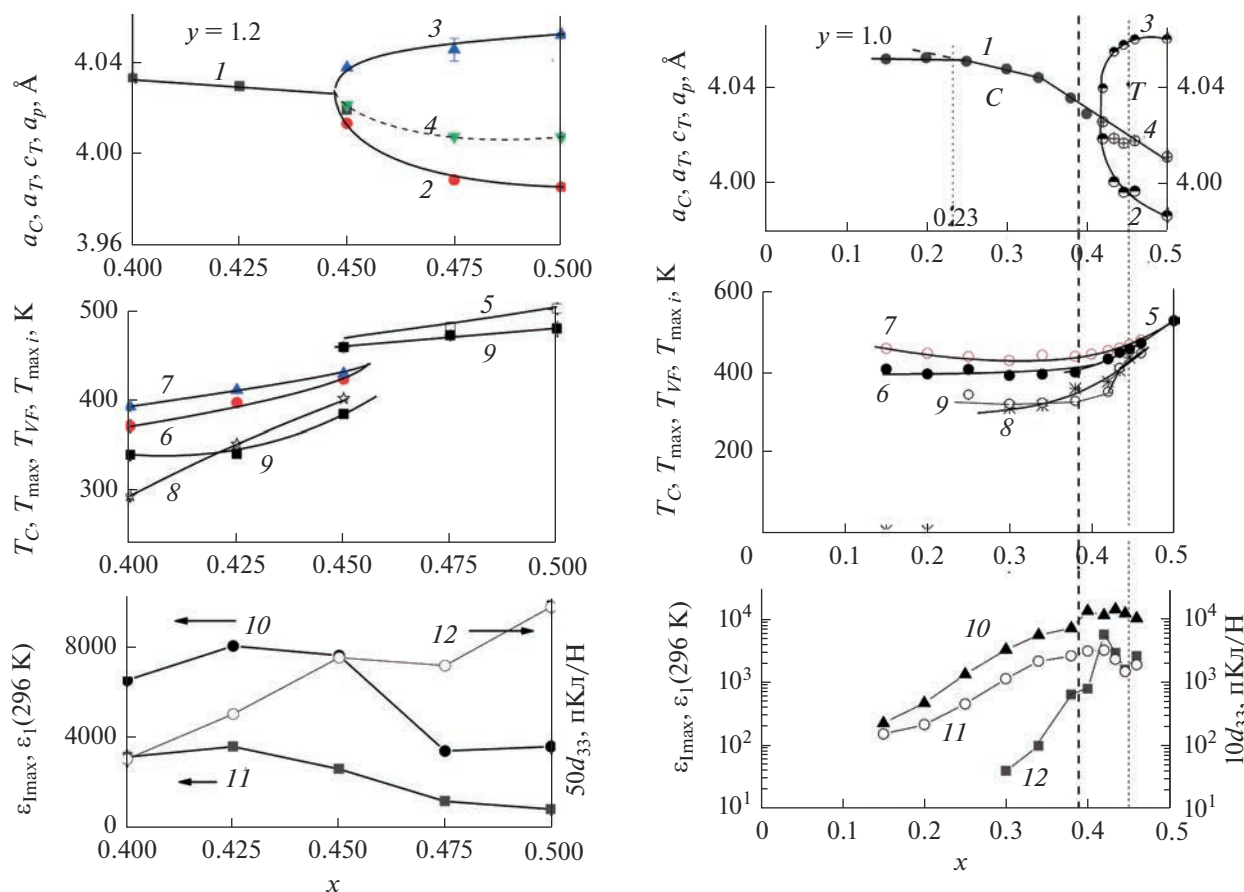


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров кубической a_C (1), тетрагональной a_T (2), c_T (3) и приведенной $a_p = (a_T^2 c_T)^{1/3}$ (4) элементарной ячейки; точки Кюри T_C (5); температур релаксационных максимумов $T_{\max}$ на зависимостях $\varepsilon_1(T)$ при $f=1$ (6), 100 кГц (7); температуры Фогеля–Фулшера T_{VF} (8); температур максимумов на зависимостях $j(T)$ (9); $\varepsilon_{1\max}$ (10) и $\varepsilon_1(296\text{ K})$ при $f=1$ кГц (11), d_{33} (12) для твердых растворов разрезов $(1-2x)\text{BS}-(2-y)\text{xPT-yxPMN}$ с $y=1.2, 1.0, 0.9$ и 0.5 .

Таким образом, результаты рентгенодифракционных исследований показывают, что концентрационный треугольник BS–PT–PMN делится на четыре области (рис. 1), в которых: образцы неоднородны и состоят из неперовскитных фаз (при высоком содержании BS); образцы однофазны и являются твердыми растворами с кристаллической решеткой T - или C -симметрии; образцы представляют собой смесь твердых растворов со структурой перовскита разной симметрии (в МО).

Результаты диэлектрических измерений. На зависимостях действительной $\varepsilon_1(T, f)$ части комплексной диэлектрической проницаемости образцов имеются выраженные максимумы, положение которых либо зависит, либо не зависит от частоты измерительного поля f (рис. 4: $y=1.0, x=0.46$; $y=0.9, x=0.45$; $y=0.5, x=0.38$).

Максимумы на зависимостях $\varepsilon_1(T, f)$, положение которых на температурной шкале не зависит

от частоты, наблюдаются для образцов твердых растворов с T -симметрией кристаллической решетки, составы этих образцов прилегают к углу РТ концентрационного треугольника (рис. 1). Они, очевидно, вызваны СЭ-фазовым переходом и соответствуют их точке Кюри T_C , что подтверждается измерениями зависимостей $j(T)$. На зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ для этих образцов имеется довольно острый максимум, лежащий примерно на 15 К ниже T_C , его положение не зависит от f .

Смещение температур максимумов действительной ($T_{\max}$) и мнимой ($T_{\max i}$) частей диэлектрической проницаемости с частотой для твердых растворов с C -решеткой с высоким содержанием PMN и/или BS ($y > 1.4, 0 \leq (1-2x) \lesssim 0.5$; $y < 1.4, (1-2x) \gtrsim 0.40 + 0.10y/1.4$) (рис. 4, 5) свидетельствует об их релаксационном характере. В указанной области при $(1-2x) < 0.40$ твердые растворы проявляют особенности, характерные для сегне-

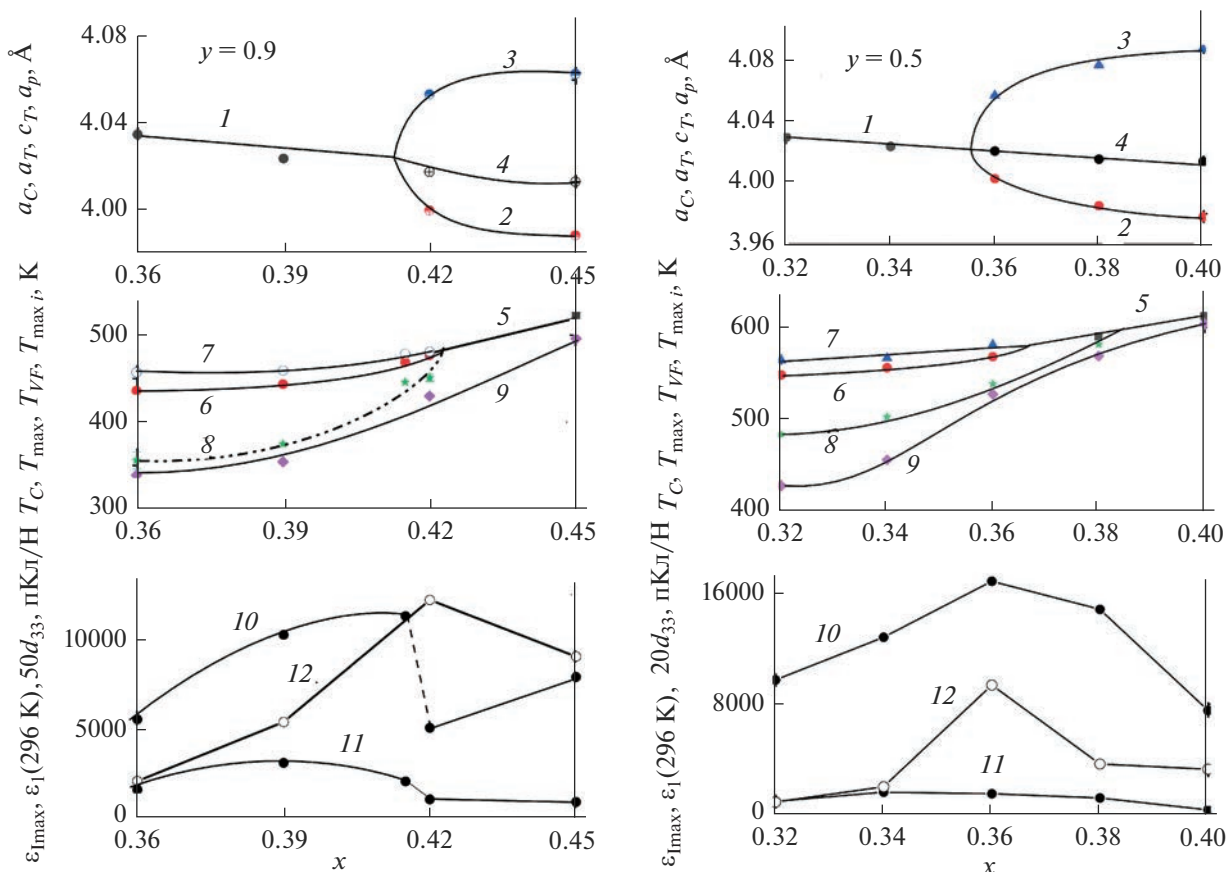


Рис. 3. Окончание

тоэлектриков-релаксоров (СЭ-Р) типа PMN [1, 14]: наличие на их зависимостях $\epsilon_1(T)$ и $\epsilon_2(T)$ широких максимумов, положения $T_{\max}$ и $T_{\max i}$ которых смещаются в сторону высоких температур с ростом частоты f ; проявление выраженной дисперсии ϵ_1 при $T < T_{\max}$; подчинение зависимости $T_{\max i}(f)$ закону Фогеля–Фулшера $f = f_0 \exp[E_a/k_B(T_{\max i} - T_{VF})]$, где k_B – константа Больцмана, f_0 , E_a , T_{VF} – подгоночные параметры, связываемые для канонического СЭ-Р PMN с частотой попыток преодоления потенциального барьера, энергией активации, температурой Фогеля–Фулшера, ниже которой происходит замораживание динамики электрических диполей и переход СЭ-Р из эргодического в неэргодическое состояние [14]. Определенные при описании зависимостей $T_{\max i}(f)$ формулой Фогеля–Фулшера параметры f_0 , E_a , T_{VF} ($f_0 = 10^9$ – 10^{13} , $E_a = 0.03$ – 0.25 эВ, $T_{VF} = 220$ – 540 К) имеют для образцов с $(1 - 2x) \lesssim 0.40$ характерные для СЭ-Р значения [14]. Учитывая эти результаты, а также данные [4–9], можно заключить, что твердые растворы таких составов относятся к СЭ-Р.

На зависимостях $\text{tg} \delta(T)$ для этих образцов при температурах, лежащих на 40–50 К ниже $T_{\max}$, наблюдаются широкие слабо зависящие от частоты платообразные максимумы, простирающиеся в область низких температур (рис. 4: $y = 1.2$, $x = 0.45$; $y = 1.0$, $x = 0.34$; $y = 1.0$, $x = 0.42$; $y = 0.9$, $x = 0.39$). Такой вид зависимостей $\text{tg} \delta(T, f)$ характерен для СЭ-Р, в которых релаксируют не отдельные диполи, а полярные нанодомены с широким спектром времен релаксации. Наблюдаемые резкие нарастания величин ϵ и $\text{tg} \delta$ при $T > 550$ К с максимумами и перегибами связаны, по всей видимости, с ростом проводимости и релаксационными механизмами поляризации с участием кислородных вакансий [15].

Рост содержания несегнетоэлектрической компоненты BS в образцах в области $x < 0.30$ вызывает довольно быстрое уменьшение величины максимума $\epsilon_{1\max}$ на зависимости $\epsilon_1(T, f)$ при $T_{\max}$, что сопровождается существенным усилением зависимости $T_{\max}$ от частоты: $T_{\max}(f = 200 \text{ кГц}) - T_{\max}(f = 100 \text{ Гц})$ растет от 20 К для $y, x = 1.0, 0.46$ до 90 К для $y, x = 1.0, 0.15$. Результаты РФА позволяют заключить, что

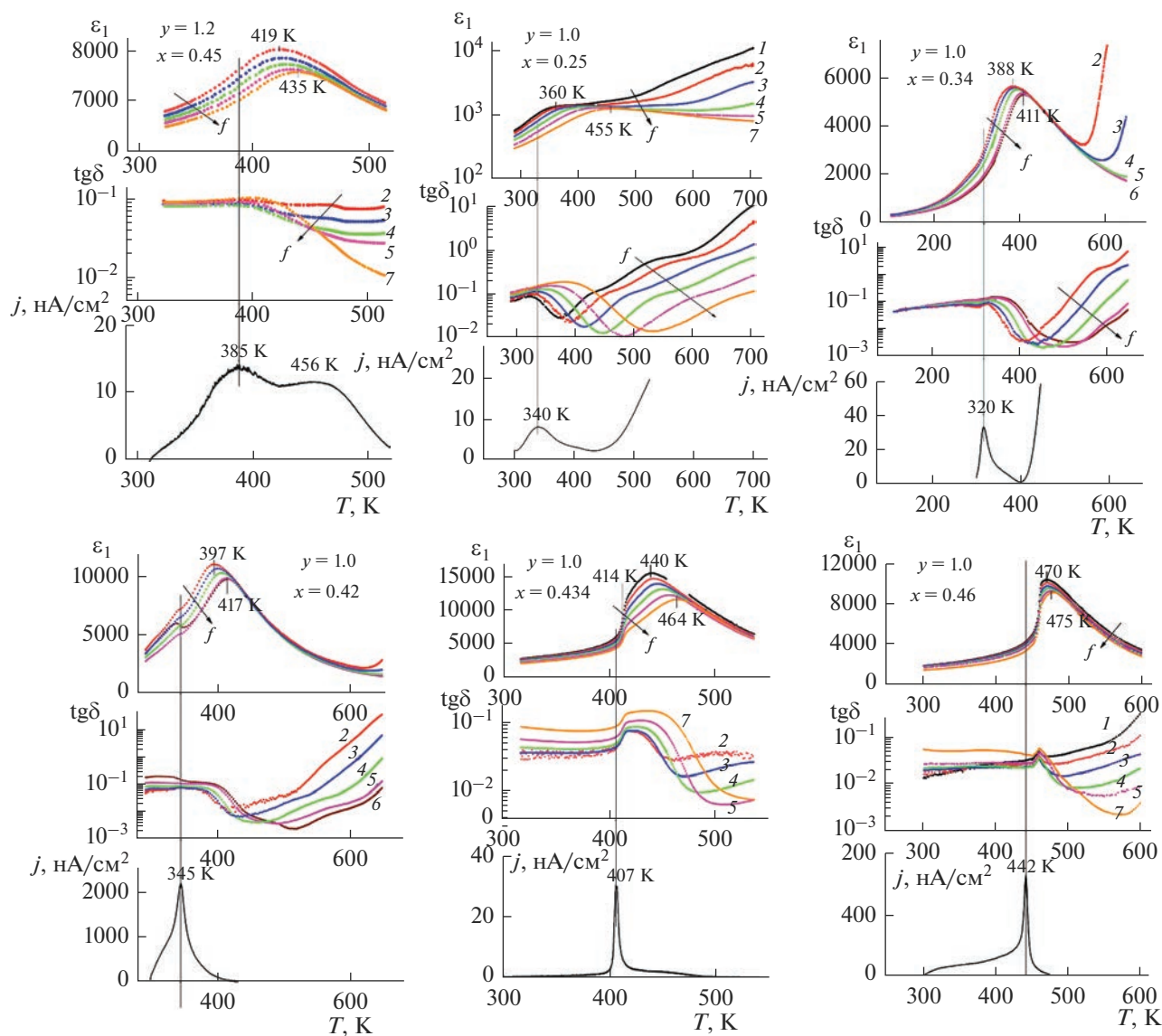


Рис 4. Зависимости $\epsilon_1(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ (измеренные на частотах $f = 25$ (1), 120 Гц (2), 1 (3), 10 (4), 100 (5), 200 (6) и 1000 кГц (7)) и плотности тока $j(T)$ образцов $(1 - 2x)\text{BS} \cdot (2 - y)\text{xPT} \cdot \text{xPMN}$ (измерения на образцах с $y, x = 1.0, 0.42$ и $0.5, 0.34$ выполнены на поляризованных образцах, на остальных образцах – на неполяризованных).

указанное снижение $\epsilon_{1\text{max}}$ вызвано изменением диэлектрических свойств твердых растворов с ростом в них содержания BS, а не появлением в образцах при $x < 0.25$ примесных фаз. Платообразный максимум на зависимости $\text{tg}\delta(T)$ при низких температурах ($T < T_{\text{max}}$) с ростом содержания в образцах BS преобразуется в характерный для обычных релаксационных процессов размытый одиночный максимум (рис. 4), проявляющий сильную частотную дисперсию.

Можно предположить, что указанные изменения вызваны трансформацией СЭ-Р-свойств рассматриваемых твердых растворов с ростом в них

содержания BS в свойства, характерные для дипольного стекла (ДС). Такая трансформация вызвана, по всей видимости, уменьшением в образцах содержания катионов Pb^{2+} , которые играют ключевую роль в возникновении СЭ-Р-свойств в Pb-содержащих перовскитах [14].

На зависимостях $\epsilon_1(T, f)$ для образцов, составы которых лежат в МО, наблюдаются две особенности в виде выраженных максимума и излома. Так, зависимости $\epsilon_1(T)$ для образцов с y, x , равными 1.0, 0.434; 1.0, 0.446; 0.9, 0.415, проявляют выраженные максимумы при 450, 460 и 480 К соответственно. Положение этих максимумов смещается

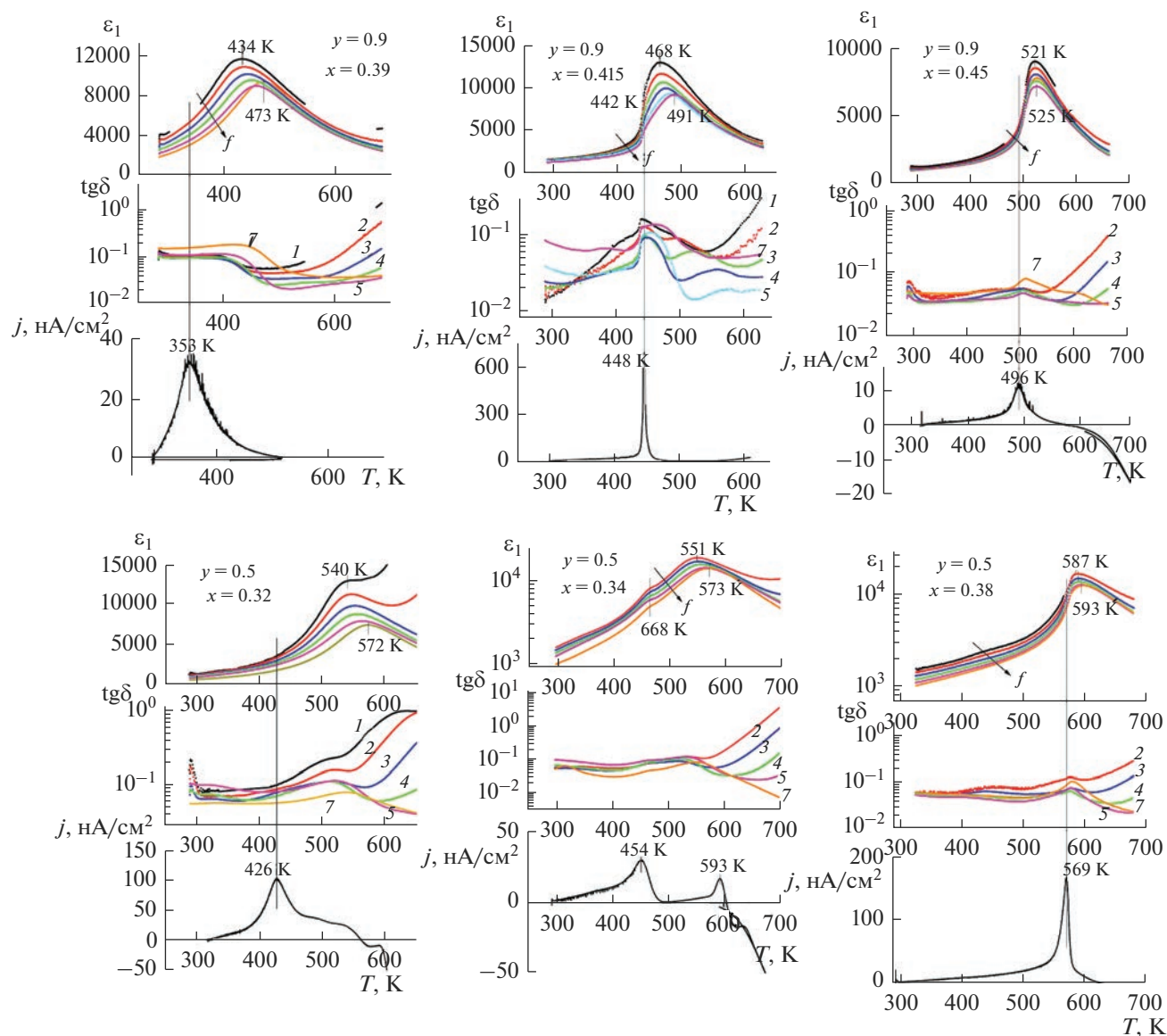


Рис 4. Окончание

с частотой в сторону высоких температур, что свидетельствует об их релаксационном характере. Близость составов рассматриваемых образцов к СЭ-Р-составам и подчинение для них зависимости $T_{\max} i(f)$ высокотемпературных максимумов закону Фогеля—Фулшера позволяют заключить, что они являются проявлением СЭ-Р-свойств. На низкотемпературном склоне релаксационного максимума имеется выраженный излом (при $T_C = 414$, 444 и 442 К соответственно), положение которого от частоты не зависит (рис. 4: $y = 1.0$, $x = 0.434$; $y = 0.9$, $x = 0.415$). Этот излом вызван, очевидно, спонтанным переходом образцов при понижении температуры из СЭ-Р-состояния в СЭ-состояние, что подтверждается результатами анализа за-

висимостей $j(T)$. На зависимостях $j(T)$ в области T_C наблюдаются выраженные максимумы, выше T_C j уменьшаются до низких значений (рис. 4: $y = 1.0$, $x = 0.434$; $y = 0.9$, $x = 0.415$), что характерно для СЭ-фазовых переходов.

В твердых растворах с $y, x = 1.0, 0.42$ и $0.5, 0.34$ аналогичные СЭ-фазовые переходы при 345 и 468 К появляются только после их поляризации. Это заключение сделано на основании сравнения зависимостей $\epsilon_1(T, f)$ и $j(T)$, измеренных на рассматриваемых образцах до и после их поляризации. В этих твердых растворах переход из СЭ-Р- в СЭ-состояние с $T_C = 345$ и 470 К индуцируется приложением электрического поля с напряжен-

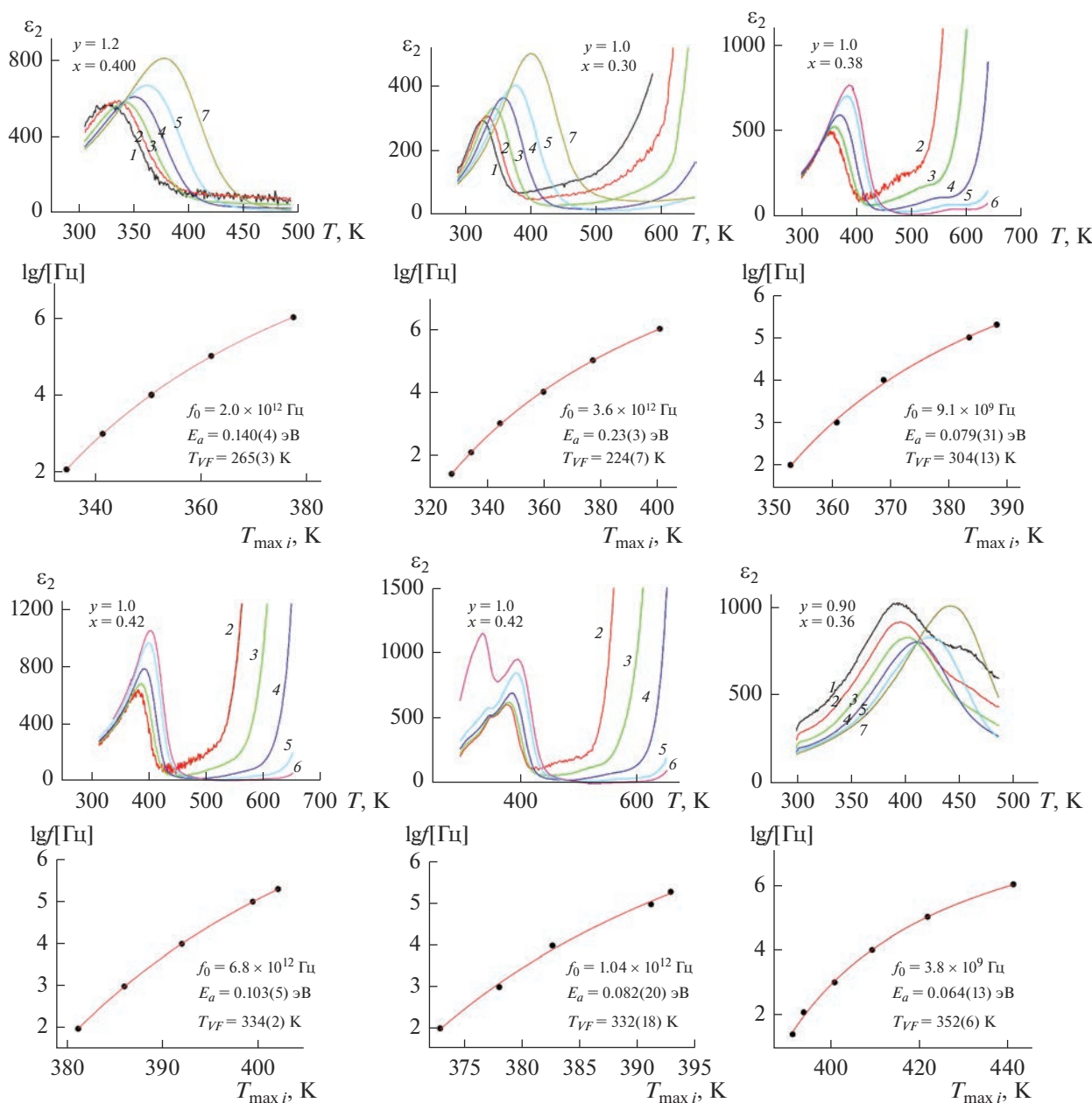


Рис. 5. Зависимости $\varepsilon_2(T, f)$ и $T_{\max}(f)$ для неполяризованных образцов с $y, x = 1.2, 0.40; 1.0, 0.30; 1.0, 0.38; 1.0, 0.42; 0.90, 0.36$ и для поляризованного образца с $y, x = 1.0, 0.40$ (на нижних панелях приведены результаты фиттирования зависимостей $T_{\max}(f)$ формулой Фогеля–Фулшера).

ностью $\gtrsim 2.0$ кВ/см, возникшее при этом СЭ-состояние сохраняется и после снятия поля. После нагрева образцов до 1070 К, приводящего к их термической деполяризации, СЭ-фазовый переход не проявлялся.

Концентрационные зависимости T_C , $T_{\max}$, T_{VF} , максимума диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{1\max}$ при T_C или $T_{\max}$, ε_1 при $T = 296$ К, а также пьезомодуля d_{33} приведены на рис. 3. В области составов, лежащих в МО, эти зависимости проявляют

немонотонное поведение. В частности, значения d_{33} имеют в этой области максимальные значения (достигающие 580 пКл/Н при $y, x = 1, 0.42$ и 470 пКл/Н при $y, x = 0.5, 0.36$).

Токи термостимулированной деполяризации (ТТСД). Зависимости $j(T)$ для образцов характеризуются наличием выраженных максимумов (рис. 4). Для СЭ-составов положение этих максимумов лежит на ≈ 20 К ниже положения максимума диэлектрической проницаемости. В этом случае

максимумы $j(T)$ являются, очевидно, следствием СЭ-фазового перехода. Для СЭ-Р-составов положение максимума токов лежит гораздо ниже, чем для СЭ-составов, это различие может достигать 50–150 К. Положения на температурной шкале максимумов тока для СЭ-Р-составов с точностью ± 20 К согласуются с температурой Фогеля–Фулшера, при которой происходит переход из эргодического в неэргодическое состояние (т. н. замораживание нанообластей).

На зависимостях $j(T)$ для образцов с $y, x = 0.90, 0.45; 0.5, 0.32; 0.5, 0.34$ выше T_C наблюдается изменение знака тока. Это можно объяснить изменением зависящих от температуры и предистории образцов соотношений величин и знаков токов деполяризации и ТТСД (возникающих из-за перераспределения зарядов на дефектах при нагреве), являющихся составными компонентами измеряемых токов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По обычной керамической технологии получены образцы тройной системы BS–PT–PMN, составы которых лежат на квазибинарных разрезах, $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot (2 - y)x\text{PbTiO}_3 \cdot yx\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $y = 1.2, 1.0, 0.9, 0.5$.

Результаты РФА указывают на то, что при комнатной температуре образцы с $(1 - 2x) \lesssim 0.5$ представляют собой твердые растворы со структурой перовскита. В области составов с высоким содержанием РТ и низким содержанием BS, PMN ($y < 1.3$, $(1 - 2x) \lesssim 0.36 + 0.14y/1.3$) твердые растворы имеют тетрагональную (T) симметрию, которая при росте в образцах содержания BS трансформируется в кубическую (C). В промежуточной между T и C концентрационной области в образцах сосуществуют твердые растворы разной симметрии, эта область является МО. Методом Ритвельда, а также по результатам изучения концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки $a(x)$, $c(x)$ и температур максимумов диэлектрической проницаемости $T_C(x)$, $T_{\max}(x)$ определены границы МО: $0.39 < x < 0.48$ для $y = 1.2$, $0.37 < x < 0.44$ для $y = 1.0$, $0.36 < x < 0.42$ для $y = 0.9$ и $0.32 < x < 0.39$ для $y = 0.5$.

Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_1 и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ твердых растворов в области температур $T = 295\text{--}700$ К и диапазоне частот $f = 25$ Гц–1 МГц, а также $j(T)$ в области 300–700 К. Установлено, что твердые растворы с T -симметрией обладают обычными СЭ-свойствами типа BaTiO_3 , PbTiO_3 , которые при росте

содержания BS (до $(1 - 2x) = 0.40$) и/или PMN трансформируются в СЭ-Р-свойства. На основе анализа данных об изменении диэлектрических свойств образцов при дальнейшем увеличении в них содержания BS сделано предположение о том, что они приобретают свойства дипольного стекла со слабыми взаимодействиями между диполями. В промежуточной области между СЭ- и СЭ-Р-составами в твердых растворах при понижении температуры наблюдаются или спонтанные, или индуцированные электрическим полем переходы из СЭ-Р- в СЭ-состояние.

Для изученных разрезов определены концентрационные зависимости симметрии и параметров элементарной ячейки твердых растворов, температур максимумов диэлектрической проницаемости на ее температурной зависимости, величины пьезомодуля d_{33} при комнатной температуре. В МО на этих зависимостях наблюдаются немонокотонные изменения, в частности, пьезомодуль d_{33} достигает максимальных значений (580 пКл/Н при $y, x = 1.0, 0.42$ и 470 пКл/Н при $y, x = 0.5, 0.36$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания по созданию новых молодежных лабораторий (проект FSFZ-2022-0007), использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

А.А. Ногай выполнял работу в рамках гранта № AP14972981 министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications / Ed. Ye Z.-G. N. Y.: Woodhead, 2008. 1096 p.
2. Advanced Piezoelectric Materials. Science and Technology / Ed. Uchino K. 2nd Ed. N. Y.: Woodhead, 2017. 848 p.
3. Kania A., Slodczyk A., Ujma Z. Flux Growth and Characterization of $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.009>
4. Stringer C.J., Donnelly N.J., Shrout T.R., Randall C.A., Alberta E.F., Hackenberger W.S. Dielectric Characteristics of Perovskite-Structured High-Temperature Relaxor Ferroelectrics: the $\text{BiScO}_3\text{--Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ Ternary System // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 6. P. 1781–1787. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02298.x>
5. Буш А.А., Каменцев К.Е., Лаврентьев А.М., Сегалла А.Г., Фетисов Ю.К. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических образцов твердых

- растворов $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.46$) // Неорг. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 865–871.
<https://doi.org/10.1134/S0020168511070065>
6. Буш А.А., Каменцев К.Е., Бехтин М.А., Сегалла А.Г. Сегнетоэлектрические-релаксорные свойства образцов системы. $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.46$) // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 36–44.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.01.43947.431>
 7. Xie G. Structure and Electrical Properties of PMN–BS–PT Piezoelectric Ceramics // Symp. on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (Oct. 27–30). Chengdu, Sichuan 2017. P. 537–540.
<https://doi.org/10.1109/SPAWDA.2017.8340285>
 8. Talanov M.V., Bush A.A., Kamentsev K.E., Sirotinkin V.P., Segalla A.G. Structure-Property Relationships in BiScO_3 – PbTiO_3 – $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 2. P. 683–693.
<https://doi.org/10.1111/jace.15225>
 9. Спицин А.И., Буш А.А., Каменцев К.Е., Сиротинкин В.П., Таланов М.В. Получение, структурные и электрофизические исследования сегнетокерамических образцов системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0.50$ // Тонкие хим. технологии. 2019. Т. 14. № 3. С. 78–89.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-78-89>
 10. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gao J., Ye Z.-G. Phase Diagram of the Ferroelectric Relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 054104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054104>
 11. Eitel R., Zhang S., Shrout T., Randall C.A., Levin I. Phase Diagram of the Perovskite System $(1-x)\text{BiScO}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2828–2831.
<https://doi.org/10.1063/1.1777810>
 12. Chaigneau J., Kiat J.M., Malibert C., Bogicevic C. Morphotropic Phase Boundaries in $(\text{BiScO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ ($0.60 < x < 0.75$) and Their Relation to Chemical Composition and Polar Order // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 094111.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.094111>
 13. Inaguma Y., Miyaguchi A., Yoshida M., Katsumata T., Shimojo Y., Wang R., Sekiya T. High-Pressure Synthesis and Ferroelectric Properties in Perovskite-Type BiScO_3 – PbTiO_3 Solid Solution // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 1. P. 231–235.
<https://doi.org/10.1063/1.1629394>
 14. Bokov A., Ye Z.-G. Recent Progress in Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 31–52.
<https://doi.org/10.1142/S2010135X1241010X>
 15. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse Dielectric Anomaly in Perovskite-Type Ferroelectric Oxides in the Temperature Range of 400–700°C // J. Appl. Phys. 2003. V. 84. № 3. P. 1904–1911.
<https://doi.org/10.1063/1.1589595>

УДК 54.057;54.061

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГЕКСАБОРИДОВ РЗМ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. Д. О. Чухванцев¹, *, Н. И. Шуров¹, И. Д. Закирьянова¹, Е. С. Филатов¹¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук, Академическая ул., 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: malogorka@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Методами КРС и ИК-спектроскопии исследованы хлоридно-оксидные расплавы, которые использовали для электролиза различных боридов кальция и РЗМ. На основании проведенных исследований и анализа литературных данных предложен механизм последовательного перехода твердых оксидов лантаноидов в расплаве хлорида кальция в ионную форму. С помощью хронопотенциометрического метода и циклической вольтамперометрии показано, что образование борида протекает в два этапа. Предложена суммарная реакция, описывающая процесс электрохимического синтеза боридов. Представленный механизм не противоречит законам химической термодинамики и позволяет описать предложенные обменные и электродные реакции.

Ключевые слова: гексаборид, хлоридно-оксидный расплав, растворимость**DOI:** 10.31857/S0002337X23120035, **EDN:** BENATA

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические, химические и механические свойства боридов редкоземельных металлов (РЗМ) являются предпосылкой к их использованию в качестве модификаторов жаростойкой спецкерамики, абразивных материалов, поглотителей нейтронов и т.д. [1–7]. Особо следует отметить их использование в качестве полупроводников, а также возможность применения в области спинтроники [1, 4, 5, 8–10].

При электрохимическом способе синтеза боридов РЗМ в качестве источников РЗМ используют их фториды или хлориды. Поэтому большинство исследований направлены на изучение хлоридных и хлоридно-фторидных систем [11–13]. Известна единственная работа об использовании боратов в качестве источника бора для синтеза CaB_6 в расплаве $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ [14].

В предыдущих исследованиях экспериментально была доказана возможность получения как индивидуальных боридов РЗМ (LnB_6) [15, 16], так и сложных боридов ($\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$) [17] методом электрохимического синтеза в хлоридно-оксидных расплавах состава $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ на инертном катоде в воздушной атмосфере. Преимуществами данного метода являются использование в качестве сырья более дешевых оксидов РЗМ по сравнению с их галогенидами, отсутствие

защитной атмосферы аргона, а также возможность ведения процесса фактически “непрерывно” при соблюдении ряда условий.

В отсутствие диаграмм состояния систем $\text{CaCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{CaCl}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$, $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3$ и данных по растворимости оксидов лантаноидов в расплаве хлорида кальция практически невозможно описать механизм процесса электролиза. Ранее мы показали [18], что растворимость оксида бора в хлориде кальция возможна лишь в присутствии оксида кальция за счет обменной реакции и высказали некоторые предположения о механизме образования боридов РЗМ в хлоридно-оксидных системах [15–19].

Данная работы посвящена изучению процесса перехода твердого оксида РЗМ в ионную форму в расплаве хлорида кальция и последующего электролиза боридов РЗМ в хлоридно-оксидных расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактивов использовали заранее приготовленные по известной методике соединения: CaCl_2 , B_2O_3 , Gd_2O_3 , CaO , La_2O_3 .

Хлорид кальция CaCl_2 квалификации “ч.” сушили при 200°C в вакууме, в течение 2 ч, затем плавили в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C.

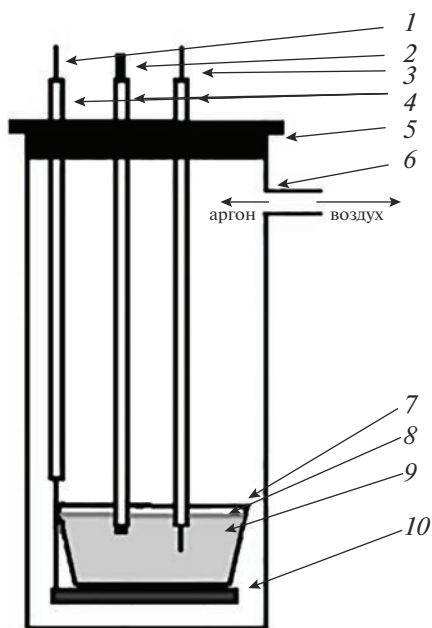


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – молибденовый токоподвод, 2 – молибденовый рабочий электрод, 3 – платиновый квазиэлектрод сравнения, 4 – алуновые трубки, 5 – резиновая пробка, 6 – кварцевая пробирка, 7 – стеклоуглеродный тигель-противоэлектрод, 8 – слой жидкого V_2O_5 , 9 – хлоридно-оксидный расплав, 10 – графитовая подложка.

Оксид бора B_2O_3 квалификации “ч.д.а.” сушили при $200^\circ C$ под вакуумом в течение 2 ч, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при $850^\circ C$.

Оксид гадолиния Gd_2O_3 “ч.д.а.” прокаливали при $600^\circ C$ под вакуумом в течение 3 ч.

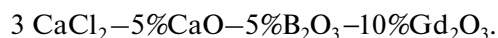
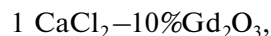
Оксид лантана La_2O_3 “ч.д.а.” прокаливали при $600^\circ C$ под вакуумом в течение 3 ч.

Оксид кальция CaO “ч.д.а.” прокаливали при $600^\circ C$ под вакуумом в течение 3 ч.

После подготовки они были аттестованы методами ИСР-МС и РФА, которые подтвердили их соответствие указанным маркировкам. До проведения эксперимента подготовленные соли хранились в плотно закрытых банках в инертном боксе.

Исследование механизма взаимодействия оксидов РЗМ в расплаве $CaCl_2$. При исследовании растворимости был использован метод изотермического насыщения. Для обезвоживания хлорида кальция через его расплав на протяжении 1 ч барботировали хлороводород. После этого загружали в расплав необходимое количество оксидов, перемешивали потоком аргона на протяжении 2 ч, выдерживали не менее 1 ч, чтобы все нерастворившиеся частицы осели на дно кварцевой пробирки. Полноту седиментации контролировали световым лучом до достижения прозрачности со-

левого расплава. Только после этого брали пробу из средней части расплава. Были исследованы следующие системы (мас. %):



Анализ застывших и растертых солевых пластов проводили с помощью методов КРС-спектроскопии (Raman microscope spectrometer U1000 Renishaw, Великобритания) и ИК-спектроскопии (ИК-фурье-спектрометр Tensor 27, Bruker, Германия). Для регистрации ИК-спектров порошок плава наносили тонким слоем между двумя плоскопараллельными оптически прозрачными окнами, изготовленными из монокристаллического KBr.

Потенциостатические исследования. Для экспериментов была изготовлена трехэлектродная электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из молибденового рабочего электрода (катода) с известной площадью поверхности; стеклоуглеродного тигля, который служил противоэлектродом (анодом); платиновой проволоки в качестве электрода сравнения, обратимого по ионам кислорода. Все электроды были помещены в алуновые трубки.

В стеклоуглеродный тигель загружали необходимое количество реагентов (мас. %) $CaCl_2 + 5\%B_2O_3 + 2\%CaO$ или $CaCl_2 + 5\%B_2O_3 + 2\%CaO + 5\%La_2O_3$. Данные системы были выбраны на основе анализа фазовых диаграмм $Ca\text{--}B$ и $La\text{--}B$, в которых существуют только CaB_6 и LaB_6 соответственно. Результаты проведенных опытов [15, 19] подтвердили возможность получения в данных системах однофазного продукта на рабочем электроде. Тигель помещали в кварцевую пробирку на специальную графитовую подставку с токоподводом, закрывали пробкой из вакуумной резины и откачивали воздух. Устанавливали ее в печь, которую нагревали до $200^\circ C$, и выдерживали в течение 20 мин, после чего продолжали медленный нагрев до $830^\circ C$, с откачкой воздуха.

После нагрева в пробирку запускали инертный газ аргон. Затем поочередно опускали рабочий электрод и электрод сравнения в расплав, подключали их к потенциостату/гальваностату AUTOLAB PGSTAT302N, ждали выравнивания стационарного потенциала и проводили необходимые измерения (хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование механизма взаимодействия оксидов РЗМ в расплаве $CaCl_2$. Ранее [18] нами было показано, что B_2O_3 растворяется в $CaCl_2$ только в присутствии CaO с образованием метабората кальция,

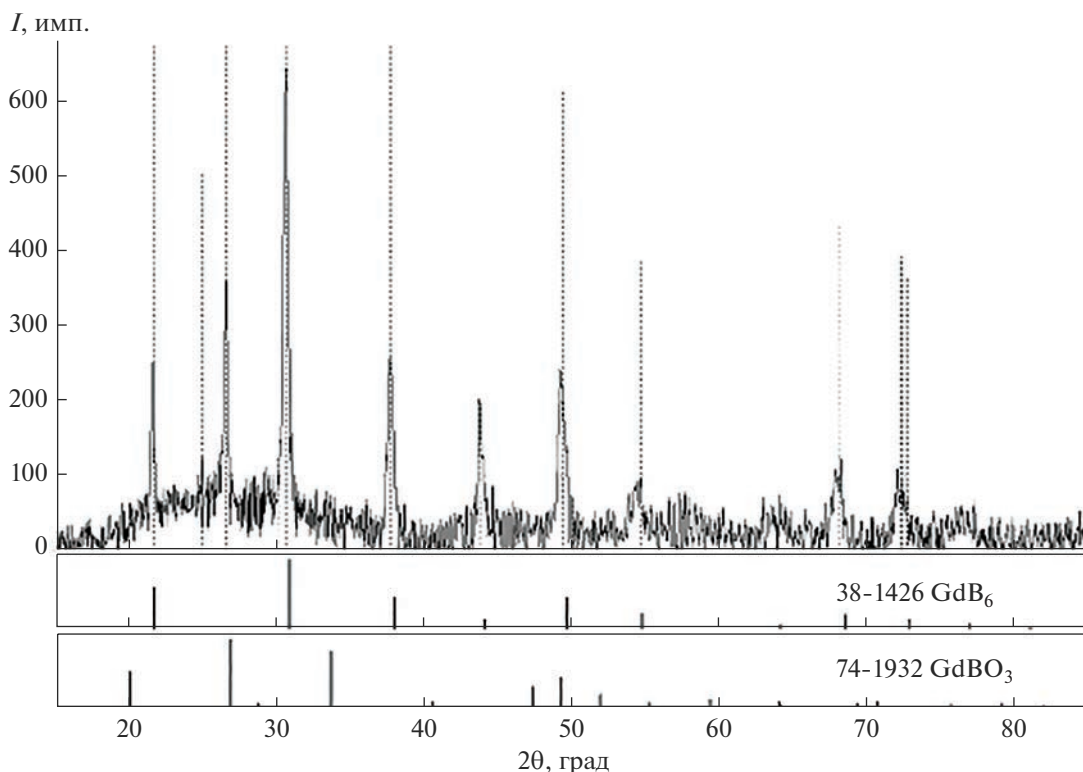
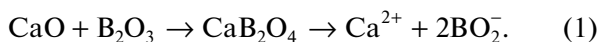


Рис. 2. Дифрактограмма катодного осадка после его первичной отмывки.

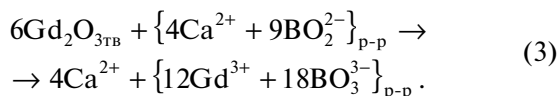
который диссоциирует на ионы Ca^{2+} и BO_2^- по уравнению



Известны [3, 4] соединения моноборатов лантаноидов, которые чаще представляют в виде LnBO_3 , которые растворяются в расплаве CaCl_2 с одновременной диссоциацией:



Для настоящего исследования была выбрана система $\text{CaCl}_2\text{--CaO--B}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$, в которой в процессе экспериментов по синтезу порошка борид гадолиния [16] с помощью РФА была обнаружена наиболее интенсивная линия GdBO_3 (PDF Card No.: 74-1932) (рис. 2), образование которого, наиболее вероятно, происходит по обменной реакции между уже растворенным, диссоциированным CaB_2O_4 и Gd_2O_3 :



Во всех трех системах (указаны выше) после выдержки на дне кварцевой колбы оставался белый осадок. Анализ показал, что он соответствует фазе Gd_2O_3 . Никаких следов растворения оксида гадолиния в системах $\text{CaCl}_2\text{--}10\text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$ и

$\text{CaCl}_2\text{--}5\text{ мас. \% B}_2\text{O}_3\text{--}10\text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$, не содержащих оксида кальция, не обнаружено. Поэтому в данной работе представлены результаты анализов для системы (мас. %): $\text{CaCl}_2\text{--}5\text{ мас. \% CaO--}5\text{ мас. \% B}_2\text{O}_3\text{--}10\text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$.

На ИК-спектрах (рис. 3) можно наблюдать интенсивные полосы, соответствующие колебаниям групп В–О в B_3O_9 в диапазоне $756\text{--}900\text{ см}^{-1}$ [20].

На КРС-спектрах (рис. 4) можно наблюдать фон с наивысшей энергией при 966 см^{-1} , характерный для GdBO_3 . Структура моноклинного GdBO_3 состоит из группировок B_3O_9 и тетраэдров BO_4 [20, 21]. Смещение пиков относительно чистого GdBO_3 , описанного в литературе, может быть обусловлено взаимодействием образца с влагой



Рис. 3. ИК-спектр плава, взятого из расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--B}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$.

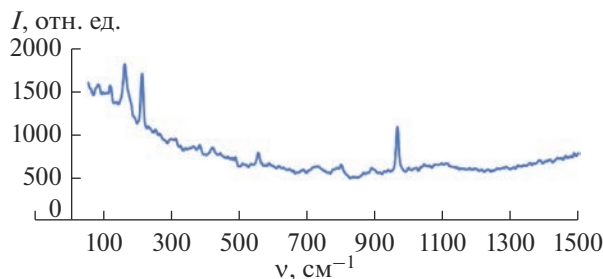


Рис. 4. КРС-спектр плава, взятого из расплава CaCl_2 – CaO – B_2O_3 – Gd_2O_3 .

при снятии спектров в атмосфере воздуха и присутствием других фаз. Таким образом, данные эксперименты подтвердили образование GdBO_3 в застывшем плаве хлорида кальция только за счет взаимодействия с растворенным метабора́том кальция CaB_2O_4 по реакции (3). Диссоциация боратных комплексов в расплаве хлорида кальция в процессе нагрева до 850°C может приводить к образованию других комплексов, отличающихся от зафиксированных при комнатной температуре.

Потенциостатические исследования. Зная площадь рабочего электрода, мы вели его поляризацию с шагом $0.05 \text{ A}/\text{cm}^2$ в гальваностатическом режиме на протяжении 100 с (рис. 5). После ее прекращения записывали $E = f(\tau)$ (кривые выключения).

Ранее проведенные эксперименты по электролизу [15, 19] показали, что осадок в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$ начинает образовываться на молибденовом катоде при достижении плотности тока $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ (рис. 5, кривая 1). После его накопления и отмывки в дистиллированной воде осмотр в оптическом микроскопе показал, что осадок имеет черный цвет, а РФА подтвердил его соответствие фазе CaB_6 из базы данных PDF-2. В расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$ осадок начинает образовываться при плотности тока $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ (рис. 5, кривая 2) потенциал смещается в отрицательную сторону. Цвет осадка приобретает фиолетовый оттенок. Результаты РФА показали, что он соответствует фазе LaB_6 согласно базе данных PDF-2.

Рассчитанные из свободных энергий Гиббса образования боридов при 850°C , взятых из программы HSC 6.0, потенциалы разложения CaB_6 (0.138 В) и LaB_6 (0.135 В) близки. Поэтому можно предположить, что первые задержки потенциала катода при 0.72 и 0.65 В на кривых выключения 1 и 2 соответствуют потенциалам реакции коррозии фаз CaB_6 и LaB_6 соответственно.

Вторая более короткая задержка потенциала при 0.35 В на кривой 1, вероятно, соответствует потен-

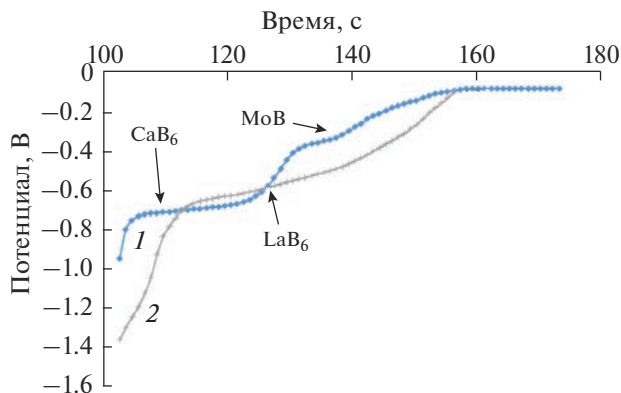


Рис. 5. Кривые выключения после поляризации расплавов различных составов на протяжении 100 с при плотности тока $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$: 1 – $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$; 2 – $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$.

циалу реакции коррозии фазы MoB (рис. 6). Третья длительная задержка потенциала при $\sim 0.08 \text{ В}$ соответствует редокс-потенциалу электролита до начала катодной поляризации.

На первом наклонном участке кривой 2, вероятно, происходит химическое окисление восстановленной формы ионов лантана La^{2+} . На втором, почти горизонтальном, участке происходит растворение фазы LaB_6 . Отсутствие площадки растворения фазы MoB на кривой 2 можно объяснить тем, что при высокой плотности тока и большом потоке ионов La^{3+} и B^{3+} к катоду фаза MoB не успевает накапливаться при первичном осаждении и сформировать свой фазовый слой, т. к. очень быстро закрывается растущей фазой LaB_6 .

Подтвердить независимым методом (например, РФА) наличие указанных фаз в катодном осадке непосредственно в процессе хронопотенциометрии не представляется возможным.

Из таблицы стандартных электродных потенциалов, а также потенциалов разложения оксидов РЗМ и бора, которые рассчитаны из термодинамических данных программы HSC 6.0, следует, что первым на абсолютно инертном катоде должен выделяться бор, который обладает наиболее положительным потенциалом. Но на катоде, образующем сплавы с бором при высоких температурах должен формироваться слой борида, что мы и подтвердили в опытах по гальваностатическому электролизу. По мнению Uchida [22], далее даже при небольшом сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону происходит совместное выделение бора, Ca и La с образованием гексаборидов CaB_6 и LaB_6 и этот потенциал много меньше потенциала выделения чистого лантаноида из его оксида за счет катодной деполяризации при образовании борида.

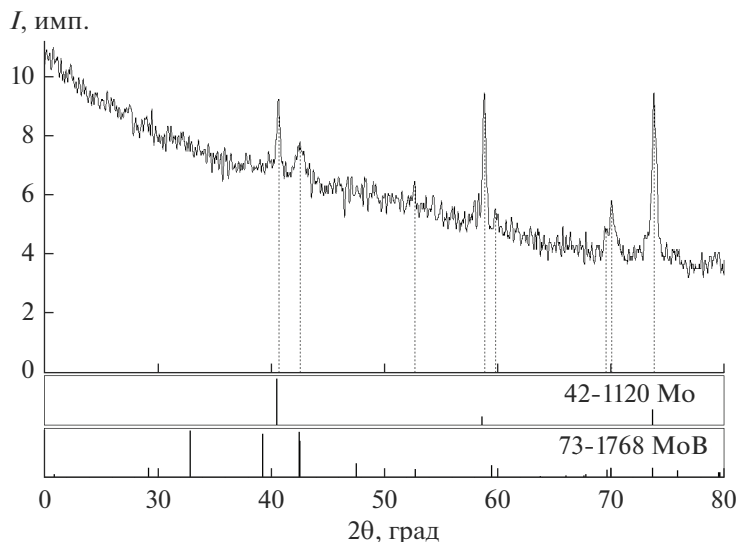


Рис. 6. Дифрактограмма поверхности рабочего электрода после проведения эксперимента.

С целью изучения электровосстановления боридов CaB_6 и LaB_6 был использован метод ЦВА. При скорости развертки потенциала 0.1 В/с, выбранной нами для данных исследований, наиболее медленной стадией электродного процесса в целом является доставка ионов к катоду в катодном цикле и от катода в объем электролита в анодном цикле.

В диапазоне поляризации расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$ от -0.2 до -2.3 В (рис. 7) появляются два анодных пика на анодной ветви вольтамперограммы: при -1.56 и -0.50 В, предположительно связанных с растворением фаз гексаборида кальция и борида молибдена, соответственно. При этом можно обратить внимание, что потенциал борида молибдена, как показано на рис. 7, 8, смещается в положительную сторону.

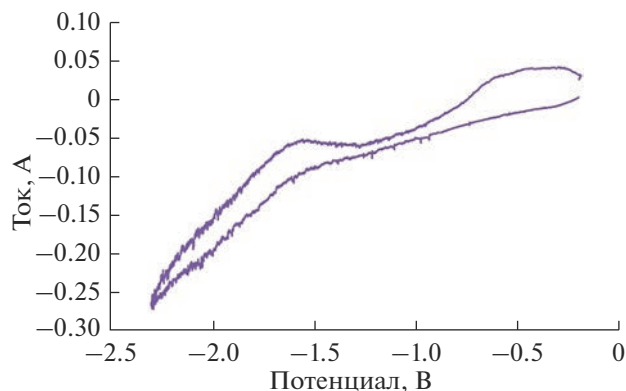


Рис. 7. ЦВА расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$, снятая при скорости развертки 0.1 В/с в диапазоне поляризации от -0.2 до -2.3 В.

Это может быть связано с тем, что с ростом потенциала и увеличением потока ионов La^{3+} и B^{3+} к катоду последний быстро закрывается фазой борида. Это приводит к диффузионным затруднениям и образованию фазы Mo_2B , более бедной бором и имеющей более положительный потенциал относительно MoB согласно термодинамическим данным программы HSC 6.0.

В диапазоне поляризации расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$ от 0 до -3 В (рис. 8) проявляется катодная волна, предположительно связанная с восстановлением ионов La^{3+} . Два анодных пика (при -1.25 и -0.4 В) предположительно связаны с растворением фаз гексаборида лантана и гексаборида молибдена соответственно.

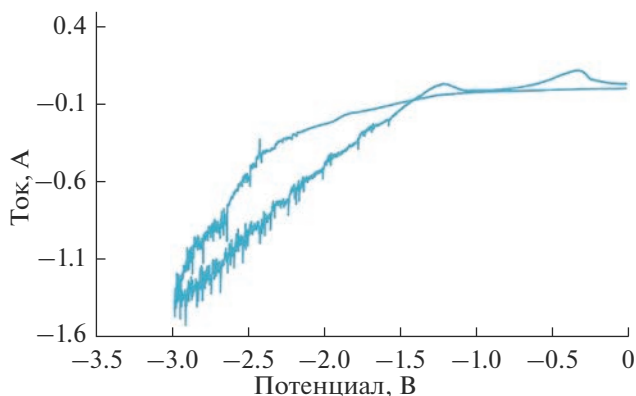


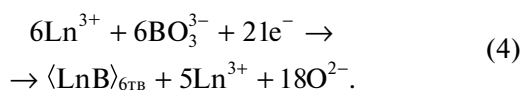
Рис. 8. ЦВА расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$, снятая при скорости развертки 0.1 В/с в диапазоне поляризации от -0.2 до -3 В.

Обращает на себя внимание то, что на всех катодных кривых не наблюдается пиков, соответствующих образованию боридов. Предположительно, это связано с очень тонкими слоями MoB и их невысокой электропроводностью.

С учетом полученных экспериментальных данных можно представить следующую последовательность зарождения и роста фаз катодного осадка.

Атомы бора, первыми разрядившиеся на молибденовом катоде, взаимодействуют с материалом катода и образуют на его поверхности тонкий диффузионный слой из фазы борида MoB. При дальнейшей катодной поляризации на слое MoB осаждаются фазы CaB_6 или LaB_6 , при соответствующих условиях [15, 19]. Поскольку в экспериментах не обнаружены мелкодисперсные бориды в объеме электролита, можно утверждать, что вторичного восстановления ионов бора и лантаноида растворенным кальцием в прикатодном слое электролита не происходит [23], т. к. мы не достигаем потенциала кальция, растворенного в электролите.

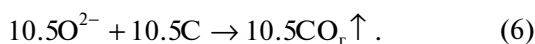
На данный момент невозможно описать все этапы многостадийного и необратимого процесса в рассматриваемых системах, к которому относится синтез боридов. Поэтому мы вынуждены представить процесс в виде суммарной реакции катодного электроосаждения по следующей схеме:



Далее ионы O^{2-} вступают во взаимодействие с расплавленным $\{\text{B}_2\text{O}_3\}_{\text{ж}}$ на поверхности расплава CaCl_2



Таким образом, в расплав поступают новые порции ионов $[\text{BO}_3]^{3-}$ для электролиза. Оставшиеся ионы $[\text{O}^{2-}]$ из реакции (5) разряжаются на графитовом аноде



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что растворение B_2O_3 происходит по реакции между CaO и B_2O_3 с образованием метабората CaB_2O_4 , который диссоциирует на катион Ca^{2+} и анионный комплекс $[\text{BO}_2]_2^-$. Оксид РЗМ растворяется за счет взаимодействия с комплексом $[\text{BO}_2]_2^-$, что приводит к образованию бората $\{\text{Ln}^{3+} + \text{BO}_3^{3-}\}_{\text{ж}}$ в диссоциированном состоянии.

На поверхности молибденового катода последовательно происходят следующие процессы: восста-

новление бора с образованием тонкого слоя борида MoB, а затем, после сдвига катодного потенциала в отрицательную сторону, совместное осаждение ионов бора и РЗМ из их метаборатных комплексов с образованием соответствующих гексаборидов.

Таким образом, для осуществления процесса синтеза боридов РЗМ необходимо одновременное наличие в расплаве оксидов кальция, бора и РМЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matkovich V.I.* Boron and Refractory Borides. Heidelberg: Springer, 1977. P. 656.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-66620-9>
2. *Mengdong M., Xinyu Ya., Hong M., Zhisheng Zh., Julong H., Yanhui Ch.* Nanocrystalline High-entropy Hexaboride Ceramics Enable Remarkable Performance as Thermionic Emission Cathodes // *Fundam. Res.* 2022. № 3. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.04.010>
3. *Zhang W., Zhao B., Xiang H., Dai F.-Z., Wu S., Zhou Y.* One-Step Synthesis and Electromagnetic Absorption Properties of High Entropy Rare Earth Hexaborides (HE REB_6) and High Entropy Rare Earth Hexaborides/Borates ($\text{HE REB}_6/\text{HE REBO}_3$) Composite Powders // *J. Adv. Ceram.* 2021. V. 10. № 1. P. 62–77.
<https://doi.org/10.1007/s40145-020-0417-2>
4. *James T., Olivia A.* Hexaborides: A Review of Structure, Synthesis and Processing // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 6. P. 6321–6335.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.041>
5. *Liu W., Zhang X., Liu H., Li J., Zhou N., Liu Y., Lu Q.* Field Emission and Electron Beam Transmission Characteristics of Microtips Array on the (100) Plane of Single-crystal Gadolinium Hexaboride Ceramic // *Ceram. Int.* 2022 V. 48. № 6. P. 8395–8402.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.046>
6. *Chao L., Bao L., Wei W., Tegus O.* A Review of Recent Advances in Synthesis, Characterization and NIR Shielding Property of Nanocrystalline Rare – Earth Hexaborides and Tungsten Bronzes // *Sol. Energy.* 2019. V. 190. P. 10–27.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.087>
7. *Schmidt K.M., Jaime O., Cahill J.T., Edwards D., Mixture S.T., Graeve O.A., Vasquez V.R.* Surface Termination Analysis of Stoichiometric Metal Hexaborides: Insights from First-principles and XPS Measurements // *Acta Mater.* 2018. V. 144. P. 187–201.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.045>
8. *Bao L., Qi X., Bao T., Tegus O.* Structural, Magnetic, and Thermionic Emission Properties of Multi-Functional $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$ Hexaboride // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 731. P. 332–338.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.065>
9. *Menaka Jh., Rajkumar P., Santanu Gh., Ashok K.G.* Vertically Aligned Nanorods of Lanthanum Hexaboride with Efficient Field Emission Properties // *Solid State Commun.* 2013. V. 153. № 1. P. 35–39.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.10.007>
10. *Demishev S.V., Gilmanov M.I., Samarina A.N., Semeno A.V., Sluchanko N.E., Samarina N.A., Bogach A.V., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Karasev M.S., Glushkov V.V.*

- Magnetic Resonance Probing of Ground State in the Mixed Valence Correlated Topological Insulator SmB_6 // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 7125. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-25464-y>
11. *Bukatova G., Kuznetsov S.* Electrosynthesis of Gadolinium Hexaboride Nanotubes // *Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. № 6. P. 637–641.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.04.003>
 12. *Букатова Г.А., Кузнецов С.А., Гон-Эскар М.* Электрохимический Синтез боридов редкоземельных металлов (Eu, Nd) в расплавах солей // *Электрохимия.* 2007. Т. 43. № 8. С. 978–984.
 13. *Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M.* Electrochemical Synthesis of CeB_6 Nanotubes // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2014. № 2. P. 57–62.
<https://doi.org/10.4236/msce.2014.21010>
 14. *Wei W., Mingyong W., Xuzhong G., Zhi W., Dong W., Zhancheng G.* Electrochemical Conversions of Soluble Borates to CaB_6 with Superior Optical Property in $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ // *Melt. J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. № 10. P. 477–483.
 15. *Чухванцев Д.О., Филатов Е.С., Шуров Н.И., Рожнецев Д.А.* Синтез гексаборида лантана в хлоридно-оксидном расплаве // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 16–21.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21010036>
 16. *Чухванцев Д.О., Шуров Н.И., Никитина Е.В., Филатов Е.С.* Синтез борида гадолиния в хлоридно-оксидном расплаве // *Расплавы.* 2022. № 6. С. 651–660.
<https://doi.org/10.31857/S0235010622060032>
 17. *Chukhvantsev D., Filatov E., Shurov N.* Electrochemical Synthesis and Characteristics of Calcium Hexaboride Doped with Ln (Ln = Sm, Eu) // *Mater. Sci. Eng., B.* 2022. V. 284. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115917>
 18. *Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Закирьянова И.Д., Каримов К.Р., Антонов Б.Д.* Взаимодействие в системе $\text{CaCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ в расплавленном состоянии // *Расплавы.* 2015. № 7. С. 58–66.
 19. *Chernov Y., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N.* Synthesis of Calcium Hexaboride by Electrolysis of Molten Salt // *Metall. Mater. Trans. B.* 2019. № 4. P. 1745–1751.
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
 20. *Ren M., Lin J.H., Dong Y., Yang L.Q., Su M.Z., You L.P.* Structure and Phase Transition of GdBO_3 // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. № 6. P. 1576–1580.
<https://doi.org/10.1021/cm990022o>
 21. *Szczeszak A., Grzyb T., Lis S., Wiglusz R.J.* Revision of Structural Properties of GdBO_3 Nanopowders Doped with Eu^{3+} Ions Through Spectroscopic Studies // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 19. P. 5824–5831.
<https://doi.org/10.1039/c2dt12154a>
 22. *Uchida K.* Cathodic Behavior in the Electrodeposition of LaB_6 // *Surf. Technol.* 1978. № 7. P. 137–143.
 23. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. С. 380.