

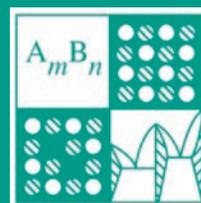
Том 59, Номер 1

ISSN 0002-337X

Январь 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 1, 2023

Исследование структурных и электронных свойств $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ методами из первых принципов <i>А. В. Баглов, Л. С. Хорошко</i>	3
Эффект электрического поля при кристаллизации аморфных пленок $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ <i>Э. Ш. Алекперов, С. Г. Джабаров, Т. А. Дарзиева, Г. Б. Ибрагимов, А. М. Назаров, С. С. Фарзалиев</i>	10
Оптимизация синтеза $\text{R}_2\text{O}_2\text{Se}$ для получения оптических материалов ($\text{R}=\text{La, Gd, Y}$) <i>Т. А. Помелова, М. С. Тарасенко, И. В. Юшина, В. В. Малютина-Бронская, В. Е. Федоров, Н. Г. Наумов</i>	14
Влияние отжига на электрические свойства структур $(\text{Bi} + \text{Sn})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ и $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ <i>Н. М. Ахундова, Т. Д. Алиева</i>	23
Энергетический спектр и оптическое поглощение соединений $\text{Mn}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 20$ и 30) со структурой $\beta\text{-Mn}$ <i>Ю. В. Князев, А. В. Лукоянов, Ю. И. Кузьмин, Shubhra Dash, Ajit K. Patra, M. Vasundhara</i>	28
Оптические свойства ячеек Гретцеля на основе дельфинидина с наночастицами карбида кремния <i>С. И. Расмагин</i>	34
Магнитные свойства и критические токи сверхпроводников $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ <i>С. А. Лаченков, В. А. Власенко, А. Ю. Цветков, В. А. Дементьев</i>	39
Определение фазового состава образцов феррита меди безэталонным методом дифференцирующего растворения <i>А. А. Почтарь, О. В. Комова, О. В. Нецкина</i>	46
Получение смеси порошков вольфрама с хромом восстановлением их оксидных соединений парами магния <i>В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, Т. Ю. Прохорова</i>	54
Фазообразование в системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{-AlN}$ <i>В. А. Ларионов, Р. И. Гуляева, Е. А. Нифонтова</i>	61
Влияние добавки оксида цинка на свойства биоактивных гранулированных материалов системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}(\text{ZnO})$ <i>Л. П. Борило, Е. С. Лютова, В. А. Ткачук</i>	71
Получение и электрореологические свойства безводного ортофосфата алюминия <i>Л. С. Ещенко, Е. В. Коробко, О. В. Понятовский</i>	77
Сорбция катионов Cs^+ и Sr^{2+} фосфатами титана(IV) из растворов, моделирующих кубовые остатки АЭС <i>Р. И. Корнейков, Е. Л. Тихомирова, С. В. Аксенова, А. М. Петров</i>	83
Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}\text{-NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ <i>А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева, Н. Н. Гундилович, Е. А. Чижова</i>	88
Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в области $320\text{-}1000\text{ K}$ <i>Л. Т. Денисова, Н. А. Галиахметова, Ю. Ф. Каргин, Е. О. Голубева, В. В. Белецкий, В. М. Денисов</i>	95

Фазообразование в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и свойства люминофора $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$

Н. М. Кожевникова

100

Синтез керамики на основе плавленного MgO с использованием метастабильного твердого $\delta^*\text{-V}_2\text{O}_3$ в качестве связующего

*Т. В. Бермешев, В. П. Жереб, Л. С. Тарасова, М. П. Бундин, А. С. Ясинский, О. В. Юшкова,
Д. С. Ворошилов, В. М. Беспалов, П. О. Юрьев, А. С. Самойло, Е. В. Мазурова, Д. В. Хлыстов*

107

УДК 544.225.22/.23+544.183.24/.25:538.911+538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ МЕТОДАМИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. А. В. Баглов^{1, 2, *}, Л. С. Хорошко^{1, 2}

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь

*e-mail: baglov@bsu.by

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Впервые исследованы кристаллическая структура и электронное строение самарий-галлиевого дигерманата $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ квантово-механическими методами из первых принципов. Полученные в рамках обобщенного градиентного приближения параметры решетки и позиции ионов в ней согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что материал является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.45 эВ. Валентная зона сформирована p -состояниями атомов кислорода с незначительным вкладом других состояний остальных атомов. Зона проводимости сформирована s - и p -состояниями атомов галлия и германия с небольшим вкладом p -состояний атомов кислорода, а также d -состояний атомов самария, проявляющихся на высоте от ≈ 1 эВ от дна зоны. Показано существование носителей заряда с различающимися эффективными массами.

Ключевые слова: четверные соединения, германаты, оксиды, редкоземельные элементы, лантаноид, самарий, теория функционала плотности, теория псевдопотенциала

DOI: 10.31857/S0002337X23010037, EDN: OPBQYB

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время наблюдается возрастающий интерес исследователей к тройным и четверным оксидным соединениям германия – полигерманатам – являющимся солями соответствующих германиевых кислот [1]. Наибольший интерес вызывают дигерманаты – производные $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ – металлов 13-й группы Периодической таблицы химических элементов с общей формулой $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Интерес к дигерманатам обусловлен как практическими возможностями использования таких соединений в качестве материалов для лазерной техники, люминофоров, светодиодов, оптических преобразователей, детекторов ядерных излучений и т.д., так и относительной простотой их получения методами твердофазного синтеза из прекурсоров, обычно сесквиоксидов металлов M_2O_3 и диоксида германия GeO_2 [1–8]. В четверных соединениях вида RMGe_2O_7 в качестве R выбирают ион редкоземельного элемента (РЗЭ), часто иттрия, а для придания им магнитных свойств частично или полностью замещают M железом. Особняком расположены четверные железные дигерманаты лантаноидов вида RFeGe_2O_7 с необычными магнитными и структурными свойствами. Как известно, если в состав входят ионы РЗЭ иттриевой подгруппы, за ис-

ключением гадолиния, то соединение обладает пр. гр. $P2_1/m$ [9, 10]. В случае ионов РЗЭ цериевой подгруппы, включая лантан и гадолиний, соединение обладает пр. гр. $P2_1/c$ [11, 12]. Данная структурная аномалия не получила последовательного объяснения. Также показано, что температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ имеют аномалию, связанную с одновременным антиферромагнитным упорядочением ионов Fe^{3+} и Sm^{3+} [11, 12]. Кроме того, сообщалось о существовании метамагнитных переходов в соединениях RFeGe_2O_7 (R = Tb–Tm) [9].

Однако, несмотря на перспективность данного класса соединений с практической точки зрения, их физико-химические свойства изучены явно недостаточно и неоднородно. Наиболее экспериментально исследованы дигерманат индия иттрия YInGe_2O_7 , у которого хорошо изучены структурные и люминесцентные свойства как для чистого кристалла, так и для активированного ионами Sm^{3+} [13], Eu^{3+} [4, 14], Dy^{3+} [15], Tm^{3+} [16], Pr^{3+} [17] и даже Bi^{3+} [18]. Также исследованы особенности магнитного упорядочения в $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ [19]. Для ряда соединений исследованы теплоемкость и термодинамические параметры [20–38]. Однако в литературе отсутствует информация об

электронном строении данных соединений, в т.ч. о дисперсии энергетических зон, плотности электронных состояний, анализе заселенности орбиталей и т.д.

Целью данной работы является изучение кристаллической структуры и электронных свойств самарий-галлиевого дигерманата $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ с помощью квантово-механического моделирования методами из первых принципов. Выбор данного конкретного соединения обусловлен возможностью использования его в качестве модельного для соединений ряда RGe_2O_7 ($\text{R} = \text{PЗЭ}$), а также наличием экспериментальных данных о его структуре для оценки применимости методов первопринципного моделирования для исследования структуры таких соединений [30].

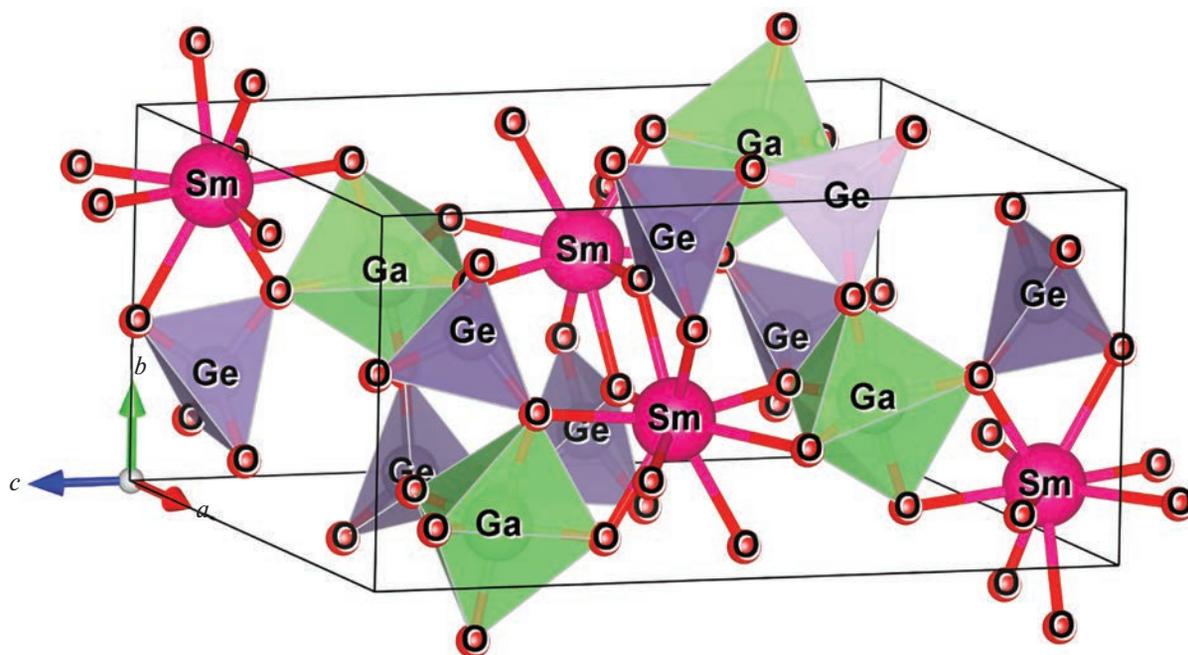
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование структурных и электронных свойств проводили в пакете OpenMX, сочетающем теорию функционала плотности и теорию псевдопотенциала [39–41]. Исходную элементарную ячейку строили по экспериментальным данным [30]. Процедуру расчета самосогласованного поля считали завершённой, когда электронная энергия между двумя последовательными итерациями становилась менее 10^{-6} эВ/ион. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $4 \times 4 \times 2$. Сетка для численного интегрирования выбиралась размером $57 \times 60 \times 102$ точек, что соответствует средней энергии отсечки 2940 эВ. Псевдопотенциалы включали в качестве валентных: $4s$ -, $4p$ -электроны для германия, $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -электроны для галлия и $2s$ -, $2p$ -электроны для кислорода. Для самария выбирали псевдопотенциал с т.н. открытым остовом, в котором $5s$ -, $5p$ -, $5d$ - и $6s$ -электроны использованы в качестве валентных, а $4f$ -электроны включаются в состав остова; при этом генерируется частичный корректирующий заряд остова таким образом, чтобы радиальная часть атомных орбиталей была близка к истинной. Базисный набор строили в виде линейной комбинации псевдоатомных орбиталей с использованием двух оптимизированных базисных функций для каждого валентного электрона с одной дополнительной оптимизированной базисной функцией в качестве поляризационной для более аккуратного учета химической связи в кристалле и корректного воспроизведения дисперсии энергетических зон. Для самария, для которого поляризационная орбиталь не включалась в базисный набор, использовали по две оптимизированные базисные функции в случае валентных и включенных в остов электронов. Численное моделирование проводили с учетом спиновой поляризации в рамках обобщенного градиентного приближения и обменно-корреляционного функ-

ционала, предложенного в работе [42]. Так как магнитное упорядочение в данном соединении неизвестно, мы считали данное соединение антиферромагнитным, как и $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$. Плотность электронных состояний рассчитывали с помощью метода тетраэдров по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $5 \times 5 \times 3$. Перед расчетом электронных свойств проводили структурную оптимизацию (релаксацию) элементарной ячейки с изменяемым объемом и позициями ионов до тех пор, пока любая компонента тензора напряжений или силы, действующих на ионы, становилась менее 0.01 эВ/Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированная элементарная ячейка $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ представлена на рис. 1. Она включает в себя четыре формульные единицы, принадлежит моноклинной сингонии и является простой центросимметричной ячейкой с пр. гр. $P2_1/c$, которая сохраняется в процессе структурной релаксации и наблюдается в эксперименте [30]. Отметим, что все ионы в данном соединении занимают одну и ту же позицию Вайкоффа – $4e$. Это позволяет предположить существование антиструктурных дефектов, образование которых может иметь важную роль в формировании кристаллохимических и кристаллофизических свойств соединений ряда RMGe_2O_7 , особенно при включении, в том числе одновременном, в состав дигерманатов ионов $3d$ - или $4f$ -элементов. Сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных характеристик структуры, таких как параметры решетки и угол моноклинности, координаты позиций Вайкоффа, объем ячейки и плотность вещества, показывает, что выбранный метод квантово-механического моделирования корректно воспроизводит экспериментальные данные. Традиционно для выбранного приближения и обменного-корреляционного функционала наблюдается переоценка длины связей, что приводит к нескольким завышенным значениям параметров решетки b и c – на 2.3 и 1.3% соответственно, а также к небольшому уменьшению угла моноклинности – на 1.2° (1%) – в сравнении с экспериментальными данными (табл. 1 и 2). Следует отметить, что в данном случае величина переоценки больше, чем обычно наблюдается для выбранного приближения и обменного-корреляционного функционала. Мы считаем, что это связано с включением $4f$ -электронов в остов, что исключает их полноценное взаимодействие с электронной подсистемой валентных электронов, и таким образом усиливает тенденцию к переоценке длины связей. Однако нам неизвестны работы, посвященные систематическому исследованию влияния $4f$ -электронов в рамках концепции псевдопотенциала с открытым остовом на точность воспроизведения структурных свойств

Рис. 1. Элементарная ячейка дигерманата самария-галлия $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$.

не только сложных соединений лантаноидов, но и их простых оксидов, поэтому мы не исключаем возможное влияние и иных факторов.

Зонная структура представлена на рис. 2. Вдоль точек высокой симметрии мы наблюдаем большое число зон, распадающихся на две различающиеся по числу зон группы, разделенные энергетическим зазором шириной 2.45 эВ. Отсчет энергии проводим от потолка валентной зоны. На глубине до -2 эВ наблюдается большое число зон с шириной около 0.2–0.3 эВ и слабо выраженной дисперсией. Потолок валентной зоны расположен не в центре зоны Бриллюэна, а на боковой грани в точке Y_2 . В этой же точке расположена еще одна зона, лежащая на 40 мэВ ниже, также существует локальный экстремум, расположенный в точке A и лежащий на 10 мэВ ниже потолка валентной зоны (вставка на рис. 2). Учитывая, что

Таблица 1. Основные параметры структуры кристалла $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$

Значение	Рассчитанное	Экспериментальное [30]
a , Å	7.1870(2)	7.18610(9)
b , Å	6.7329(1)	6.57935(8)
c , Å	12.9601(6)	12.7932(2)
β , град	116.2262	117.4216(6)
V , Å ³	562.57	536.90(1)
ρ , г/см ³	5.63	5.90

Таблица 2. Координаты неэквивалентных позиций ионов в кристалле $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$

Ион	x	y	z
Sm	<u>0.762096</u>	<u>0.145322</u>	<u>0.023300</u>
	0.7607(2)	0.14692(19)	0.02845(12)
Ga	<u>0.792508</u>	<u>0.401311</u>	<u>0.267577</u>
	0.7893(4)	0.3998(5)	0.2689(2)
Ge(1)	<u>0.785349</u>	<u>0.657484</u>	<u>0.039638</u>
	0.7837(4)	0.6566(4)	0.0435(2)
Ge(2)	<u>0.296302</u>	<u>0.412149</u>	<u>0.221646</u>
	0.2993(4)	0.4100(4)	0.2215(2)
O(1)	<u>0.587808</u>	<u>0.827947</u>	<u>0.016425</u>
	0.5896(18)	0.8308(19)	0.0191(9)
O(2)	<u>0.793688</u>	<u>0.108256</u>	<u>0.219716</u>
	0.7782(15)	0.115(2)	0.2181(10)
O(3)	<u>0.568260</u>	<u>0.374225</u>	<u>0.308222</u>
	0.5674(16)	0.383(2)	0.3064(10)
O(4)	<u>0.007606</u>	<u>0.339362</u>	<u>0.424354</u>
	0.0047(18)	0.3285(19)	0.4208(10)
O(5)	<u>0.748032</u>	<u>0.004880</u>	<u>0.420696</u>
	0.746(2)	0.0005(16)	0.4226(11)
O(6)	<u>0.793479</u>	<u>0.446773</u>	<u>0.124369</u>
	0.7947(18)	0.4488(15)	0.1307(11)
O(7)	<u>0.148365</u>	<u>0.187953</u>	<u>0.182763</u>
	0.154(2)	0.1867(17)	0.1870(12)

Примечание. Над чертой рассчитанное значение, под чертой экспериментальное [30].

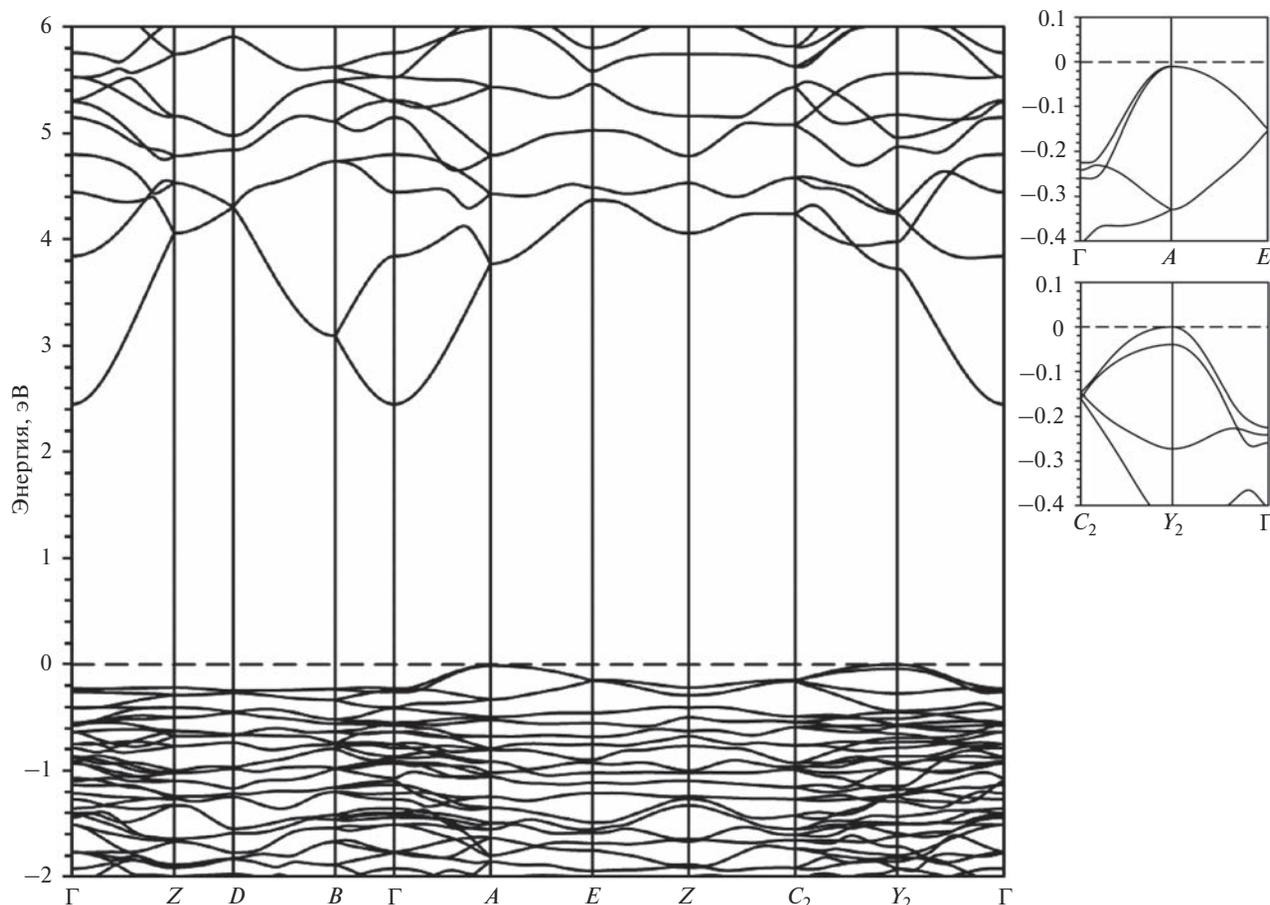


Рис. 2. Зонная структура $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ (за ноль принят потолок валентной зоны); на вставках детализация зонной структуры вблизи потолка валентной зоны.

в эту точку приходят 2 зоны, а в точке Y_2 также есть 2 близко расположенные зоны, мы предполагаем существование носителей заряда с несколькими значениями эффективной массы.

Зона проводимости образована меньшим числом зон шириной 0.6–1.8 эВ со значительно более выраженной дисперсией. Дно зоны расположено в центре зоны Бриллюэна, таким образом, данный материал является непрямозонным. Благодаря выраженной дисперсии экстремумы в остальных точках лежат на 1.2–1.8 эВ выше, за исключением точки B (выше на 0.55 эВ). Поскольку высота переходов $Y_2 - \Gamma$ и $B - \Gamma$ различается лишь на 10 мэВ, предполагается участие обоих переходов в формировании электрофизических свойств данного соединения.

На рис. 3а приведена атомно-проецированная плотность электронных состояний (ПЭС), получаемая суммированием всех состояний для каждого сорта атомов, а на рис. 3б – орбитально-проецированная ПЭС, получаемая суммированием состояний с одинаковым орбитальным квантовым числом для всех атомов. $4f$ -Состояния не

приведены вследствие того, что соответствующие электроны при расчете включены в остов и залегают глубоко в валентной зоне. Плотность состояний в зоне проводимости невелика и для наглядности представлена на рис. 3 с увеличением в 10 раз для получения сопоставимого с валентной зоной масштаба. Валентная зона образована в основном электронным вкладом атомов кислорода. Доля вклада остальных атомов составляет примерно 12%. Область до глубины 0.4 эВ отщепляется от остальной части валентной зоны и связана с носителями заряда с различной эффективной массой. ПЭС у дна зоны проводимости примерно на порядок ниже, чем в области, расположенной на 1 эВ выше. В целом ПЭС в зоне проводимости на порядок меньше, чем в валентной зоне, что говорит о низкой проводимости соединения даже при повышенных температурах. Вклад в области низких энергий в формирование зоны проводимости близок для Ga, Ge и O и мал для Sm. С учетом дисперсии зон, а также традиционной недооценки ширины запрещенной зоны в рамках используемых приближений можно предположить относительно слабую и мало зависящую от температуры

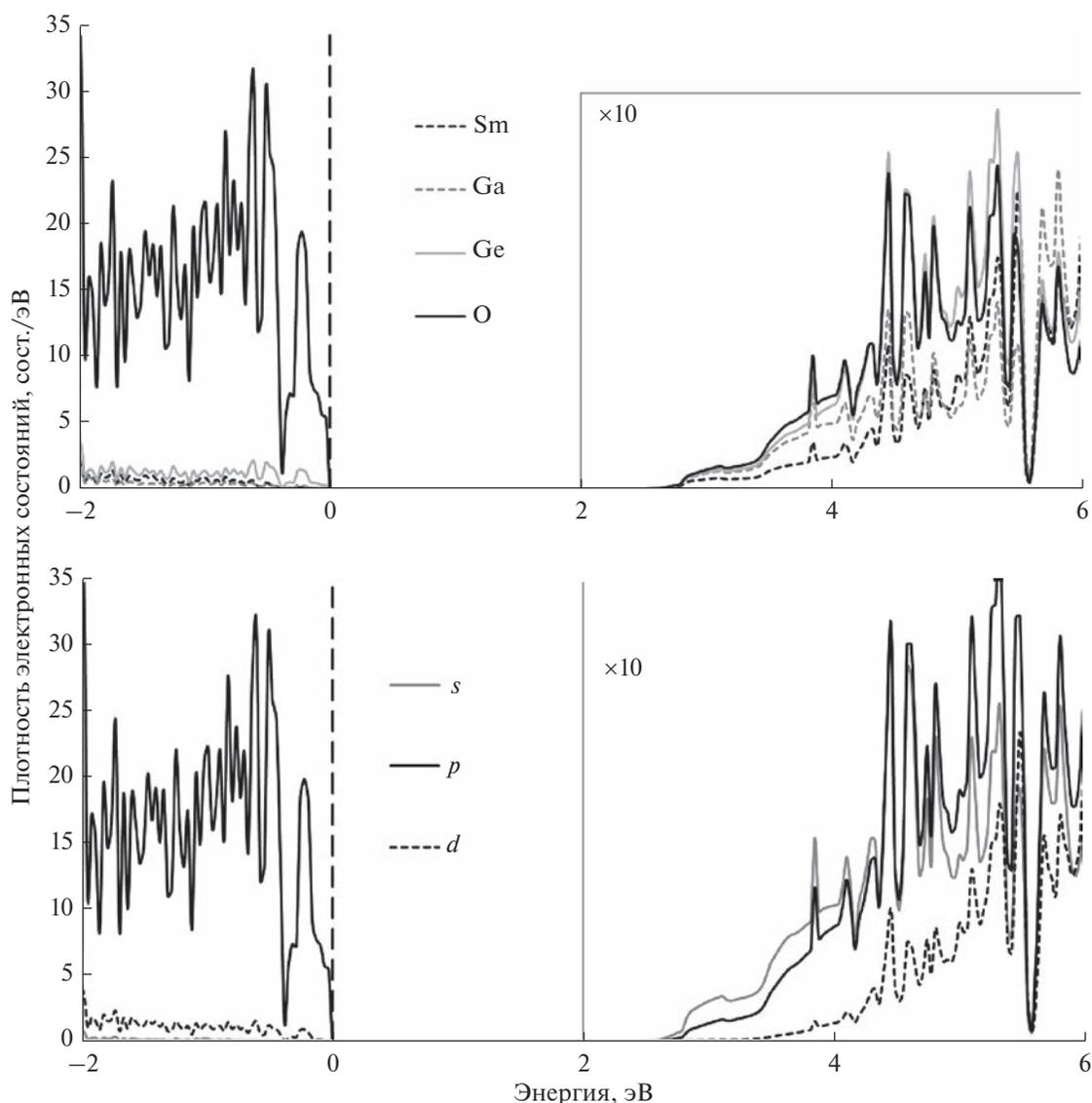


Рис. 3. Плотность электронных состояний суммированная по элементам (а), вкладам орбиталей (б) (за ноль принят потолок валентной зоны).

проводимость, что и обуславливает привлекательность активированных ионами РЗЭ дигерманатов для оптических приложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами из первых принципов впервые исследованы кристаллическая структура и электронные свойства дигерманата самария-галлия $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$. Установлено, что в рамках обобщенного градиентного приближения структура кристалла качественно и количественно воспроизводится, а пр. гр. $P2_1/c$ сохраняется в процессе структурной релаксации. Показано, что исследуемый материал $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ представляет собой широкозонный полупроводник с непрямым и прямым

переходами высотой 2.45 и 2.55 эВ соответственно. Валентная зона почти полностью образована p -состояниями атомов кислорода, в то время как зона проводимости образуется за счет s - и p -состояний Ga и Ge с примесью p -состояний O. С ростом энергий дополнительный вклад вносят d -состояния атомов Sm. Строение валентной зоны и зоны проводимости позволяет ожидать существования легких и тяжелых носителей заряда. Учитывая малую плотность электронных состояний вблизи дна зоны проводимости, а также традиционную недооценку ширины запрещенной зоны при использовании полулокальных обменно-корреляционных функционалов, можно заключить, что материал обладает низкой проводимостью, слабо зависящей от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Корвин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов (в 3-х частях). Ч. 2. М.: Высш. школа, 1976. 360 с.
2. Juarez-Arellano E.A., Bucio L., Ruvalcaba J.L., Moreno-Tovar R., Garcia-Robledo J.F., Orozco E. The Crystal Structure of InYGe_2O_7 Germanate // *Cryst. Mater.* 2002. V. 217. № 5. P. 201–204. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.5.201.20636>
3. Juarez-Arellano E.A., Rosales I., Bucio L., Orozco E. $\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$: a New Member of the Thortveitite Family // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2002. V. C58. P. i135–i137. <https://doi.org/10.1107/S0108270102013343>
4. Chang Y.-S., Lin H.-J., Chai Y.-L., Li Y.-C. Preparation and Luminescent Properties of Europium-Activated YInGe_2O_7 Phosphors // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. № 1–2. P. 421–425. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.060>
5. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S., Bucio L., Orozco E. Crystallochemistry of Thortveitite-Like and Thortveitite-Type Compounds // *MRS Proc.* 2005. V. 848. P. FF6.15.1–FF6.15.8. <https://doi.org/10.1557/PROC-848-FF6-15>
6. Juarez-Arellano E.A., Rosales I., Oliver A., Ruvalcaba J.L., Carbonio R.E., Bucio L., Orozco E. $\text{In}_{1.06}\text{Ho}_{0.94}\text{Ge}_2\text{O}_7$: a Thortveitite-Type Compound // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2004. V. C60. P. i14–i16. <https://doi.org/10.1107/S0108270103029056>
7. Gaewdang T., Chaminade J.P., Gravereau P., Garcia A., Fouassier C., Pouchard M., Hagenmuller P., Jacquier B. Structural Investigations and Luminescence of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ // *J. Inorg. Gen. Chem.* 1994. V. 620. № 11. P. 1965–1970. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946201121>
8. Juarez-Arellano E.A., Bucio L., Hernandez J.A., Camarillo E., Carbonio R.E., Orozco E. Synthesis, Crystal Structure, and Preliminary Study of Luminescent Properties of $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. P. 418–423. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00134-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00134-2)
9. Казей З.А., Куянов И.А., Левитин Р.З., Маркосян А.С., Милль Б.В., Рейман С.И., Снегирев В.В., Тамазян С.А. Упорядочение железной и редкоземельной магнитных подсистем и метамагнитные переходы в соединениях RFeGe_2O_7 (R = Tb – Yb; Y) // *Физика твердого тела.* 1989. Т. 31. № 2. С. 105–111.
10. Cascales C., Fernandez-Diaz M.T., Monge M.A., Bucio L. Crystal Structure and Low-Temperature Magnetic Ordering in Rare Earth Iron Germanates RFeGe_2O_7 , R = Y, Pr, Dy, Tm, and Yb // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 5. P. 1995–2003. <https://doi.org/10.1021/cm0111332>
11. Милль Б.В., Казей З.А., Рейман С.И., Тамазян С.А., Хамдамов Ф.Д., Быкова Л.Ю. Магнитные и мессбауэровские исследования новых антиферромагнитных соединений RFeGe_2O_7 (R = La – Gd) // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия.* 1987. Т. 28. № 4. С. 95–98.
12. Bucio L., Cascales C., Alonso J.A., Rasines I. Neutron Diffraction Refinement and Characterization of FeRGe_2O_7 (R = La, Pr, Nd, Gd) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 2641–2653. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/15/013>
13. Shih H.R., Chang Y.S. Structure and Photoluminescence Properties of Sm^{3+} Ion-doped YInGe_2O_7 Phosphor // *Materials.* 2017. V. 10. № 7. P. 779-1–779-9. <https://doi.org/10.3390/ma10070779>
14. Yang R.Y., Chen H.Y., Hsiung C.M., Chang S.J. Crystal-line Morphology and Photoluminescent Properties of YInGe_2O_7 : Eu^{3+} Phosphors Prepared from Microwave and Conventional Sintering // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. № 3. P. 749–752. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.001>
15. Dai P.L., Tsai B.S., Tsai Y.Y., Chen H.L., Fang T.H., Liao K.H. Synthesis and Luminescence Properties of YInGe_2O_7 Phosphors Activated by Dysprosium Ions // *Opt. Mater.* 2009. V. 32. № 2. P. 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.09.011>
16. Lin H.J., Chang Y.S. Blue-Emitting Phosphor of YInGe_2O_7 Doped with Tm^{3+} Ions // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 10. № 7. P. J79–J82. <https://doi.org/10.1149/1.2732076>
17. Teoh L.G., Tsai M.T., Chang Y.C., Chang Y.S. Photoluminescence Properties of Pr^{3+} Ion-doped YInGe_2O_7 Phosphor Under an Ultraviolet Irradiation // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 3. P. 2656–2660. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.163>
18. Tsai Y.Y., Chen H.L., Chai Y.L., Chang Y.S. Photoluminescence Properties of Bi^{3+} -Doped YInGe_2O_7 Phosphors Under an Ultraviolet Irradiation // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. № 3. P. 317–321. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.010>
19. Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Великанов Д.А., Молокеев М.С. Особенности магнитного упорядочения в соединении $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 6. С. 1088–1092.
20. Denisova L.T., Irtyugo L.A., Belousova N.V., Beletsky V.V., Denisov V.M., Kargin Yu.F. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ in the Range of 350 – 1000 K // *Appl. Solid State Chem.* 2018. № 4. P. 44–49. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-4-5-44-49>
21. Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость германатов $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ в области 350–1000 К // *Физика твердого тела.* 2018. Т. 60. № 3. С. 618–622. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45571.285>
22. Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 4. С. 382–386. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18040073>
23. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртыуго Л.А., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Теплоемкость $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и YInGe_2O_7 в области температур 320–1000 К // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 12. С. 1315–1319. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120023>
24. Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез и исследование вы-

- сокотемпературной теплоемкости $Y_2Ge_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 338–340. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1803011X>
25. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость твердых растворов системы $Er_2Ge_2O_7 - Er_2Sn_2O_7$ в области 350–1000 К // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 4. С. 660–663. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.04.47409.325>
26. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В., Иртюго Л.А., Денисов В.М., Белецкий В.В. Теплоемкость германатов редкоземельных элементов $R_2Ge_2O_7$ ($R = Pr-Lu, Y$) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1007–1013. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090021>
27. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 476–479. <https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
28. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические функции германатов $DuInGe_2O_7$ и $HoInGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 980–983. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19090071>
29. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез и исследование термодинамических свойств германата $Tb_2Ge_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 731–735. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070055>
30. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Структура и термодинамические свойства $SmGaGe_2O_7$ // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 2. С. 332–335. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.02.48887.579>
31. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Синтез, структура и теплофизические свойства $EuGaGe_2O_7$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 901–905. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080047>
32. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость германатов $PrFeGe_2O_7$ и $NdFeGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 796–800. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070040>
33. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов $YbInGe_2O_7$ и $LuInGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 160–164. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020049>
34. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические свойства $Gd_2Ge_2O_7$ в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 65–68. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010030>
35. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Синтез и высокотемпературные термодинамические свойства $InFeGe_2O_7$ и $GdFeGe_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 867–871. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20070041>
36. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Синтез, структура и теплофизические свойства германата $NdGaGe_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 581–585. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050074>
37. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Крылова А.С., Александровский А.С., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез, кристаллическая структура, люминесценция и теплофизические свойства $TbGaGe_2O_7$ // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 1. С. 76–79. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.01.50401.190>
38. Иртюго Л.А., Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Денисов В.М., Александровский А.С., Белецкий В.В., Сивкова Е.Ю. Синтез, кристаллическая структура, оптические и термодинамические свойства $PrAlGe_2O_7$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1165–1170. <https://doi.org/10.31857/S0044453721080124>
39. Ozaki T. Variationally Optimized Atomic Orbitals for Large-Scale Electronic Structures // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2003. V. 67. № 15. P. 155108-1–155108-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
40. Ozaki T., Kino H. Numerical Atomic Basis Orbitals from H to Kr // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2004. V. 69. № 19. P. 195113-1–195113-19. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
41. Ozaki T., Kino H. Efficient Projector Expansion for the Ab Initio LCAO Method // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2005. V. 72. № 4. P. 045121-1–045121-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.045121>
42. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

УДК 548.74

ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$

© 2023 г. Э. Ш. Алекперов¹, *, С. Г. Джабаров¹, Т. А. Дарзиева¹,
Г. Б. Ибрагимов², А. М. Назаров², С. С. Фарзалиев²

¹Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ1148 Азербайджан

²Институт физики им. академика Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ1143 Азербайджан

*e-mail: alekperoveldar@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 11.06.2022 г.

Кинетика кристаллизации аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ толщиной 30 нм, полученных в высоком вакууме термическим осаждением, в постоянном электрическом поле напряженностью $E = 3000$ В/см, исследовалась методом кинематической электронографии. Показано, что формирование кристаллической структуры при термообработке аморфных пленок происходит по закономерностям, установленным Авраами–Колмогоровым. По кинетическим кривым фазового превращения прослеживается влияние электрического поля на увеличение диапазона температур кристаллизации пленок, а также на значения энергий активации зародышеобразования и дальнейшего роста кристаллов. Величина суммарной энергии активации процесса кристаллизации оказалась равной $E_{\text{общ}} = 44.92$ ккал/моль. Дифракционные линии от поликристаллической пленки $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}Se_2$ на кинематической электронограмме индицируются на основе параметров тетрагональной ячейки $a = b = 0.8358$, $c = 0.7086$ нм, соответствующих пр. гр. $D_{4h}^{18} - I4/mcm$. При нахождении пленок в вакууме при комнатной температуре более двух месяцев не обнаружено изменений ни в их качестве, ни в дифракционной картине.

Ключевые слова: твердые растворы, полупроводник, дифракция, аморфная пленка, электронограмма

DOI: 10.31857/S0002337X23010025, **EDN:** OORRYQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структурных характеристик нанотолщинных полупроводниковых пленок типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ с различными примесями и твердых растворов на их основе с каждым днем приобретает все большую актуальность. Соединения, входящие в указанную группу, относятся в основном к широкозонным полупроводникам, в которых можно плавно изменять ширину запрещенной зоны. Изменением параметров технологического процесса получения пленок, а также легированием удается модифицировать их структуру [1–4]. Эти сложные полупроводниковые соединения являются по преимуществу анизотропными и представляют научный интерес для современной оптоэлектроники [5–7].

Соединение $TlInSe_2$ является одним из представителей неполновалентных полупроводниковых соединений с цепочечной структурой, обладающих специфическим строением кристаллической решетки. Кинетические параметры кристаллизации наноразмерных пленок $TlInSe_2$ установлены в [8]. Экспериментальные данные относительно

взаимодействия атомов в твердых телах, валентных электронов можно получить электронографическим методом [9, 10]. С помощью этого метода исследовали кинетику кристаллизации аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$.

Цель настоящей работы – изучение кинетики кристаллизации аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$, конденсированных в условиях воздействия внешнего постоянного электрического поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфные пленки $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.02–0.09$) толщиной ~ 30 нм были получены в вакууме 4×10^{-5} Па в установке ВУП-5 термическим методом с одновременным осаждением $TlInSe_2$ и Sn при нагреве в двух вольфрамовых печах в течение 5–10 с на подложки из свежих сколов KCl, NaCl и KI, находящиеся при температуре 323 К и предварительно покрытые угольной пленкой (рис. 1). Следует отметить, что исследуемые образцы формировались в условиях постоянного электрического поля напряженностью 3000 В/см, созданного с помощью высоковольтного выпрямителя УИП.

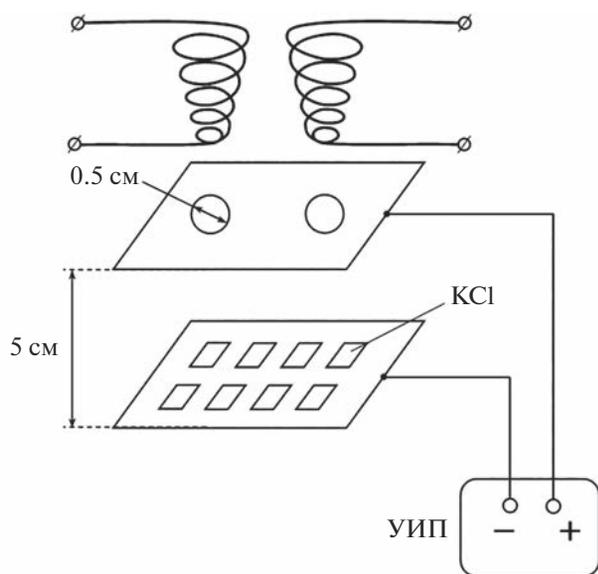


Рис. 1. Схема получения тонких пленок в электрическом поле.

Для получения пленок с равномерным распределением примеси принималась в расчет величина коэффициента разделения вещества. На полученные пленки для предотвращения испарения легколетучего компонента и окислительных процессов в процессе последующей их термообработки вновь наносили пленку углерода толщиной 2–3 нм. Таким образом, исследуемые образцы находились в своеобразной углеродной капсуле. Растворив подложку, исследуемую пленку переносили на вольфрамовую печку-подложку, где она подвергалась термообработке. Электронограммы от пленок $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$, осажденных на подложку KCl, отличались высоким качеством.

Распределение состава конденсата по координатам на плоскости конденсации находили с помощью известной в кристаллографии формулы [9]:

$$q = \frac{Q}{4\pi h^2} \frac{1}{(1 + \alpha)^{3/2}}, \quad (1)$$

где q – количество вещества на единице поверхности подложки, Q – количество испаряемого вещества, h – расстояние от источника испарения до любой точки на плоскости конденсата, коэффициент $\alpha = x/h$ (x – расстояние от точки, находящейся непосредственно под испарителем, до какой-либо точки на плоскости подложки). Толщина пленок, полученных вакуумным испарением, вычислялась по формуле

$$H = \frac{q}{\rho}, \quad (2)$$

где ρ – плотность вещества. Кроме того, толщина пленок контролировалась спектрометром Speko-

250, а их состав – атомно-абсорбционным спектрофотометром Shimadzu AA-6300.

Кинетика кристаллизации аморфных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$ исследована на электронографе марки ЭМР-102 с ускоряющим напряжением 75 кВ с использованием энергетического фильтра для отсева неупругорассеянных электронов и электрической регистрации интенсивностей дифракционных линий, возникающих в результате кристаллизации аморфной фазы. При электрической регистрации интенсивности выбранной линии кристаллической фазы размер щели электронного датчика интенсивности определялся из соотношения $2/3d = l$, где d – ширина щели, l – полуширина регистрируемой линии. Регулировкой усиления сигнала можно добиться максимального уровня записи интенсивности выбранной линии. На этом уровне записи исследуемая пленка нагревается при постоянной температуре в области фазового превращения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования пленок состава $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}Se_2$. Но не все полученные образцы оказались пригодны для изучения, т.к. шероховатость подложек на атомарном уровне и напряжение на границе раздела пленка–подложка оказывают разрушительное воздействие на пленки во время их отделения от подложек [11].

Кинематические электронограммы, снятые при 439 К, указывают на фазовое превращение, в начале которого наблюдаются три диффузные линии: $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 21.23, 34.91, 51.88 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 2). С помощью микрофотограмм были определены интенсивности дифракционных линий $44\bar{8}2, 44\bar{8}0, 42\bar{6}2, 42\bar{6}0, 40\bar{4}0, 31\bar{4}2, 21\bar{3}1$ и $20\bar{2}0$ в зависимости от времени отжига. Кинематические электронограммы, на которых прослеживается изотермическое фазовое превращение, получены при температурах 413, 439 и 470 К. Пороговая температура, при которой происходила мгновенная кристаллизация аморфной пленки, не позволяющая проследить всю динамику процесса фазового превращения, составляла 485 К. Дифракционные линии от поликристалла на кинематической электронограмме индицируются на основе параметров тетрагональной ячейки $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}Se_2$ $a = b = 0.8358, c = 0.7086 \text{ nm}$, соответствующих пр. гр. $D_{4h}^{18} - I4/mcm$ [12].

При анализе кинематических электронограмм, полученных от пленок $TlIn_{1-x}Sn_xSe_2$, наблюдается изменение дифракционной картины. Для интерпретации электронограмм проводятся измерения интенсивности, радиуса, ширины рефлексов и т.д. Как известно [9], интенсивность линий I_{hkl} связана с облучаемым объемом кристаллического вещества соотношением

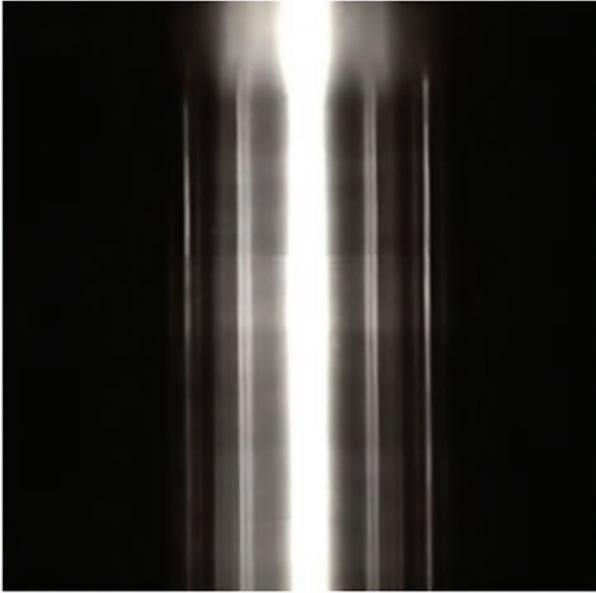


Рис. 2. Электронограмма кинетики кристаллизации аморфной пленки $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$.

$$I_{hkl} = I_0 \lambda \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V \frac{d_{hkl}^2 \Delta}{4\pi L \lambda} P. \quad (3)$$

Здесь I_0 – интенсивность первичного пучка излучения; λ – длина волны; Φ – структурная амплитуда дифракционного отражения, которая в кинематическом приближении вычисляется из атомных факторов рассеяния; Ω – объем элементарной ячейки; V – облучаемый объем поликристаллического препарата; параметры d_{hkl} и Δ показывают межплоскостное расстояние и малый участок дебаевского кольца; P – фактор повторяемости дифракционного рефлекса; $L\lambda$ – постоянная прибора, которая определяется в зависимости от приложенного напряжения, ускоряющего электроны.

Изучение дифракционных линий на электронограмме показало, что процесс кристаллизации аморфной пленки происходит закономерно, т.е. $I_{hkl} \sim V$. На основании температурно-временных зависимостей кристаллизации были построены изотермы с учетом изменения интенсивностей дифракционных линий растущей кристалличе-

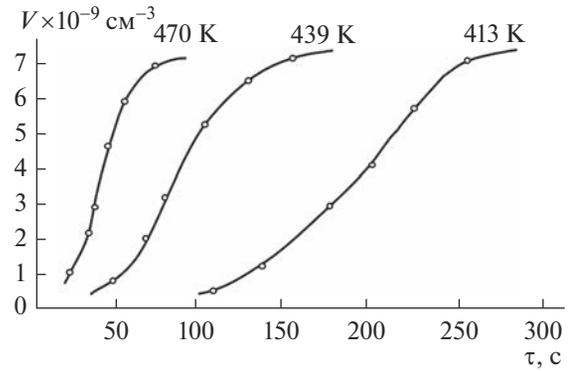


Рис. 3. Кинетические кривые кристаллизации аморфного $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$.

ской фазы, соответствующих различным моментам отжига (рис. 3). Полученные изотермы были сопоставлены с аналитическим выражением для кинетических кривых фазовых превращений:

$$V_\tau = V_0 [1 - \exp(-k\tau^m)]. \quad (4)$$

Здесь V_τ – закристаллизовавшийся объем в данной момент времени τ ; V_0 – объем аморфной фазы в начале процесса; $k = 1/3\pi\omega c^3$ – константа скорости реакции; ω – скорость образования зародышей новой фазы в единице непревращенного объема; c – линейная скорость роста кристаллов; m – параметр, характеризующий мерность роста кристаллов, который в рассматриваемом случае оказался равным приблизительно трем ($m \sim 3$). Это свидетельствует о двумерном росте образующихся зародышей. На основе электрической регистрации по интенсивностям (τ , I , V_τ) рефлексов дифракционной картины построили график зависимости $\ln \ln V_0/(V_0 - V_\tau)$ от $\ln \tau$ для температур 413, 439 и 470 К, который описывает процесс кристаллизации в соответствии с закономерностями, установленными Авраами–Колмогоровым (рис. 4). По наклону зависимостей $\ln k$ от обратной температуры $10^3/T$ (рис. 5) вычислено значение суммарной энергии активации процесса кристаллизации, которое оказалось равным $E_{\text{общ}} = 44.92$ ккал/моль. Также были определены энергии активации образования зародышей E_3 и дальнейшего их роста E_p , которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры кристаллизации аморфных пленок TlInSe_2 и $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ при изотермической обработке

Состав	E , В/см	Энергия активации, ккал/моль		
		$E_{\text{общ}}$	E_p	E_3
TlInSe_2	0	45.74	14.71	16.32
$\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$	0	49.85	16.03	17.79
	3000	44.92	14.43	16.06

Примечание. E – напряженность электрического поля, E_3 и E_p – энергии активации образования зародышей и их роста.

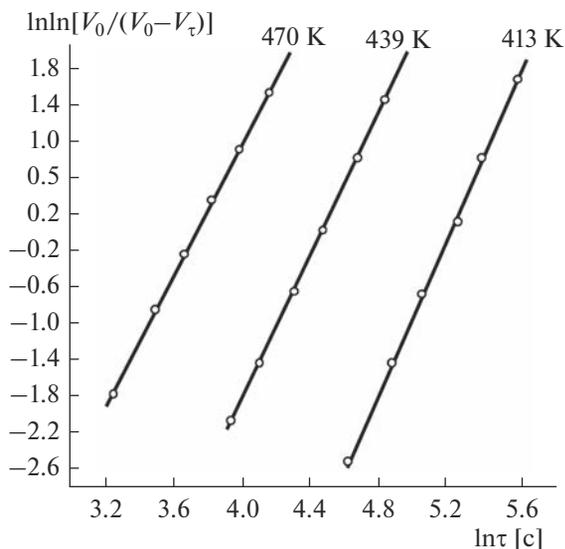


Рис. 4. Зависимости $\ln \ln[V_0/(V_0 - V_\tau)]$ от $\ln \tau$ для кристаллизации аморфного $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$.

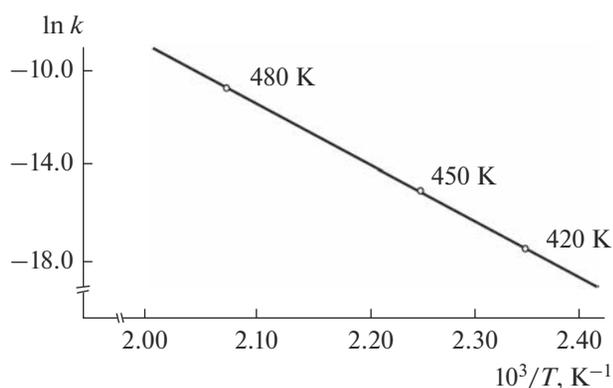


Рис. 5. Зависимость $\ln k$ от обратной температуры для кристаллизации аморфного $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазового перехода при термообработке аморфных пленок $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$ толщиной ~ 30 нм в постоянном электрическом поле показало, что энергия активации кристаллизации уменьшается на 9.9% по сравнению с пленками, полученными без внешнего воздействия. Увеличение энергии активации в зависимости от концентрации Sn непрямолинейно. Уменьшение активационных энергий, предположительно, связано с электрически заряженными точечными дефектами или их скоплениями в виде островков в пленках. Влияние электрического поля обусловлено дипольно-эластичной поляризацией молекул аморфных пленок $\text{TlIn}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}_2$, в результате чего облегчаются разрыв длинных цепей в процессе кристаллизации и их последующая упаковка в виде тетра-

гональной решетки с цепочечной структурой типа TlSe .

Установлено, что в процессе кристаллизации в исследуемом интервале температур имеет место двумерный рост кристаллов. Аналогичный эффект — снижение температуры эпитаксии при внешнем воздействии электрическим полем — наблюдался для пленок сульфидов и селенидов кадмия [13]. В отличие от TlGaSe_2 при содержании исследуемых пленок в вакууме 5×10^{-3} Па при температуре 300 К сроком более двух месяцев не обнаружено изменений ни в их качестве, ни в дифракционной картине фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nowosielski R., Zajdel A., Lesz S., Kostrubiec B., Stokłosa Z. Crystallization of Amorphous $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$ Alloy // Arch. Mater. Sci. Eng. 2007. V. 28. № 3. P. 141–148.
2. Пашаев А.М., Джафаров Т.Д. Физические основы наноэлектроники. Баку. 2014. 88 с.
3. Kavetskyu T.S., Shpotyuk O.I., Boyko V.T. Void-species Nanostructure of Chalcogenide Glasses Studied with FSDP-related XRD // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. № 5–6. P. 712–715.
4. Филачев А.М., Таубкин И.И., Трищенко М.А. Твердотельная фотоэлектроника. М.: Физматкнига, 2012. 363 с.
5. Sanghera J.S., Florea C.M., Shaw L.B., Pureza P. et al. Non-Linear Properties of Chalcogenide Glasses and Fibers // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 2–9. P. 462–467.
6. Kovanda V., Mir Vicek, Jain H. Structure of As–Se and As–P–Se Glasses Studied by Raman Spectroscopy // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326–327. P. 88–92.
7. Сардарлы П.М., Самедов О.А., Алиева Н.А., Гусейнов Э.К. и др. Проводимость по локализованным состояниям системы твердых растворов $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ // ФТП. 2015. Т. 49. В. № 12. С. 1704–1709.
8. Ismailov D.I., Aliyeva M.F., Alekperov E.Sh., Aliyev F.I. Electron Diffraction Investigation of Structural Diversity of Amorphous Films of Polymorphic TlInS_2 // Semiconductors. 2003. V. 37. P. 744–747.
9. Авиллов А.С. Прецизионная электронография: Дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.18. М., 1999. 274 с.
10. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авиллов А.С. Новые подходы к прецизионным измерениям дифракционных картин в электронографии // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 325–334. <https://doi.org/10.31857/S0023476120020149>
11. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
12. Panaxov M.M., Alekperov E.Sh., Qarayev E.S., Sadradinov S.A. et al. Phase Transition at Thermal Treatment of $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ Amorphous Films // AIP Fizika. 2020. V. 26. № 4. P. 28–31.
13. Чонра К. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1992. 435 с.

УДК 546.65,661.691.4

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА R_2O_2Se ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ($R=La, Gd, Y$)

© 2023 г. Т. А. Помелова¹, М. С. Тарасенко¹, *, И. В. Юшина¹,
В. В. Малютина-Бронская², В. Е. Федоров¹, Н. Г. Наумов¹

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

²ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”,
пр. Независимости, 68, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: tarasen@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Отработаны методики синтеза оксоселенидов лантана, гадолиния и иттрия из оксидов методом нагревания в токе водорода и паров селена. Для лантана оптимальная температура селенирования составляет 700°C, для гадолиния 850°C, для иттрия 900°C. Последующий отжиг образцов в токе водорода при 1000°C позволяет удалить следы аморфного селена и примесных фаз, содержащих диселенидные группы.

Ключевые слова: оксоселенид, лантан, гадолиний, иттрий

DOI: 10.31857/S0002337X23010165, **EDN:** OTWBIV

ВВЕДЕНИЕ

Оксосульфиды $P3Э-R_2O_2S$ – широко используются в промышленности и остаются объектами научных исследований [1–13]. Основное применение оксосульфидов гадолиния (GOS) и иттрия (YOS), активированных трехвалентными ионами Pr, Sm, Eu или Tb, – сцинтилляторы рентгеновского излучения в медицине и ядерной индустрии [3–8]. Оксоселениды $P3Э-R_2O_2Se$ рассматриваются как перспективные сцинтилляционные материалы. У данных соединений возрастает коэффициент ослабления высокоэнергетичного излучения Z_{eff} [14] по сравнению с R_2O_2S , а высокие хемо- и термостойкость, присущие неорганическим сцинтилляторам, сохраняются [15–17]. Для промышленного применения требуются материалы в т.ч. и в виде наноразмерных порошков или тонких пленок. Например, наночастицы оксосульфидов $P3Э$ рассматриваются в медицинской области в качестве люминесцентных меток [9], апконверторов [10] и контраста для МРТ [11, 12]. Получение тонких порошков оксосульфидов $P3Э$ возможно путем сульфидирования исходных оксидов требуемого гранулометрического состава [18, 19].

Оксоселениды, получаемые ампульным синтезом в расплаве хлорида цезия [15–17], имеют размеры кристаллитов от десятков микрон до нескольких миллиметров. Кроме того, ампульный синтез имеет ограничения по массе получаемого

продукта (как правило, не более 10 г). Мы обратили внимание на способ синтеза, предложенный одними из первых исследователей данных соединений: нагревание в токе водорода с парами селена [20, 21]. В процессе указанного синтеза продукты сильно загрязняются селеном, который гасит люминесценцию, что затрудняет их использование в качестве оптических материалов.

Цель данной работы – оптимизация способа получения оксоселенидов лантана, гадолиния и иттрия для получения порошков достаточной чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез R_2O_2Se . В качестве исходных соединений использовали La_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Y_2O_3 (99.99%) и серый селен квалификации “о.с.ч.”.

Синтез проводился в двузонной печи, схема установки приведена на рис. 1. Навеску оксида $P3Э$ и селена помещали в кварцевые лодочки. Лодочки размещали в реакторе согласно рис. 1. После продувки реактора аргоном (20 мин) и водородом (25 мин) печь нагревали. Температура зоны с селеном составляла 350°C, температуру второй зоны подбирали в зависимости от оксида $P3Э$: 700°C для R_2O_3 , 850°C для Gd_2O_3 и 900°C для Y_2O_3 . Процесс селенирования протекает в течение нескольких часов. Для удаления следов селена образцы R_2O_2Se нагревали в однозонной печи, темпера-

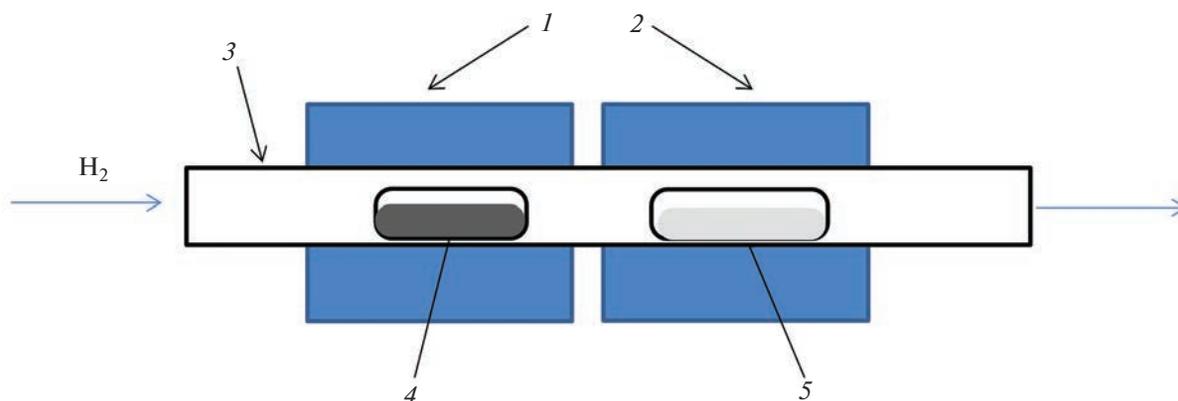


Рис. 1. Установка для получения оксоселенидов РЗЭ: 1 – холодная зона печи, 2 – горячая зона печи, 3 – проточный реактор, 4 – кварцевая лодочка с селеном, 5 – кварцевая лодочка с оксидом РЗЭ.

тура отжига в токе водорода составляла 800, 900 или 1000°C для лантана, гадолиния и иттрия соответственно. Было показано, что данная методика синтеза хорошо масштабируется. Навеска 10 г оксида иттрия при 900°C полностью превращается в Y_2O_2Se за 3 ч.

Методы исследования. Порошковые дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Philips PW 1820 с использованием излучения $CuK_{\alpha_{cp}}$ (1.5418 Å). Условия съемки были следующими: шаг по 2θ составлял 0.05°, время выдержки 2 с, диапазон измерений 2θ от 10° до 70°.

Рентгеновский микронзондовый анализ поверхностей кристаллов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TM 3000 (Hitachi) с системой микроанализаторов EDS System QUANTAX 70 (Bruker). Приготовление заключалось в выборе и нанесении кристаллитов на кюветы с углеродной липкой лентой. Важно было расположить кристаллит горизонтально в соответствии с геометрией прибора.

Спектры диффузного отражения регистрировали с помощью спектрометра UV/VIS/NIR Shimadzu 3101 PC.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на спектрометре LabRAM HR Horiba с возбуждением линией 488 нм Ar^+ -лазера, мощность света, сфокусированного в пятно диаметром ~2 нм на поверхности образца составляла 0.8 мВт, исследования проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено, синтез проводили в двухзонной печи. Температура зоны 1 определяет давление паров селена, температура зоны 2 определяет температуру реакции, а значит, скорость и глубину селенирования оксида РЗЭ. Экспериментально

найден, что температура зоны с селеном должна составлять 350°C для всех трех оксидов (температура плавления селена 221°C). При более высоких температурах скорость получения целевого продукта возрастает незначительно, но при этом аморфный селен начинает серьезно загрязнять получаемое вещество.

Оптимальная температура второй зоны подбиралась для каждого оксида. Однофазный оксоселенид гадолиния образуется при температуре 850°C, а для оксоселенида иттрия процесс не идет ниже 900°C. В обоих случаях полученный продукт имеет серо-розовую окраску, а дифрактограммы показывают наличие только одной фазы – R_2O_2Se (рис. 2).

Реакция селенирования La_2O_3 при 800°C приводит к получению образцов темно-коричневого или даже черного цвета. Согласно данным порошковой дифракции, такие образцы содержат сложную смесь фаз, одной из которых является La_3Se_4 [22] (рис. 3а), что говорит о слишком быстром и глубоко протекающем процессе селенирования. При температуре 700°C образуется смесь соединений $La_4O_4Se_3$ [23] и La_2O_2Se [20], как видно из дифрактограммы на рис. 3б. Образец имеет насыщенный темно-красный цвет, обусловленный наличием фазы $La_4O_4Se_3$. При температуре 600°C реакция селенирования идет медленнее и, при равном времени процесса, остается большое количество исходного оксида наряду с $La_4O_4Se_3$ и La_2O_2Se .

Следует отметить, что структура обоих соединений представляет собой слои $(R_2O_2)^{2+}$ и компенсирующие заряд селенид- или диселенид-ионы, расположенные между слоями (рис. 4). Слоистость соединений позволяет предположить, что существуют возможности устранения избыточных атомов селена из межслоевых пространств.

По результатам рентгенофазового анализа порошков, образцы оксоселенидов гадолиния и ит-

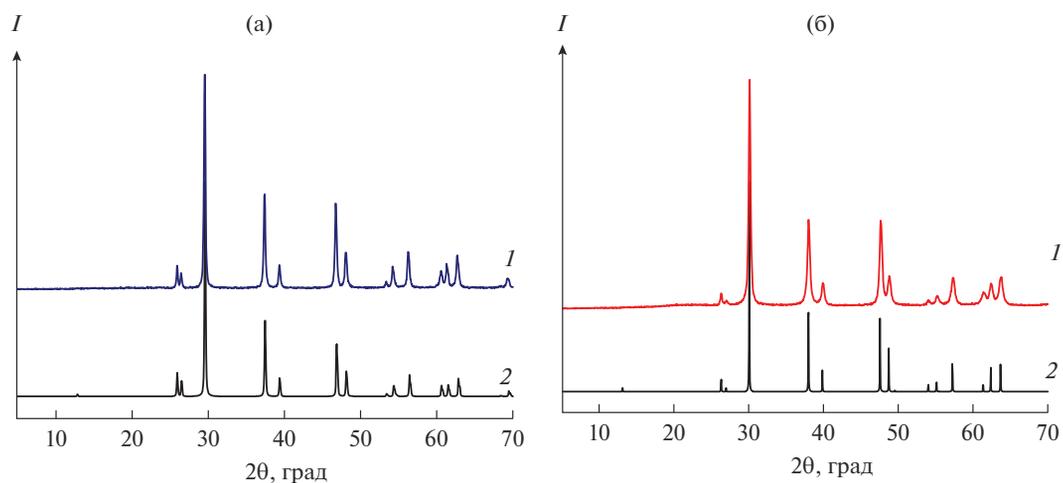


Рис. 2. Экспериментальные (1) и расчетные (2) дифрактограммы оксоселенидов гадолиния (а) и иттрия (б).

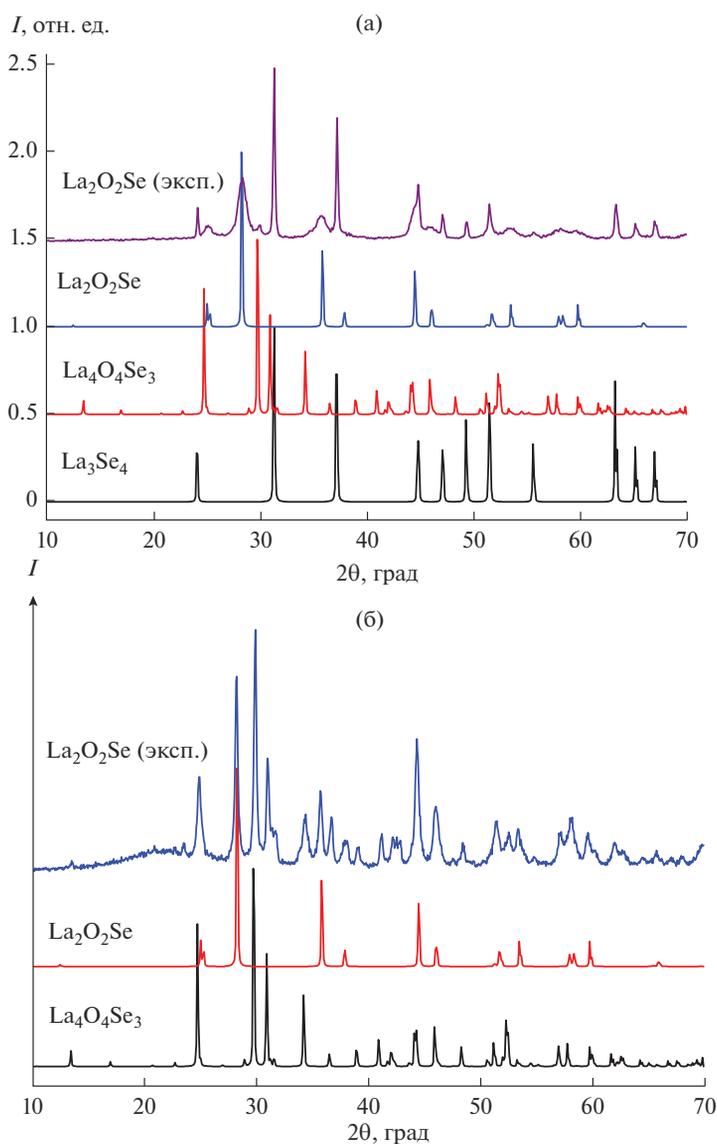


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов селенирования La_2O_3 в течение 2 ч при 800 (а) и 700°C (б) в сравнении с литературными данными.

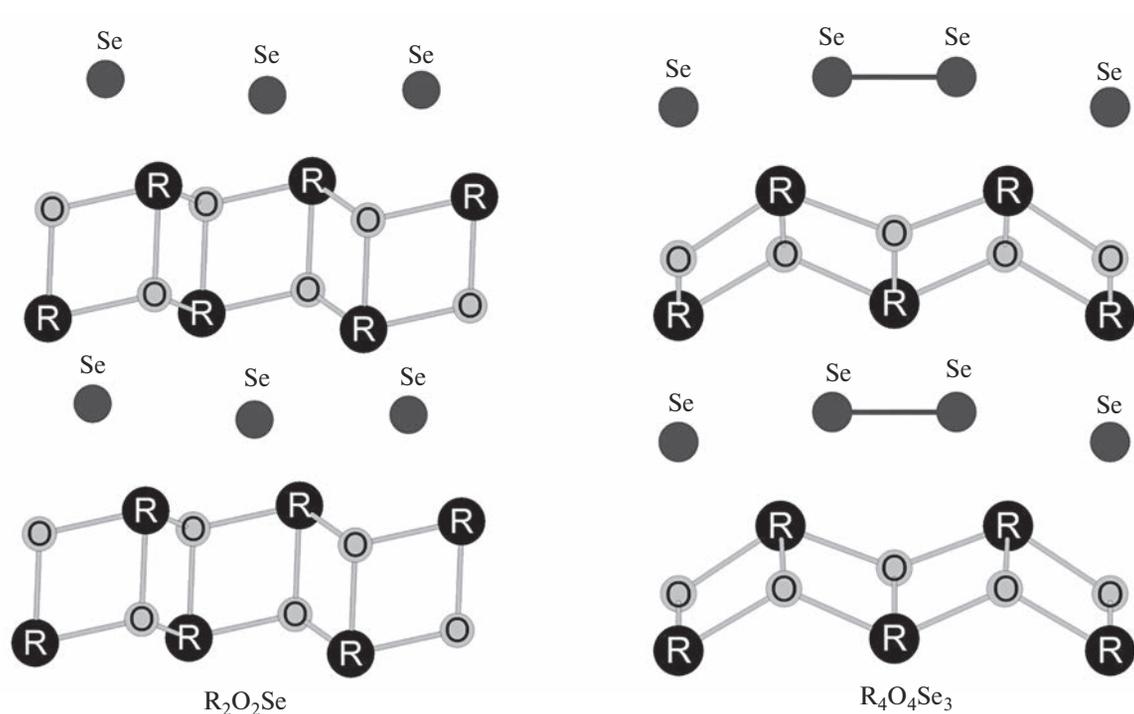


Рис. 4. Фрагменты структур R_2O_2Se ($R = Y, La-Nd, Sm-Lu$, пр. гр. $P\bar{3}m1$) [16, 17, 20] и $R_4O_4Se_3$ ($R = La-Nd, Sm$, пр. гр. $Amm2$) [23, 24]; связи R–Se не приведены.

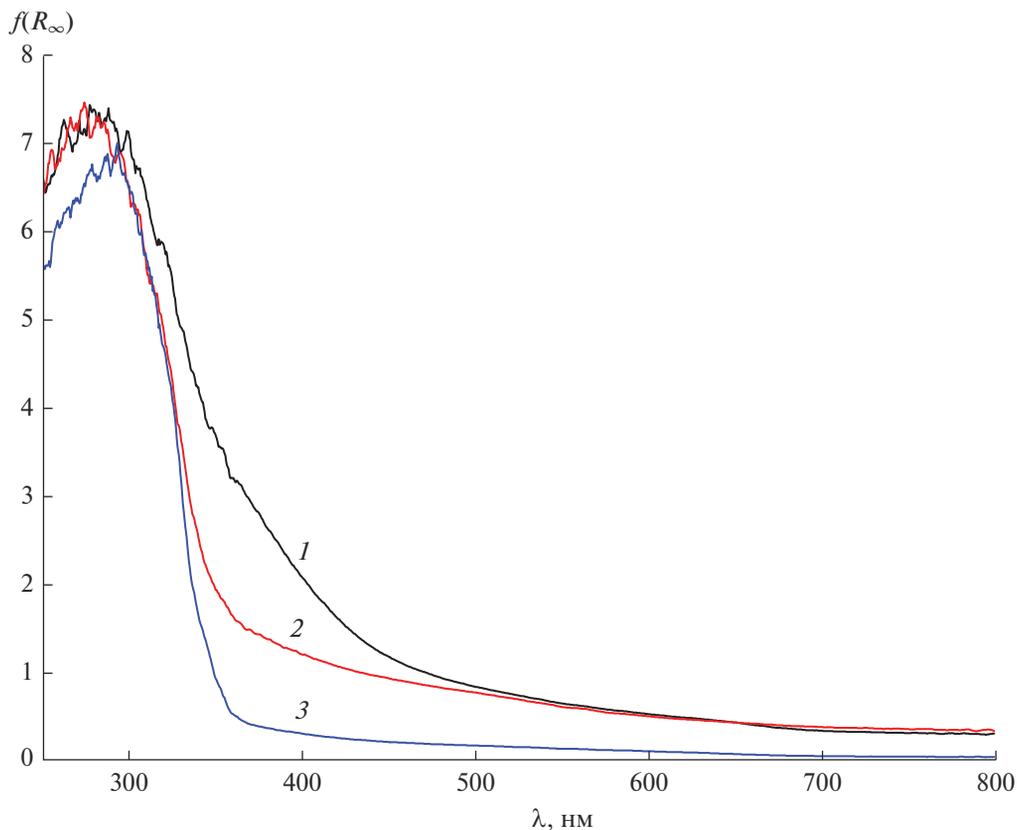


Рис. 5. Спектры поглощения образцов Gd_2O_2Se , полученные преобразованием по методу Кубелки–Мунка $F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$ [27]: синтезированного при $850^\circ C$ (1), с дополнительным отжигом в водороде при $950^\circ C$ (2) и синтезированного в ампуле [17] (3).

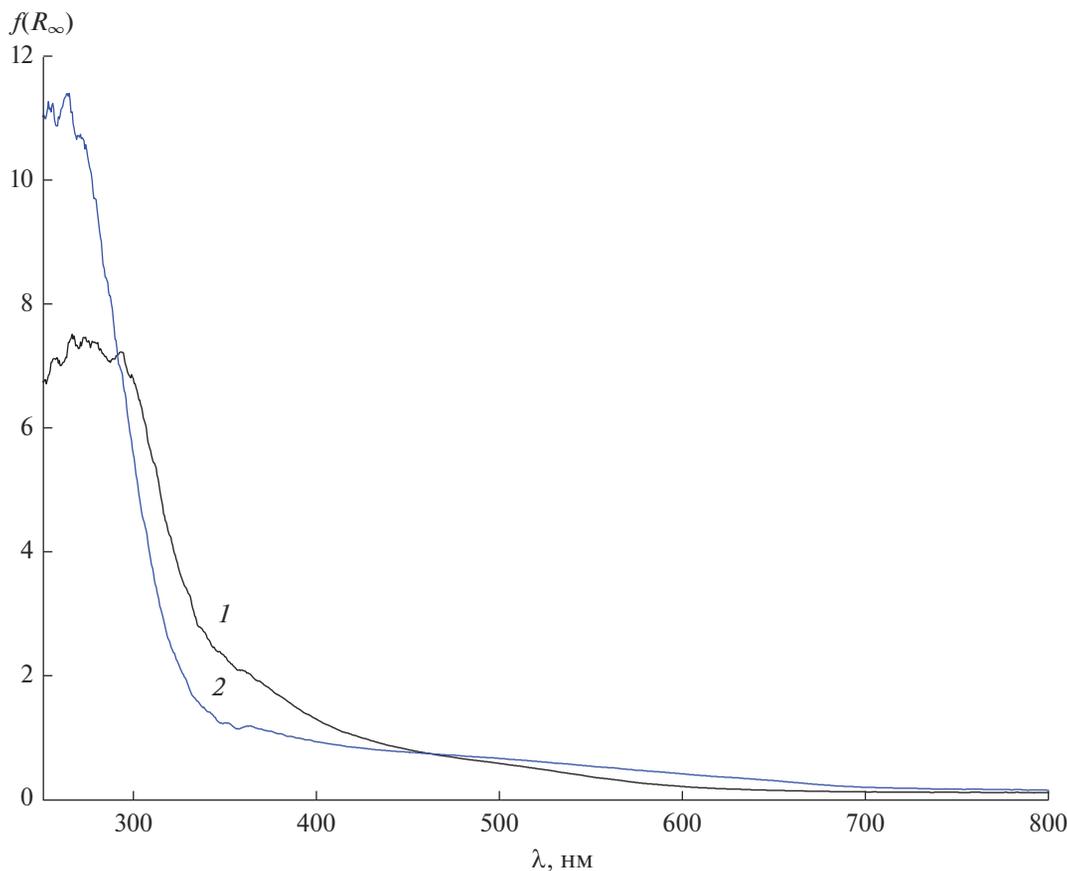


Рис. 6. Спектры диффузного отражения образцов $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$, отожженных 1 ч в водороде при 800 (1), 1000°C (2).

тры однофазны и имеют серую окраску. Образец с лантаном содержит смесь двух фаз – $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$ и $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ – и окрашен в серо-коричневый цвет. Для осветления образцов применялись отжиги. Отжиг на воздухе при 400°C течение 3 ч не приводит к осветлению, а при 500°C частично образуется оксид соответствующего РЗЭ. Отжиг в статическом вакууме при градиенте температур 900–25°C не привел к осветлению образца, но небольшое количество селена отлетело в холодный конец ампулы.

Отжиг в токе водорода при температурах 800–1000°C позволил получить светлые образцы. Осветление образцов контролировали по изменению поглощения в спектрах диффузного отражения. На рис. 5 приведены спектры поглощения для оксоселенида гадолиния, синтезированного при 850°C, после отжига и образца после ампульного синтеза [17]. Видно, что у отожженного в водороде образца снижается поглощение в синей области спектра, однако полностью избавиться от поглощения не удалось (кривая 2 приближается к оси абсцисс при длинах волн больше 380 нм), цвет образца остается розоватым. Для образцов оксоселенидов иттрия [16] и гадолиния [17] с размерами частиц около 0.25 мкм отмечалось наличие розового оттенка

вследствие окисления селенид-иона до аморфного селена кислородом воздуха на поверхности кристаллов. У меньших частиц удельная поверхность больше и окраска образца, обусловленная аморфным селеном, темнее. Наночастицы селена демонстрируют поглощение во всей области видимого спектра, наиболее интенсивное в области 250–550 нм [25, 26].

Коричневая смесь оксоселенидов $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ после отжига в водороде при 800°C в течение 1 ч приобретает светлую окраску и, по данным порошковой дифракции, соответствует фазе $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$. Отжиг в водороде при 1000°C позволяет получить порошок светло-розового цвета. Спектры диффузного отражения показывают очень слабое поглощение в видимой области (рис. 6).

Спектры КР образцов (рис. 7) свидетельствуют о том, что образец без дополнительного отжига в водороде имеет небольшой сдвиг пиков и дополнительные широкие линии в области 210–270 нм, которые можно отнести к различным модификациям селена (треугольные, цепочечные) или аморфному стеклоподобному селену [28]. После отжига в водороде дополнительные пики пропадают и спектр совпадает с записанным для оксоселенида гадолиния, полученного в ампулах.

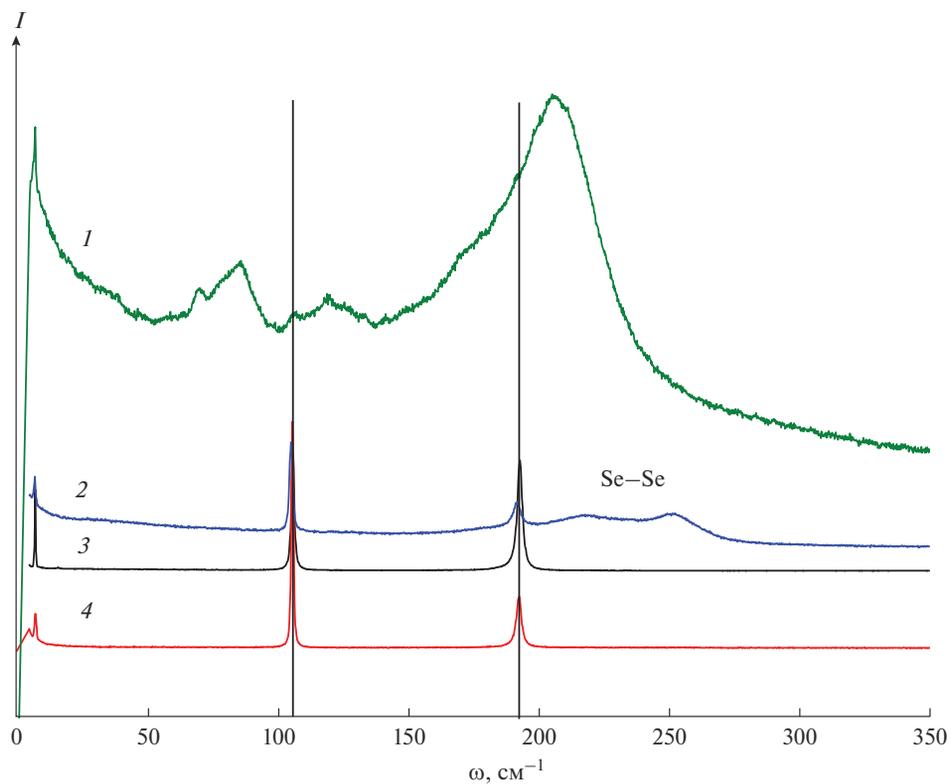


Рис. 7. КР-спектры образцов Gd_2O_2Se : синтезированного в смеси $H_2 + Se$ при 700 (1), при 850°C (2), при 850°C с последующим отжигом в водороде при 950°C (3) и полученного ампульным синтезом [17] (4).

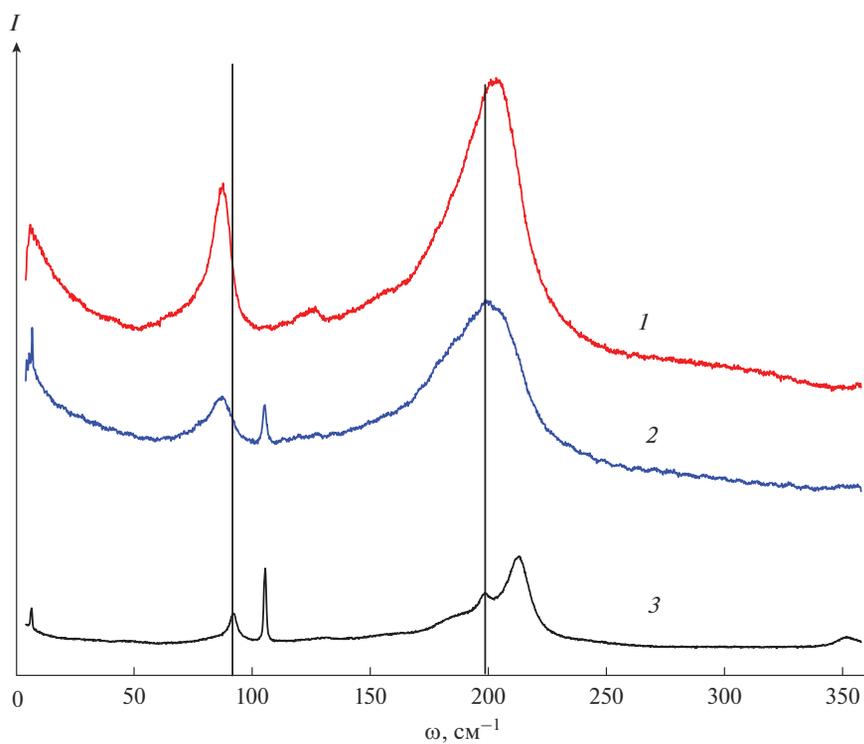


Рис. 8. КР-спектры синтезированной смеси $La_2O_2Se + La_4O_4Se_3$ (1) и образцов, полученных после отжига в водороде при 800 (2), при 1000°C (La_2O_2Se) (3).

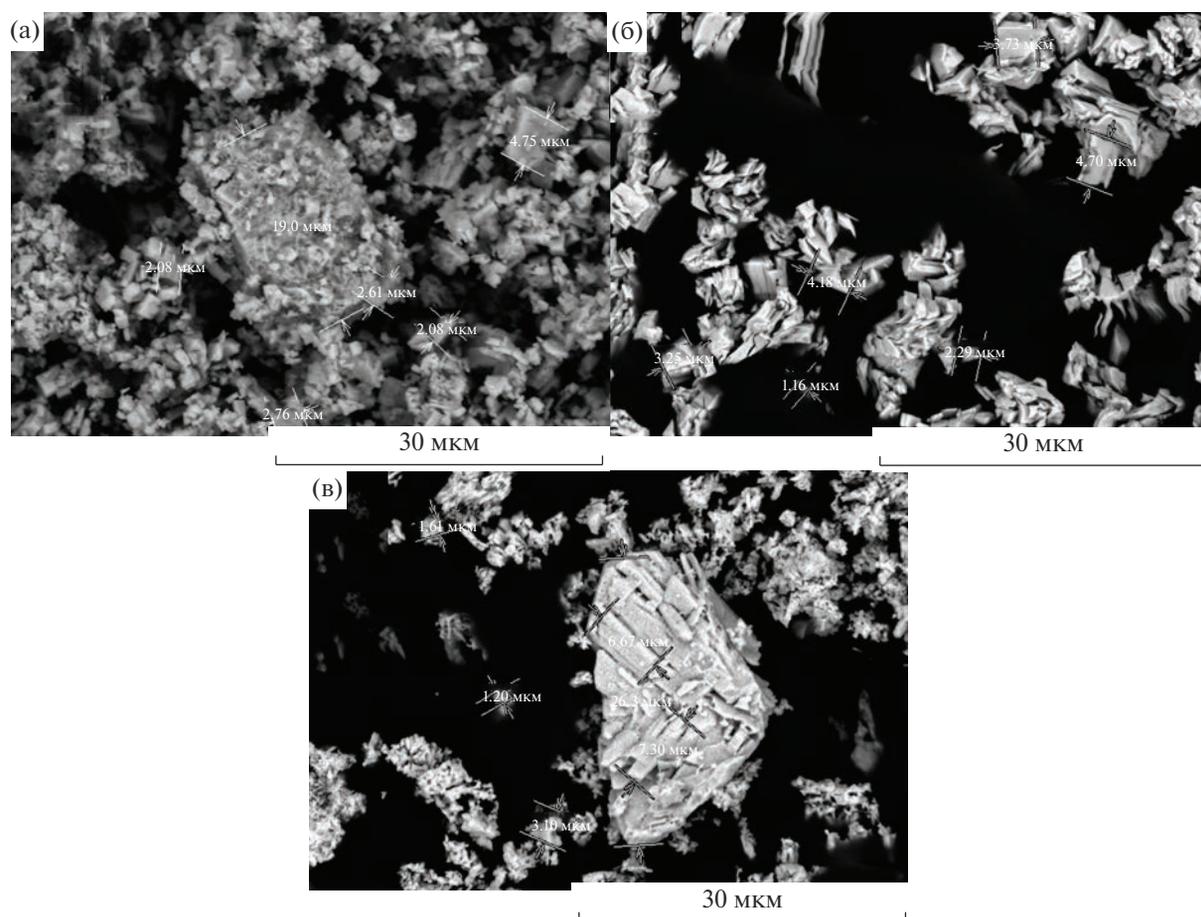
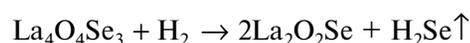


Рис. 9. СЭМ-изображения образцов Y_2O_2Se (а), Gd_2O_2Se (б) и La_2O_2Se (в).

Спектры КР, приведенные на рис. 8, показывают, что, несмотря на однофазность La_2O_2Se по данным порошковой дифракции, колебания, соответствующие Se–Se, присутствуют и после отжига при $800^\circ C$, а также остаются после отжига при $1000^\circ C$. Достаточно широкие линии говорят о несовершенной кристалличности (ближний порядок), это позволяет предположить, что фаза со связями Se–Se или рентгеноаморфна, или содержится в количестве менее 3%. Широкий пик $\sim 203\text{ см}^{-1}$, характерный для фазы $La_4O_4Se_3$, связанный с колебаниями связи Se–Se, несколько сдвинут в область меньших энергий по сравнению с данными [24]; в случае гадолиния данный эффект еще более заметен (рис. 7, кривая 1). В статье [24] приводятся следующие данные относительно колебаний Se–Se в фазах $R_4O_4Se_3$: 211 (La), 213 (Ce), 216 (Nd) и 220 см^{-1} (Sm), которые ниже по энергии, чем колебания связей Se–Se в K_2Se_2 , Rb_2Se_2 и $K_2Gd_3Sb_2Se_9$, обнаруженные в интервале $253\text{--}266\text{ см}^{-1}$. Такой эффект авторы приписывают более слабой связи Se–Se за счет изменения кристаллографического окружения. С этой точки зрения связи Se–Se в смеси оксоселенидов лантана еще более слабые

и, соответственно, образование фазы La_2O_2Se , в которой нет диселенидных групп, должно протекать достаточно легко:



Оценка размера получаемых частиц проводилась по формуле Шеррера [29]

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.93\lambda}{b \cos \theta},$$

где λ – длина монохроматической волны, b – уширение пика на половине высоты в радианах, θ – угол дифракции.

В образце La_2O_2Se , полученном при $800^\circ C$, область когерентного рассеяния (ОКР), оцененная по уширению пика 011 ($2\theta = 28.30^\circ$), составляет около 13 нм. ОКР частиц оксоселенидов иттрия и гадолиния, оцененные по уширению пика 011 ($2\theta = 30.04^\circ$ для Y и 29.6° для Gd), близки и составляют 56 нм. Согласно рис. 9, агломераты частиц достигают нескольких микрон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе отработана и оптимизирована методика синтеза оксоселенидов РЗЭ. Так, при проведении синтеза в двузонной печи в токе водорода оптимальная температура в холодной зоне с элементарным селеном составляет 350°C. Для лантановых образцов оптимальная температура в горячей зоне составляет 700, для гадолиниевых — 850, для иттриевых — 900°C. Последующий отжиг в токе водорода при 1000°C позволяет практически полностью удалить избыток элементарного селена и перевести сопутствующие соединения R₄O₄Se₃ в целевой продукт R₂O₂Se.

Размеры частиц, оцененные по формуле Шерпера, составили несколько десятков нанометров, а СЭМ-изображения выявили агломераты с размерами в несколько микрон.

Синтезом в хлориде цезия [15, 17] получены кристаллические частицы размером до сотен микрон, т.к. условия спонтанной кристаллизации не позволяли регулировать размер.

Способ получения оксоселенидов в токе водорода может быть применен для получения частиц нанометровых размеров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-00036 Бел_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ropp R.C. The Chemistry of Artificial Lighting Devices: Lamps, Phosphors and Cathode Ray Tubes // Studies in inorganic chemistry N.Y. Elsevier, 1993.
2. Shionoya S., Yen W.M., Yamamoto H. Phosphor Handbook // Laser and Optical Science and Technology / Ed. Weber M.J. Boca Raton: CRC, 2006. V. 21.
3. Bugby S.L., Jambi L.K., Lees J.E. A Comparison of CsI: Tl and GOS in a Scintillator-CCD Detector for Nuclear Medicine Imaging // J. Instrum. 2016. V. 11. P. P09009. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/11/09/p09009>
4. Hussey D.S., LaManna J.M., Baltic E., Jacobson D.L. Neutron Imaging Detector with 2 μm Spatial Resolution Based on Event Reconstruction of Neutron Capture in Gadolinium Oxysulfide Scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2017. V. 866. P. 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.05.035>
5. Jiang X.F., Xiu Q.L., Zhou J.R., Yang J.Q., Tan J.H., Yang W.Q., Zhang L.J., Xia Y.G., Zhou X.J., Zhou J.J., Zhu L., Teng H.Y., Yang G.A., Song Y.S., Sun Z.J., Chen Y.B. Study on the Neutron Imaging Detector with High Spatial Resolution at China Spallation Neutron Source // Nucl. Eng. Technol. 2021. V. 53. № 6. P. 1942–1946. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.12.009>
6. Kertzscher G., Beddar S. Inorganic Scintillation Detectors Based on Eu-Activated Phosphors for Ir-192 Brachytherapy // Phys. Med. Biol. 2017. V. 62. № 12. P. 5046–5075. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa716e>
7. Tisseur D., Eck D., Estre N., Kistler M., Payan E., Tagmago L. Detector Upgrade for Fast MeV X-Ray Imaging for Severe Accidents Experiments // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2020. V. 67. № 7. P. 1715–1721. <https://doi.org/10.1109/tns.2020.2995969>
8. Yoneyama A., Baba R., Kawamoto M. Quantitative Analysis of the Physical Properties of CsI, GAGG, LuAG, CWO, YAG, BGO, and GOS Scintillators Using 10-, 20- and 34-keV Monochromated Synchrotron Radiation // Opt. Mater. Express. 2021. V. 11. № 2. P. 398–411. <https://doi.org/10.1364/ome.409161>
9. Santelli J., Lechevallier S., Baaziz H., Vincent M., Martinez C., Mauricot R., Parini A., Verelst M., Cussac D. Multimodal Gadolinium Oxysulfide Nanoparticles: a Versatile Contrast Agent for Mesenchymal Stem Cell Labeling // Nanoscale. 2018. V. 10. № 35. P. 16775–16786. <https://doi.org/10.1039/c8nr03263g>
10. Jiao J.X., Liu Y.W., Wang H., Yin X.M., Xing M.M., Luo X.X., Tian Y. Enhancing Upconversion Luminescence and Thermal Sensing Properties of Er/Yb Co-Doped Oxysulfide Core-Shell Nanocrystals // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 2. P. 985–994. <https://doi.org/10.1111/jace.17509>
11. Larquet C., Klein Y., Hrabovsky D., Gauzzi A., Sanchez C., Carenco S. Tunable Magnetic Properties of (Gd,Ce)₂O₂S Oxysulfide Nanoparticles // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. № 6. P. 762–765. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801466>
12. Huang J., Tang Z.Y., Guo M., Wang Y., Wang Z.L., Wu Z., Zhang P.B. Incorporation of Gadolinium Oxide and Gadolinium Oxysulfide Microspheres: MRI/CT Monitoring and Promotion of Osteogenic/Chondrogenic Differentiation for Bone Implants // Chemnanomat. 2020. V. 6. № 12. P. 1819–1832. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000476>
13. Белая С.В., Баковец В.В., Рахманова М.И., Максимовский Е.А., Юшина И.В., Шаяпов В.Р., Корольков И.В. Пленки твердых растворов (Gd_{1-x}Tb_x)₂O₂S, полученные сульфидированием оксидов в парах NH₄SCN, и их оптические свойства // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 882–892. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080035>
14. Knoll G.F. Radiation Detection and Measurement / 4 изд. N.Y.: Wiley, 2010.
15. Тарасенко М.С., Рядун А.А., Оразов Ж.К., Помелова Т.А., Залесский В.Б., Малютина-Бронская В.В., Федоров В.Е., Wang H.-C., Наумов Н.Г. Определение концентрации тушения фотолюминесценции и квантовых выходов твердых растворов (Y_{1-x}Pr_x)₂O₂Se // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 872–877. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080315>
16. Tarasenko M.S., Kiryakov A.S., Ryadun A., Kuratieva N.V., Plyusnin P.E., Naumov N.G. Y₂O₂Se as a Potential Matrix for Optical Materials: A Novel Preparation Method and Optical Properties // Mater. Today Commun. 2019. V. 21. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100665>
17. Tarasenko M.S., Kiryakov A.S., Ryadun A.A., Kuratieva N.V., Malyutina-Bronskaya V.V., Fedorov V.E., Wang H.-C., Naumov N.G. Facile Synthesis, Structure, and Properties of Gd₂O₂Se // J. Solid State Chem.

2022. V. 312. P. 123224.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123224>
18. Супоницкий Ю.Л., Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М. Оксосульфиды редкоземельных элементов // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 367–384.
19. Larquet C., Carenco S. Metal Oxysulfides: From Bulk Compounds to Nanomaterials // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 179.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00179>
20. Eick H.A. The Crystal Structure and Lattice Parameters of Some Rare Earth Mono-Seleno Oxides // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. № 2. P. 161.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X60000339>
21. Guittard M., Flahaut J., Domange L. The Complete Series of Oxyselenides of the Rare-Earths and Y // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. № 5. P. 832.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X66003967>
22. Dernier P.D., Bucher E., Longinotti L.D. Temperature Induced Symmetry Transformation in the Th₃P₄ type Compounds La₃S₄, La₃Se₄, Pr₃S₄ and Pr₃Se₄ // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 2. P. 203–207.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90247-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90247-9)
23. Dugue J., Adolphe C., Khodadad P. Structure Cristalline de L'oxysélénium de Lanthane La₄O₄Se₃ // Acta Crystallogr., Sect. B. 1970. № 26. P. 1627–1628.
<https://doi.org/10.1107/S0567740870004582>
24. Strobel S., Choudhury A., Dorhout P.K., Lipp C., Schleid T. Rare-Earth Metal(III) Oxide Selenides M₄O₄Se[Se₂] (M = La, Ce, Pr, Nd, Sm) with Discrete Diselenide Units: Crystal Structures, Magnetic Frustration, and Other Properties // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 11. P. 4936–4944.
<https://doi.org/10.1021/ic800233c>
25. Mehta S.K., Chaudhary S., Kumar S., Bhasin K.K., Torrigoe K., Sakai H., Abe M. Surfactant Assisted Synthesis and Spectroscopic Characterization of Selenium Nanoparticles in Ambient Conditions // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 29. P. 295601.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/29/295601>
26. Van Overschelde O., Guisbiers G., Snyders R. Green Synthesis of Selenium Nanoparticles by Excimer Pulsed Laser Ablation in Water // APL Mater. 2013. V. 1. № 4. P. 042114.
<https://doi.org/10.1063/1.4824148>
27. Kubelka P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I // J. Opt. Soc. Am. 1948. V. 38. № 5. P. 448–457.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000448>
28. Yannopoulos S.N., Andrikopoulos K.S. Raman Scattering Study on Structural and Dynamical Features of Noncrystalline Selenium // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 10. P. 4747–4758.
<https://doi.org/10.1063/1.1780151>
29. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978–982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР (Bi + Sn)–Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te⟨Sn⟩ И (In + Ag + Au)–Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te⟨Sn⟩

© 2023 г. Н. М. Ахундова¹, Т. Д. Алиева², *¹Азербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан²Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1143 Азербайджан

*e-mail: tunzalaliyeva@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 05.12.2022 г.

Принята к публикации 08.12.2022 г.

Выращены монокристаллы твердого раствора Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te со сверхстехиометрическим оловом до 1.0 ат. %, на их основе созданы структуры металл–полупроводник с применением эвтектик Bi + Sn и In + Ag + Au. Исследовано влияние отжига на их электрические свойства в интервале ~77–300 К. Сделано предположение, что сверхстехиометрические атомы олова при малых содержаниях, заполняя вакансии в подрешетках Pb и Sn, уменьшают концентрацию носителей тока n , в результате чего растут удельные сопротивления кристалла ρ и контакта структур r_k . При больших концентрациях олова образуются новые донорные центры в кристалле, растет n , что приводит к уменьшению ρ и r_k .

Ключевые слова: кристалл, твердый раствор, сверхстехиометрия, структура металл–полупроводник, контактное сопротивление

DOI: 10.31857/S0002337X23010013, EDN: OOOTKQ

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы системы PbTe–SnTe являются перспективными материалами для фотоприемников и лазеров инфракрасного диапазона, а также термоэлектрических преобразователей [1–4]. Эффективность таких приборов в значительной степени зависит от параметров контактов металл–полупроводник, являющихся их неотъемлемой частью. Контакты должны обеспечить минимальные электрические и тепловые потери, иметь достаточную адгезионную прочность [5–7]. Параметры контактов определяются в свою очередь взаимной диффузией компонентов контактного сплава и полупроводника, химическим взаимодействием компонентов в зоне контакта при его создании и в период эксплуатации преобразователя [6–11].

Использование твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xTe в фото- и термоэлектрических преобразователях затруднительно из-за высокой концентрации электрически активных вакансий в подрешетках катионов и теллура, приводящей к высокой концентрации носителей тока в этих материалах [2]. Выяснено, что легирование твердых растворов некоторыми примесями может вызвать стабилизацию уровня Ферми [12–14]. При этом структуры обладают значительной фоточувствительностью вплоть до субтерагерцового диапазона [13]. На примере PbTe, SnTe установлено, что введением избыточных (сверхстехиометрических) атомов катионов

и теллура удастся варьировать концентрацию таких вакансий и, соответственно, концентрацию носителей тока в этих материалах [11, 15–17].

Цель настоящей работы – получение структур металл–полупроводник на основе различных металлческих сплавов и кристаллов Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te⟨Sn⟩, а также и исследование влияния отжига на их электрические свойства и адгезионную прочность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te с избытком олова 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 ат. % выращены методом Бриджмена из элементов: свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000, теллур марки Т-сЧ. Сверхстехиометрическое олово вводилось при синтезе твердого раствора. При выращивании температурный градиент на фронте кристаллизации составил ~15 К/см, скорость роста кристаллов – 2 мм/ч. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена рентгеновским методом. Теллуриды свинца и олова образуют непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в ГЦК-решетке типа NaCl [3, 18, 19]. Параметр решетки твердого раствора (без избытка олова) равен $a = 6.399 \text{ \AA}$. Однородность и однофазность слитков проверяли измерением электрического сопротивления на различных участках вдоль слитка и микроструктурным анализом.

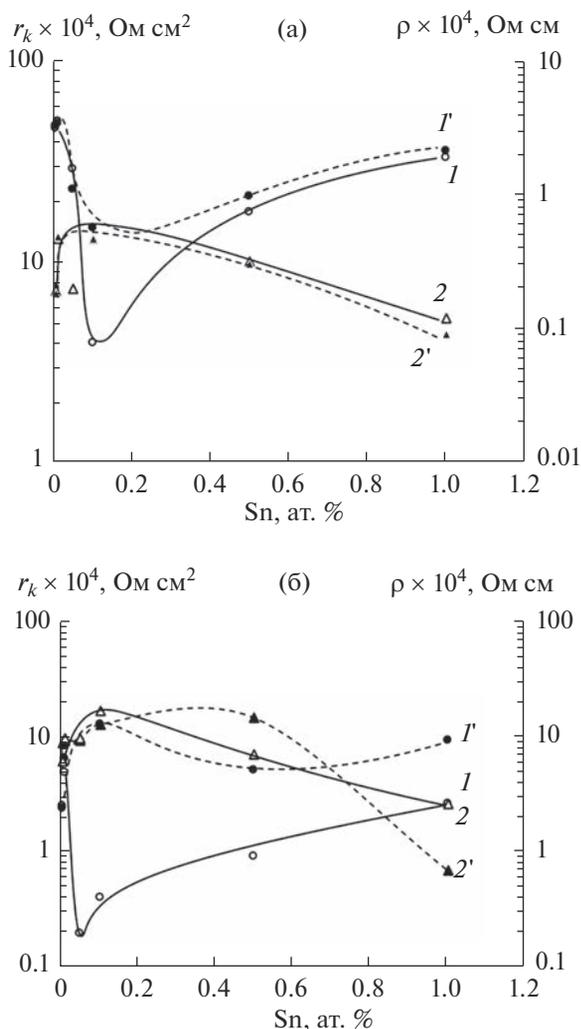


Рис. 1. Зависимости контактного сопротивления r_k (I, I') структур $(\text{Bi} + \text{Sn})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ (а) и $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ (б) и удельного сопротивления кристаллов ρ ($2, 2'$) от концентрации сверхстехиометрического олова до ($I, 2$) и после ($I', 2'$) отжига.

Из монокристаллических слитков на электроискровой установке вырезались образцы длиной 12 мм, которые отжигали в атмосфере спектрально чистого аргона при 383 К в течение 500 ч. Для предотвращения погрешностей за счет эффекта Пельтье удельное контактное сопротивление r_k структур металл–полупроводник измеряли зондовым методом на переменном токе [20]. Исследуемые структуры состояли из припаянных друг к другу эвтектиками (мас. %): 57Bi + 43Sn либо 95In + 4Ag + 1Au двух одинакового размера образцов кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$, торцы которых предварительно были залужены соответственно этими же эвтектиками (здесь и далее состав эвтектик указан в мас. %). Вольтамперные характеристики обеих структур были линейные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам исследований, зависимости удельного контактного сопротивления r_k структур $(57\text{Bi} + 43\text{Sn})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$, $(95\text{In} + 4\text{Ag} + 1\text{Au})-\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ и удельного сопротивления ρ кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ от концентрации сверхстехиометрического олова в твердом растворе нелинейные (рис. 1).

В случае эвтектики Bi + Sn с ростом концентрации избыточного олова до 0.1 ат. % r_k при 77 К, уменьшаясь, достигает значения $8 \times 10^{-6} \text{ Ом см}^2$, а затем растет и при 1.0 ат. % избыточного олова становится равным $1.94 \times 10^{-4} \text{ Ом см}^2$. Удельное сопротивление ρ кристаллов при этом вначале (до 0.1 ат. % избыточного олова) растет в ~ 4 раза, а затем, несколько уменьшаясь, при 1.0 ат. % достигает значения $2.4 \times 10^{-4} \text{ Ом см}$.

Для структур с эвтектикой In + Ag + Au при 0.05 ат. % избыточного олова r_k в ~ 12 раз ниже, чем для структур на основе кристалла твердого раствора без избыточного олова. С дальнейшим ростом содержания избыточного олова r_k увеличивается и достигает значения $2.6 \times 10^{-4} \text{ Ом см}^2$. При введении избыточного олова в кристаллы до 0.10 ат. % их ρ растет (в ~ 3 раза), а затем падает примерно до удельного сопротивления стехиометрического состава.

Отжиг при 383 К структур с эвтектикой 57Bi + 43Sn завершается некоторым ростом контактного сопротивления. В случае же эвтектики In + Ag + Au r_k значительно увеличивается (в ~ 300 раз). Во всех случаях, как при 77, так и при 300 К, удельное сопротивление ρ с отжигом меняется мало по сравнению с r_k .

Аналогичные зависимости r_k и ρ от концентрации избыточного олова наблюдаются (в более слабом виде) и при 300 К. Для обеих структур r_k , а также для кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ ρ (за исключением кристалла, не содержащего избыточного олова) до и после отжига с температурой растут (рис. 2, 3 и 4).

Теллуриды свинца и олова, а также их твердые растворы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии, что обуславливает наличие в них электрически активных собственных дефектов (вакансий в подрешетках свинца и олова с концентрацией $\sim 10^{19}-10^{20} \text{ см}^{-3}$) [18, 19]. Предполагается, что введенные в твердый раствор в малых количествах избыточные атомы олова (0.01 ат. %), размещаясь в вакансиях подрешеток Pb и Sn, приводят к уменьшению концентрации дырок, что сопровождается ростом ρ кристаллов. При больших концентрациях (~ 0.05 ат. % и больше) часть атомов олова, не разместившихся в катионных вакансиях, создавая донорные центры [18], увели-

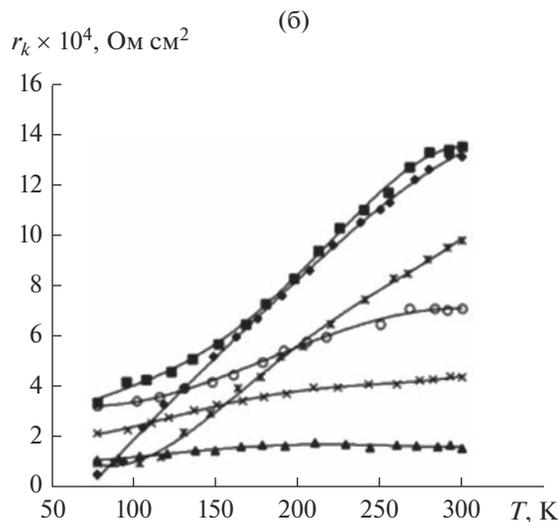
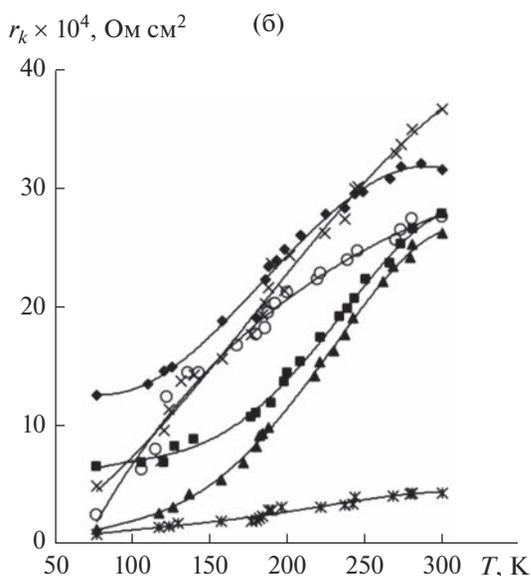
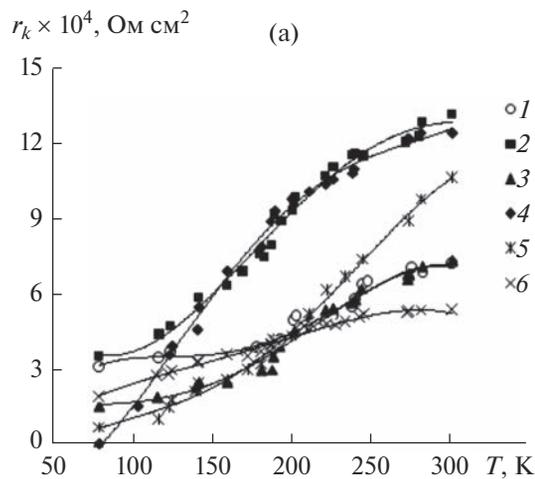
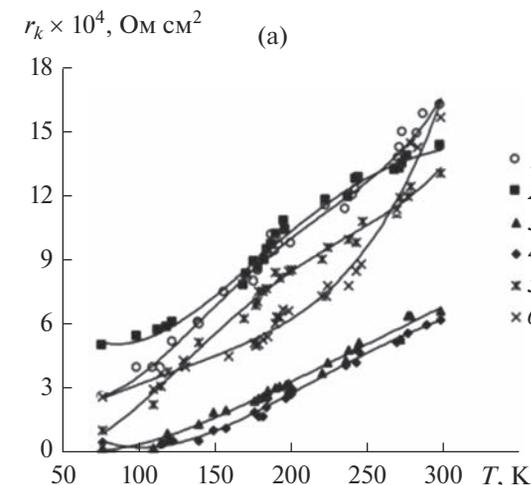


Рис. 2. Температурные зависимости контактного сопротивления неотожженных (а) и отоженных (б) структур (Bi + Sn)–Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(Sn); кривые 1–6 относятся к образцам, содержащим соответственно 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50 и 1.0 ат. % избыточного олова.

Рис. 3. Температурные зависимости контактного сопротивления неотожженных (а) и отоженных (б) структур (In + Ag + Au)–Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(Sn) (1–6 – см. подпись к рис. 2).

чивают концентрацию свободных электронов и уменьшают ρ кристаллов и r_k структур.

Согласно данным [8, 9], в процессе создания и отжига структур контактный сплав–кристалл приконтактная область кристаллов обогащается диффундирующими атомами компонентов сплавов. Примеси Ag являются акцепторными, а атомы Sn – донорными примесями в PbTe (с большой вероятностью и в твердом растворе Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te), они способны увеличивать концентрацию дырок до $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [18]. Поэтому в результате обогащения приконтактной области кристалла Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te компонентами контактных сплавов (Bi, Sn, In,

Ag, Au) будет меняться концентрация носителей тока в этой области и r_k исследованных структур.

Согласно данным [19], PbTe, SnTe и твердый раствор Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te кристаллизуются с избытком теллура. При диффузии атомов компонентов контактных сплавов в приконтактную область твердого раствора может происходить их химическое взаимодействие с избыточными атомами теллура с образованием промежуточных фаз. С использованием значений изменения энтальпии ΔH_{i295}^0 и энтропии ΔS_{i295}^0 соединений при стандартных условиях [21, 22] из соотношения

$$\Delta G^0 = \sum n_i (\Delta H_{i295}^0 - T \Delta S_{i295}^0)_{\text{кон}} - \sum n_i (\Delta H_{i295}^0 - T \Delta S_{i295}^0)_{\text{исх}}$$

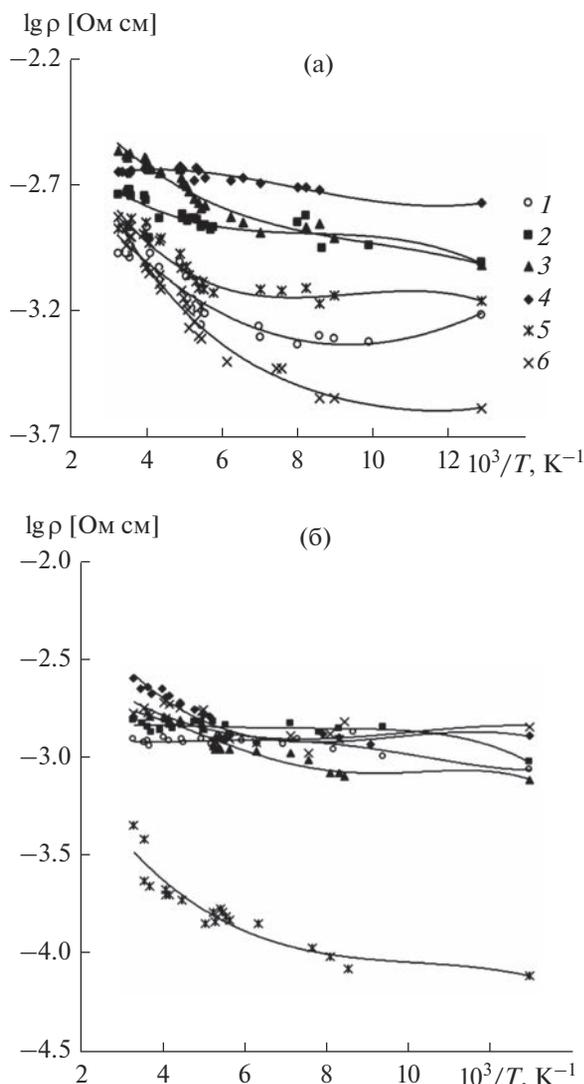
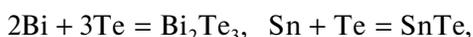


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ до (а) и после (б) отжига структур $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au})\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ (1–6 – см. подпись к рис. 2).

для реакций



получены значения свободной энергии Гиббса ΔG^0 , равные -78.1 , -61.9 , -52.3 , -42.0 кДж/моль соответственно. Большие отрицательные значения ΔG^0 свидетельствуют в пользу протекания указанных реакций. Образование промежуточных фаз в приконтактной области будет влиять на параметры контактов исследованных структур [8, 9].

Для обеих исследованных структур r_k с температурой растет, что соответствует механизму, предложенному в [23] для контактов металл–полупроводник. В таких контактах возможен и механизм

протекания тока по металлическим шунтам, образовавшимся в приконтактной области кристалла.

Адгезионная прочность исследованных структур, определенная по методу отрыва, составила $\sim 150\text{--}200$ и $95\text{--}105$ Па для контактных сплавов $57\text{Bi} + 43\text{Sn}$ и $95\text{In} + 4\text{Ag} + 1\text{Au}$ соответственно и с отжигом почти не менялась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены монокристаллы твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, содержащие до 1.0 ат. % сверхстехиометрического олова. На их основе получены структуры $(\text{Bi} + \text{Sn})\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ и $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au})\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$. Исследованы их электрические свойства и адгезионная прочность в интервале температур $\sim 77\text{--}300$ К после отжига при ~ 383 К в течение 500 ч.

Предполагается, что избыточные атомы олова при малых содержаниях (до 0.01 ат. %), заполняя катионные вакансии в подрешетках Pb и Sn в кристаллах, приводят к уменьшению концентрации дырок, росту удельного сопротивления ρ кристаллов и контактного сопротивления r_k структур. При больших концентрациях (~ 0.05 ат. % и больше) часть атомов олова, создавая донорные центры в твердом растворе, увеличивает концентрацию носителей тока n , что приводит к уменьшению ρ и r_k .

Адгезионная прочность контактов составляет $\sim 95\text{--}200$ Па.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821–838. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201008b.0821>
2. Икоников А.В., Дудин В.С., Артамакин А.И., Акимов А.Н., Климов А.Э., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Оптические и транспортные свойства эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}\text{Te}(\text{In})$ 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>
3. Охотин А.С., Ефимов А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976. 320 с.
4. Khokhlov D.R., Ivanchik I.I., Raines S.N., Watson D.M., Pipher J.L. Performance and Spectral Response of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ Far-Infrared Photodetectors // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 20. P. 2835–2839. <https://doi.org/10.1063/1.126489>
5. Вайнер А.Л. Каскадные термоэлектрические источники холода. М.: Сов. радио, 1976. 137 с.
6. Штерн М.Ю., Караваев И.С., Рогачев М.С., Штерн Ю.И., Мустафаев Б.Р., Корчагин Е.П., Козлов А.О. Методики исследования электрического контактного сопротивления в структуре металли-

- ческая пленка—полупроводник // ФТП. 2022. Т. 56. Вып. 1. С. 31–37.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2022.01.51808.24>
7. Стафеев В.И. Структура и свойства контактов $Cd_xHg_{1-x}Te$ -металл // ФТП. 2009. Т. 43. № 5. С. 636–639.
 8. Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш. Физико-химические и электрические явления на границе раздела кристаллов твердых растворов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ с контактными материалами // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 27–38.
 9. Бархалов Б.Ш., Ахундова Н.М., Абдинов Д.Ш. Исследование границы раздела твердых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ и сплавов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ с контактными материалами // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 7. С. 1427–1431.
 10. Штерн М.Ю., Козлов А.О., Штерн Ю.И., Рогачев М.С., Корчагин Е.П., Мустафаев Б.Р., Дедкова А.А. Получение и исследование омических контактов с высокой адгезией к термоэлементам // ФТП. 2021. Т. 55. Вып. 12. С. 1097–1104.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2021.12.51689.01>
 11. Алиева Т.Д., Абдинова Г.Д., Ахундова Н.М., Исмаилова Р.А., Абдинов Д.Ш. Физико-химические процессы на границе раздела некоторых полупроводниковых твердых растворов с контактными сплавами // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 12. С. 2336–2339.
 12. Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51–86.
<https://doi.org/10.3367/UFN.0145.198501b.0051>
 13. 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/UFN.0184.201410b.1033>
 14. Белоконь С.А., Верещагина Л.Н., Иванчик И.И., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Характер изменения свойств $PbTe\langle Ga \rangle$ при изменении степени легирования // ФТП. 1992. Т. 26. Вып. 2. С. 264–269.
 15. Багиева Г.З., Мустафаев Н.Б., Абдинова Г.Д., Абдинов Д.Ш. Электрические свойства монокристаллов $PbTe$ с избытком теллура // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 11. С. 1446–1449.
 16. Ахундова Н.М., Абдинова Г.Д. Перенос электрического заряда и теплоты в кристаллах $SnTe$ с различными концентрациями вакансий в подрешетке олова // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 7. С. 120–124.
<https://doi.org/10.17223/00213411/63/7/120>
 17. Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Мустафаев Н.Б., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность сплавов олова с теллуридом олова // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 727–731.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20070027>
 18. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS . М.: Наука, 1968. 384 с.
 19. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
 20. Aliyeva T.D., Abdinova G.D., Akhundova N.M., Dafarova S.Z. Current flow mechanism in contact $(In-Ag-Au)-Pb_{1-x}Mn_xTe$ // Trans. Nat. Acad. Sci. Az., Ser. Phys.-Math. Tech. Sci. Phys. Astron. 2011. V. 31. № 2. P. 126–130.
 21. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / Под ред. Новоселовой А.В., Лазарева В.Б. М.: Наука, 1979. 339 с.
 22. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равдели А.А. Л.: Химия, 1967. 182 с.
 23. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Механизм протекания тока в омических контактах металл-полупроводник // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 11. С. 1281–1309.

УДК 538.958

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $Mn_{100-x}Al_x$ ($x = 20$ и 30) СО СТРУКТУРОЙ β -Mn

© 2023 г. Ю. В. Князев^{1, *}, А. В. Лукоянов^{1, 2}, Ю. И. Кузьмин¹, Shubhra Dash^{3, 4}, Ajit K. Patra³, M. Vasundhara⁵

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

³Центральный университет Раджастана NH-8, Бандарсиндри, Раджастан, 305817 Индия

⁴Технологический институт MLR, Хайдарабад-500043, Телангана, Индия

⁵Отдел полимеров и функциональных материалов, CSIR-Индийский институт химических технологий Тарнака, Хайдарабад, 500007 Телангана, Индия

*e-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 07.12.2022 г.

Принята к публикации 08.12.2022 г.

Представлены результаты расчета электронных спектров, а также исследования оптических свойств бинарных соединений $Mn_{70}Al_{30}$ и $Mn_{80}Al_{20}$ со структурой β -Mn. Энергетические зависимости вычисленных плотностей электронных состояний, имеющих высокие значения на уровне Ферми, определяются широкими зонами, связанными с $3d$ -электронами марганца. На основе рассчитанных электронных структур проведен анализ экспериментальных спектров оптических проводимостей сплавов в области квантового поглощения света. По результатам исследований оптических свойств в инфракрасном диапазоне спектра определен ряд характеристик электронов проводимости.

Ключевые слова: электронная структура, плотность состояний, оптическая проводимость, сплавы Гейслера

DOI: 10.31857/S0002337X23010098, **EDN:** OQHNER

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера с высоким содержанием марганца вызывают научный интерес в контексте поиска и изучения эффективных материалов для микроэлектроники. Ряд уникальных свойств электронной структуры, большие значения магнитооптических и магниторезистивных эффектов, наблюдаемых в данных соединениях [1, 2], могут служить основой для их практического использования. Главной особенностью энергетического спектра таких сплавов является наличие энергетической щели на уровне Ферми E_F в одной из двух спиновых подсистем и отсутствие щели в другой [3]. Данный фактор способствует возникновению состояния полуметаллического ферромагнетика, характеризующегося спиновой поляризацией носителей тока. Большие величины такой поляризации, высокие температуры Кюри T_C , малые значения магнитных моментов, ослабляющие влияние внешних и внутренних магнитных полей, являются факторами, определяющими использование этих материалов в устройствах спин-

троники. Энергетическая щель на E_F в данных соединениях возникает в результате особенностей гибридизации d -состояний Mn, а ее величина, по теоретическим оценкам [4, 5], близка к 1 эВ. При этом атомный беспорядок, изменение структурного состояния и термически активированное межэлектронное взаимодействие могут приводить к деполаризации зонного спектра, разрушая полуметаллический характер проводимости [3, 6, 7]. В некоторых сплавах Гейслера на основе марганца было предсказано существование ферримагнитного упорядочения [8–10]. Теоретически показано, что наиболее перспективными материалами для практических целей могут быть компенсированные ферримагнетики, поскольку они обладают нулевым магнитным моментом, а их несимметричная структура энергетического спектра позволяет достигать почти 100% спиновой поляризации [11–13]. Экспериментально наличие такого состояния с предельно низким магнитным моментом ($\sim 0.1 \mu_B$) было установлено при нейтронографических исследованиях тонких пленок соединения Mn_3Al [14].

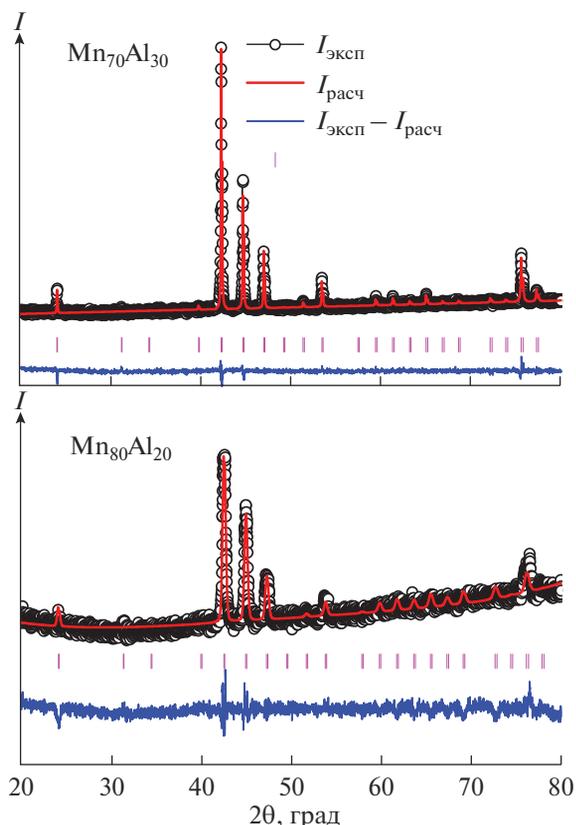


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы порошковых сплавов $Mn_{70}Al_{30}$ и $Mn_{80}Al_{20}$ со структурой кубического β -Mn.

К указанным материалам относятся ферромагнитные сплавы $Mn_{1-x}Al_x$ вблизи стехиометрического состава Mn_3Al , обладающие высокой температурой Кюри ($T_C \sim 600$ К). Как правило, эти соединения, проявляющие полуметаллические свойства, упорядочены в кубической $L2_1$ (Cu_2MnAl , пр. гр. $Fm\bar{3}m$) или инверсной X_α (Hg_2CuTi , пр. гр. $F\bar{4}3m$) структурах. При определенных условиях, как следует из работ [8, 15, 16], в данных сплавах возможно образование геометрически фрустрированной кубической β -Mn ($P4_132$, группа 213) и тетрагональной ($P4/mmm$, группа 123) структур с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Показано, что последние два типа упорядочения могут сопровождаться отсутствием в соединениях полуметаллических свойств. В частности, расчеты электронной структуры Mn_3Al , проведенные для таких кристаллических фаз, показали, что их энергетические спектры не проявляют особенностей, характерных для сплавов Гейслера, а соответствуют металлическому состоянию сплава [16]. Данный вывод подтвержден результатами исследований транспортных характеристик этого материала, показавшими, что вели-

чина концентрации носителей тока $N \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [17] типична для хороших металлов.

С целью получения дополнительных экспериментальных данных о влиянии структурного состояния на формирование физических свойств в настоящей работе проведено изучение электронных и спектральных характеристик двух соединений состава $Mn_{100-x}Al_x$ ($x = 20$ и 30) со структурой кубического β -Mn. Использовался метод, сочетающий оптические исследования с теоретическими расчетами электронной структуры соединений с учетом магнитных моментов ионов марганца и алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические сплавы $Mn_{70}Al_{30}$ и $Mn_{80}Al_{20}$ были приготовлены дуговой плавкой из металлов высокой чистоты (99.99%) в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации выплавленные слитки сначала отжигались в вакууме при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, затем при 650°C в течение 4 сут. Рентгенографические исследования порошковых образцов данных сплавов проведены при комнатной температуре на дифрактометре высокого разрешения PANalytical Empyrean в CuK_α -излучении ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) с шагом сканирования 0.013° в интервале углов 20° – 90° . Анализ фазового состава и расчет параметров кристаллической решетки выполнены на базе программы FullProf. Результаты исследования показали, что оба соединения являются однофазными и обладают кубической кристаллической структурой типа β -Mn (пр. гр. $P4_132$) с параметрами решетки $a = 6.4160 \text{ \AA}$ ($Mn_{70}Al_{30}$) и $a = 6.3743 \text{ \AA}$ ($Mn_{80}Al_{20}$). Дифрактограммы порошковых образцов данных сплавов, указывающие на отсутствие следов какой-либо другой фазы, представлены на рис. 1.

Оптические свойства сплавов исследованы эллипсометрическим методом при длинах волн $\lambda = 0.22$ – 16 мкм (энергетический диапазон $E = 0.078$ – 5.64 эВ). Измерения, выполненные при комнатной температуре с точностью 2–5%, охватывают ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. В эксперименте определялись разности фаз и амплитуды световых волн s - и p -поляризации, отраженных от зеркальных поверхностей образцов. Данные параметры, зависящие от частоты света, дают возможность рассчитать оптические постоянные соединений: показатели преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, а также отражательную способность $R(E)$, оптическую проводимость $\sigma(E)$ и комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(E)$.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Расчеты электронной структуры соединений $Mn_{70}Al_{30}$ и $Mn_{80}Al_{20}$ были выполнены на базе компьютерного пакета программ Quantum Espresso [18] с использованием приведенных выше экспериментальных значений постоянных решетки. Такие теоретические методы на основе теории функционала плотности широко используются для расчетов электронной структуры материалов, содержащих марганец [16, 19–21]. В вычислениях применялось приближение обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Perdew-Burke-Ernzerhof [22]. Расчеты проводились с учетом спиновой поляризации электронных состояний, что позволило описать магнитные моменты отдельных ионов и их направления в двух спиновых проекциях (вверх и вниз). Для интегрирования в обратном пространстве использована сетка из $12 \times 12 \times 12$ k -точек. В базис орбитальных состояний были включены $3d$ -, $4p$ -, $4s$ -состояния марганца и $3d$ -, $3p$ -, $3s$ -состояния алюминия. Волновые функции в расчетах были разложены по плоским волнам. Достаточная сходимость в цикле самосоглашения обеспечивалась заданным энергетическим пределом для плоских волн, равным 60 Ry. Тензоры мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, при учете прямых межзонных переходов, собственных значений и собственных векторов, рассчитывались в программе QE epsilon.x из пакета [18].

В соединениях $Mn_{100-x}Al_x$ ($x = 20$ и 30) кубическая фаза типа β -Mn характеризуется атомными позициями с точечной симметрией $8c$ и $12d$. В позициях $8c$ располагаются 5 атомов Al и 3 атома Mn, тогда как позиции $12c$ полностью заполнены атомами Mn. Магнитные моменты ионов марганца задавались в виде стартовой спиновой поляризации электронных состояний с разными типами направлений магнитных моментов ионов марганца в рамках приближения GGA без дополнительных параметров. Более подробно вопросы расположения магнитных моментов ионов марганца в близком соединении Mn_2FeAl с аналогичной кристаллической структурой типа β -Mn рассмотрены в работе [16]. Расчет показал, что наиболее выгодным по полной энергии является антиферромагнитный тип упорядочения. При этом магнитный момент на ионах алюминия близок к нулю, а полный магнитный момент составляет $\sim 0.3 \mu_B$. Это согласуется с результатами магнитных измерений, указывающих на близкий к нулю полный магнитный момент сплавов Mn_2FeAl [16] и Mn_3Al [17].

Результаты расчета полных $N(E)$ и частичных плотностей электронных состояний исследуемых соединений в двух спиновых проекциях (\uparrow и \downarrow) для кубической фазы типа β -Mn представлены на рис. 2. Видно, что указанные зависимости для обоих материалов обладают большим сходством.

Интервалы повышенных значений плотностей состояний, расположенные по обе стороны от уровня Ферми ($-4 < E_F < 4$ эВ), связаны с $3d$ -состояниями марганца. Локализация E_F в этой области энергий соответствует металлическому типу проводимости данных соединений. Электронные плотности $4p$ -, $4s$ -состояний атомов Mn и $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -состояний атомов Al распределены по более широкому диапазону энергий, а их интенсивности существенно ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По значениям оптических постоянных, полученных в эксперименте, рассчитаны дисперсионные зависимости оптической проводимости соединений $\sigma(\omega) = \epsilon_2\omega/4\pi$ (ω – циклическая частота света, $\epsilon_2 = 2nk$ – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости). Соответствующие кривые, форма которых почти идентична для обоих материалов, представлены на рис. 3. В низкоэнергетической области спектра зависимости $\sigma(\omega)$ характеризуются резким спадом с последующим образованием глубокого минимума при ~ 0.8 эВ. С ростом энергии света величина оптических проводимостей изучаемых сплавов возрастает, а в контурах данных кривых проявляются два максимума: вблизи 1.5 и 3 эВ. Подобный характер поведения зависимостей $\sigma(\omega)$, при котором отчетливо выделяются области, соответствующие внутри- и межзонному поглощению света, как правило, типичен для материалов с металлическим типом проводимости. В инфракрасной области спектра при $E < \sim 0.7$ эВ дисперсия, соответствующая $\sigma \sim \omega^{-2}$, указывает на проявление внутризонного (друдевского) механизма возбуждения электронов светом. Интерпретация оптических свойств в данном энергетическом интервале на основе линейного уравнения движения электрона в переменном электромагнитном поле позволяет по значениям n и k рассчитать плазменные ω_p и релаксационные γ частоты носителей заряда, определяющие соответственно частоту коллективных колебаний и аддитивную величину всех типов рассеяния электронов [23]. Полученные значения указанных параметров в рамках погрешности эксперимента почти совпадают для обоих соединений и составляют $\omega_p = 6 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ и $\gamma = 3 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Величина концентрации электронов проводимости $N = 9 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, определяемая из соотношения $N = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$ (m и e – масса и заряд электрона), по порядку величины находится в соответствии с результатами, полученными для близкого по составу сплава Mn_3Al из измерений эффекта Холла [17]. На вставке к рис. 3 представлена энергетическая зависимость отражательной способности $R(E) = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$ соединения

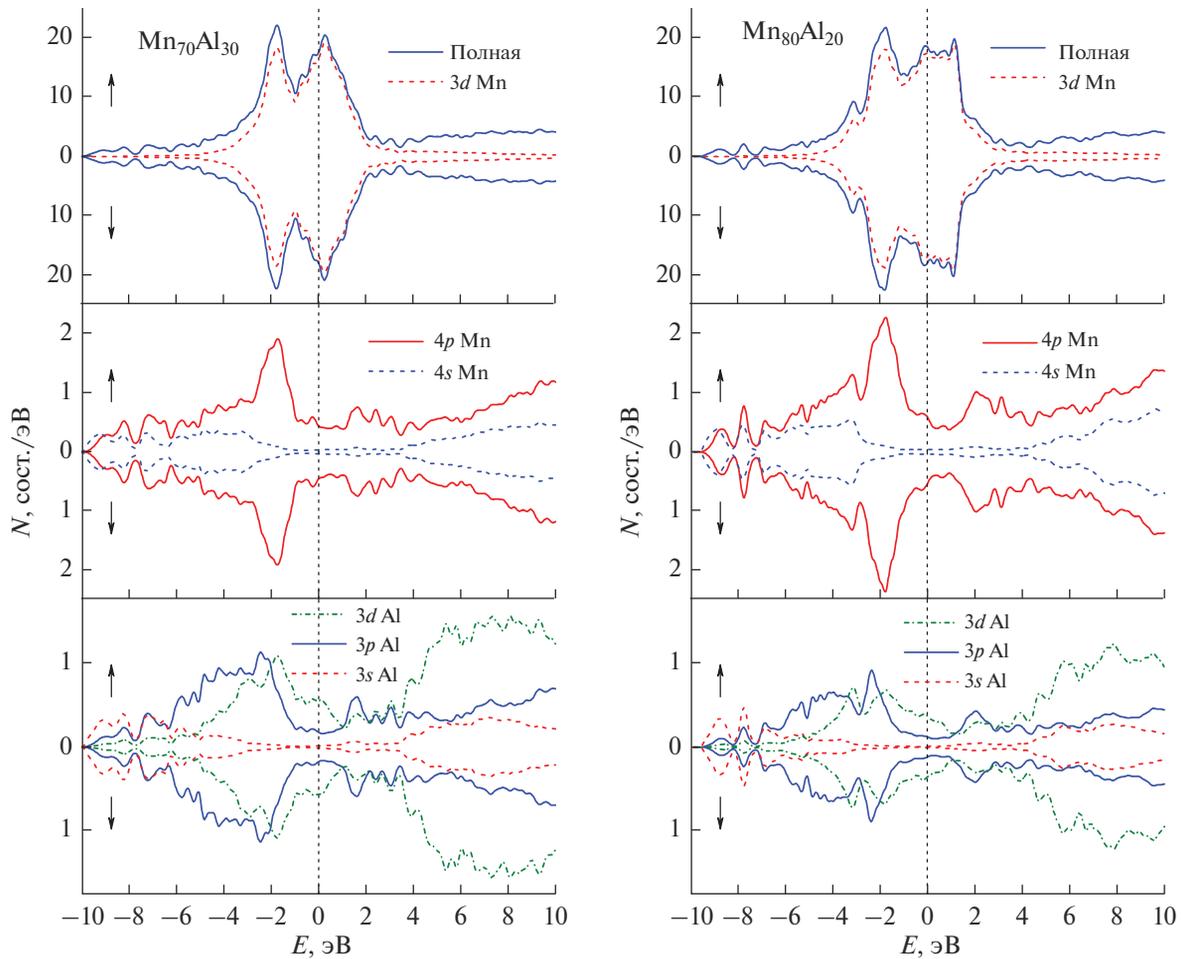


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний антиферромагнитных соединений $Mn_{70}Al_{30}$ и $Mn_{80}Al_{20}$.

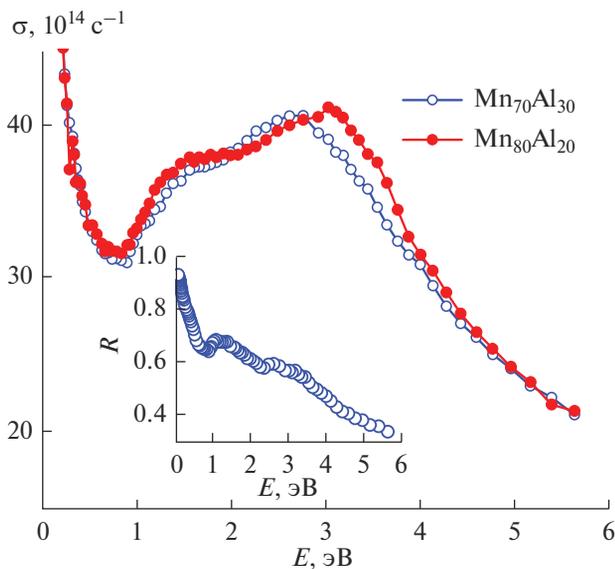


Рис. 3. Дисперсионные зависимости оптической проводимости соединений $Mn_{70}Al_{30}$ и $Mn_{80}Al_{20}$ (на вставке представлена отражательная способность $Mn_{70}Al_{30}$).

$Mn_{70}Al_{30}$, которая практически идентична $R(E)$ для $Mn_{80}Al_{20}$. Поведение данной зависимости также характерно для материалов с металлической проводимостью, на что указывает резкое возрастание R при $\omega \rightarrow 0$.

С увеличением энергии фотонов в спектрах $\sigma(\omega)$ появляются особенности, связанные с межзонными переходами электронов под действием света. Данный механизм возбуждения электронов, сопровождаемый возникновением полос поглощения, на определенном участке спектра сосуществует с внутризонным. Межзонные компоненты оптической проводимости $\sigma_{inter}(\omega)$ соединений можно оценить при вычитании внутризонных составляющих $\sigma_D(\omega) = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2)$ из экспериментальных зависимостей $\sigma_{inter}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$. Полученные кривые $\sigma_{inter}(\omega)$ представлены на рис. 4, также показаны друдевские вклады. Поскольку дисперсия оптической проводимости материала в области межзонного поглощения света определяется структурой его электронного спек-

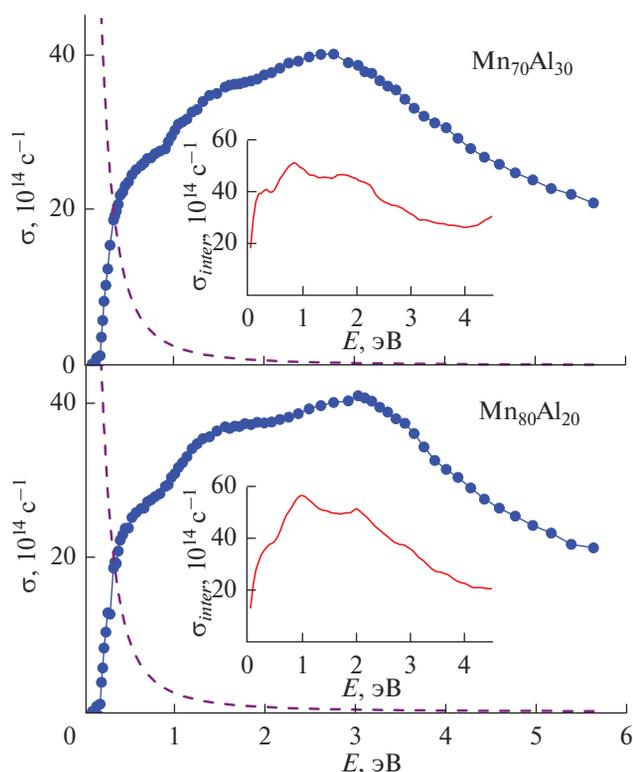


Рис. 4. Спектры межзонных оптических проводимостей соединений $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ и $\text{Mn}_{80}\text{Al}_{20}$: кружки – эксперимент, пунктир – друдевский вклад; на вставке – результат расчета в программе QE epsilon.x из пакета [18].

тра, заслуживает внимание сопоставление эмпирических зависимостей $\sigma_{inter}(\omega)$ с теоретическими, полученными из рассчитанных диэлектрических проницаемостей (вставки на рис. 4).

Из рис. 4 следует, что энергетические интервалы интенсивного межзонного поглощения, определяемые в эксперименте, качественно воспроизводятся в вычисленных зависимостях межзонных оптических проводимостей. При отсутствии корреляции в элементах тонкой структуры наблюдается соответствие в общих формах кривых. В согласии с экспериментом в расчетах $\sigma_{inter}(\omega)$ отражены протяженность и локализации данных интервалов; показано, что межзонное поглощение резко убывает при $E \rightarrow 0$ и существенно ослабевает при $E > \sim 3$ эВ. Высокая интенсивность оптического поглощения в указанном диапазоне энергий, как следует из структуры $N(E)$, в обоих соединениях имеет сходную природу и обусловлена преимущественно межзонными переходами между гибридизированными $3d$ -состояниями Mn, расположенными ниже и выше E_F . Вклад в межзонную проводимость, связанный с s - и p -зонами, незначителен ввиду малости их парциальных плотностей состояний. В целом, наблюдаемое качественное соответствие экспериментальных и теоретических за-

висимостей $\sigma_{inter}(\omega)$ для $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ и $\text{Mn}_{80}\text{Al}_{20}$ свидетельствует о том, что проведенные расчеты электронной структуры дают адекватное описание оптических свойств данных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зонные расчеты плотностей электронных состояний соединений $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ и $\text{Mn}_{80}\text{Al}_{20}$ со структурой β -Mn показали наличие широкой (~ 8 эВ) энергетической зоны, формируемой преимущественно $3d$ -состояниями атомов марганца. При этом спиновая поляризация энергетических зон мала, а уровень Ферми локализован в области высоких значений $N(E)$. Качественное сходство теоретических и экспериментальных зависимостей межзонных оптических проводимостей свидетельствует о том, что представленные вычисления дают адекватное описание оптических свойств соединений в данной области энергий. Наблюдается соответствие по энергетическому положению, общей структуре и протяженности полос межзонного поглощения. Металлический тип проводимости данных соединений, прогнозируемый вычислениями плотности состояний, подтверждается оптическими исследованиями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Электрон”, № 122021000039-4).

М. Васундхара благодарит за поддержку, оказанную Департаментом K&IM Индийского института химической технологии (ИСТ/Pubs./2023/180).

А.К. Patra благодарит за поддержку SERB-DST, Нью-Дели, Индия (грант CRG/2020/003590).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elphick K., Frost W., Samiepour M., Kubota T., Takanashi K., Sukegawa H., Mitani S., Hirohata A. Heusler Alloys for Spintronic Devices: Review on Recent Development and Future Perspectives // Sci. Technol. Adv. Mater. 2021. V. 22. № 1. P. 235–271. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1812364>
2. Jiang S., Yang K. Review of High-Throughput Computational Design of Heusler Alloys // J. Alloys Compd. 2021. V. 867. P. 158854–1–158854-14. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158854>
3. Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., de Groot R.A. Half-Metallic Ferromagnets: From Band Structure to Many-body Effects // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. № 2. P. 315–378. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.315>
4. Wollmann L., Chadov S., Kübler J., Felser C. Magnetism in Cubic Manganese-Rich Heusler Compounds // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 21. P. 214420–1–214420-11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214420>

5. Li T., Khenata R., Cheng Z., Chen H., Yuan H., Yang T., Kuang M., Omran S.B., Wang X. Martensitic Transformation, Electronic Structure and Magnetism in D0₃-Ordered Heusler Mn₃Z (Z = B, Al, Ga, Ge, Sb) Alloys // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 2018. V. 74. P. 673–680. <https://doi.org/10.1107/S2052520618013525>
6. Skomski R. Finite-Temperature Depolarization in Half Metals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. V. 19. № 31. P. 315202-1–315202-14. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/31/315202>
7. Alling B., Shallcross S., Abrikosov I.A. Role of Stoichiometric and Nonstoichiometric Defects on the Magnetic Properties of the Half-metallic Ferromagnet NiMnSb // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 6. P. 064418-1–064418-9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064418>
8. Gavrikov I., Seredina M., Zheleznyy M., Shchetinin I., Karpenkov D., Bogach A., Chatterjee R., Khovaylo V. Magnetic and Transport Properties of Mn₂FeAl // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 478. № 1. P. 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.088>
9. Gao G.Y., Yao K.-L. Antiferromagnetic Half-metals, Gapless Half-metals, and Spin Gapless Semiconductors: The D0₃-type Heusler Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. № 23. P. 232409-1–232409-5. <https://doi.org/10.1063/1.4840318>
10. Azar S.M., Hamad B.A., Khalifeh J.M. Structural, Electronic and Magnetic Properties of Fe_{3-x}Mn_xZ (Z = Al, Ge, Sb) Heusler Alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. № 10. P. 1776–1785. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.12.037>
11. Han J., Wu X., Feng Y., Gao G. Half-Metallic Fully Compensated Ferrimagnetism and Multifunctional Spin Transport Properties of Mn₃Al // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2019. V. 31. № 30. P. 305501-1–305501-9. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab1732>
12. Jum'h I., Sâad essaoud S., Baaziz H., Charifi Z., Telfah A. Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn₂-Based Full Heusler Alloys // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2019. V. 32. P. 3915–3926. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5095-3>
13. Li Q.F., Yang C.H., Su J.L. Effect of Doping V on the Half-Metallic and Magnetic Properties of Mn₃Al Intermetallic Compound // *Physica B: Condens. Matter*. 2011. V. 406. № 19. P. 3726–3730. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.07.003>
14. Jamer M.E., Wang Y.J., Stephen G.M., McDonald I.J., Grutter A.J., Sterbinsky G.E., Arena D.A., Borchers J.A., Kirby B.J., Lewis L.H., Barbiellini B., Bansil A., Heiman D. Compensated Ferrimagnetism in the Zero-moment Heusler Alloy Mn₃Al // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 7. № 6. P. 064036-1–064036-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.064036>
15. Paddison J.A.M., Stewart J.R., Manuel P., Courtois P., McIntyre G.J., Rainford B.D., Goodwin A.L. Emergent Frustration in Co-Doped β-Mn // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. № 26. P. 267207-1–267207-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.267207>
16. Dash S., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Rasi U.P.M., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra A.K. Structural Stability and Magnetic Properties of Mn₂FeAl Alloy with a β-Mn Structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. P. 167205-1–167205-9. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167205>
17. Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терянинов П.Б., Семьяникова А.А., Марченкова Е.Б., Эустерер М. Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn₂YAl // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 155. № 6. С. 1083–1090. <https://doi.org/10.1134/S0044451019060129>
18. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratessi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. № 39. P. 395502-1–395502-19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
19. Яржемский В.Г., Мурашов С.В., Изотов А.Д. Электронное строение и температура ферромагнитного перехода Ga_{1-x}Mn_xAs в неэмпирическом методе локального обмена // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 1. С. 3–10. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19010184>
20. Яржемский В.Г., Мурашов С.В., Изотов А.Д. Электронное строение и обменное взаимодействие в магнитных полупроводниках Ga_{1-x}Mn_xAs и In_{1-x}Mn_xSb // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 2. С. 119–123. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16020172>
21. Яржемский В.Г., Мурашов С.В., Изотов А.Д. Расчет электронного строения и обменного взаимодействия в полупроводниках InSb и GaAs при легировании Mn и Ni // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1158–1162. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17110057>
22. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
23. Носков М.М. Оптические и магнетооптические свойства металлов Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 220.

УДК 539.51

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯЧЕЕК ГРЕТЦЕЛЯ НА ОСНОВЕ ДЕЛЬФИНИДИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2023 г. С. И. Расмагин*

ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

В работе проведено исследование свойств комплекса дельфинидина и наночастиц карбида кремния с помощью оптических методов. Из данных электронной микроскопии был определен фазовый состав образцов карбида кремния. Сравнительный анализ спектров поглощения растворов дельфинидина и дельфинидина с наночастицами карбида кремния показал заметное увеличение поглощения излучения в присутствии наночастиц. Сильный рост оптической плотности свидетельствует о значительной адсорбции молекул дельфинидина на поверхности наночастиц карбида кремния. Сочетание дельфинидина с наночастицами карбида кремния улучшает характеристики ячеек Гретцеля по сравнению с сенсibilизатором без наночастиц. Добавление наночастиц карбида кремния в краситель увеличивает мощность и коэффициент полезного действия ячейки Гретцеля.

Ключевые слова: солнечная фотовольтаика, сенсibilизаторы, солнечные ячейки, карбид кремния, дельфинидин, полупроводниковые наночастицы, ячейки Гретцеля

DOI: 10.31857/S0002337X23010177, **EDN:** OTZIKP

ВВЕДЕНИЕ

Сенсibilизированные красителями солнечные ячейки (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) рассматриваются как перспективные источники энергии третьего поколения после исследований Гретцеля [1]. Поэтому фотоячейки DSSC также иногда называют ячейками Гретцеля. В настоящее время они все еще уступают традиционным кремниевым фотоячейкам первого поколения, например, по эффективности: достигнутый КПД ~ 14% [2] против КПД ~ 24% у кремниевых фотоячеек [3] (при теоретическом пределе в 31% для однокаскадных солнечных элементов [4]). В то же время фотоячейки DSSC со временем могут составить серьезную конкуренцию традиционным фотоячейкам на основе кремния за счет дешевизны, экологической безопасности, простоты получения и лучших промышленных характеристик [5].

Обычно в ячейках DSSC используется объемный гетеропереход и они представляют собой мезопористые полупроводниковые слои с нанесенными на них монослоями красителя в качестве молекулярных сенсibilизаторов и слоем электролита, играющего роль редокс-медиатора, т.е. окислительно-восстановительного элемента. В качестве полупроводниковых слоев выступают металлоксиды типа диоксида титана (TiO_2). В ре-

зультате адсорбции молекул красителя на поверхности полупроводника TiO_2 между веществами образуются ковалентные связи.

Принцип работы фотоячеек DSSC основывается на фотоэлектрохимическом эффекте, обусловленном фотовозбуждением молекул органического красителя и окислительно-восстановительными реакциями в электролите. Краситель-сенсibilизатор должен обладать высокой термической, химической и фотостабильностью, широким спектром поглощения от видимого до ближнего инфракрасного диапазона, хорошо адсорбироваться на наночастицах полупроводника и быть энергетически согласованным с полупроводником и электролитом, чтобы обеспечить легкий переход к ним электронов и дырок. Это означает, что энергия LUMO (нижняя незаполненная молекулярная орбиталь) должна быть выше энергии края зоны проводимости полупроводника, а энергия HOMO (высшая заполненная молекулярная орбиталь) выше редокс-потенциала электролита. В качестве сенсibilизаторов широко исследуются в первую очередь возможности металлорганических комплексов рутения, рения, платины, осмия и др. [6, 7]. В стандартных ячейках Гретцеля использовали искусственный краситель на основе рутения [1]. Красители на основе рутения показали наилуч-

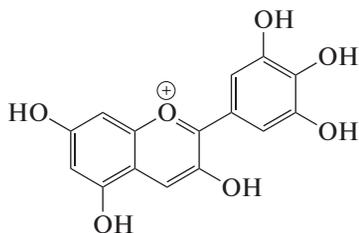


Рис. 1. Схематическое изображение дельфинидина $C_{15}H_{11}O_7$.

шие характеристики, но из-за их токсичности, сложности производства и дороговизны непрерывно продолжаются исследования возможностей других, более экологичных и дешевых, красителей, включая органические пигменты растительного и животного происхождения, модифицированные полупроводниковыми и металлическими наночастицами [8, 9]. Другими словами, помимо рутения в качестве органических красителей в ячейках Гретцеля могут использоваться различные органические вещества, например, фталоцианины, растворы сополимеров, антоцианы и т.д. [10, 11].

В нашей работе мы использовали дельфинидин, относящийся к классу антоцианов, которые по сравнению с рутением являются нетоксичными, более дешевыми и легко производятся. В отличие от описанного в [12] подхода, при котором наночастицы внедрялись в матрицу TiO_2 и меняли тем самым ее характеристики, в данной работе наночастицы карбида кремния используются для модификации характеристик красителя дельфинидина с целью оптимизации поглощения и передачи электронов в фотоактивном слое.

Используя дельфинидин и дельфинидин с наночастицами карбида кремния готовили образцы для анализа оптических свойств. На основе красителя дельфинидина и раствора дельфинидина с наночастицами карбида кремния были приготовлены ячейки Гретцеля.

Цель данной работы состояла в исследовании взаимного влияния между молекулами дельфинидина и наночастицами карбида кремния и получении ячеек Гретцеля на основе комплекса дельфинидина с наночастицами карбида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов использовали дельфинидин (Dph), наночастицы карбида кремния ($nSiC$) и тетрагидрофуран (THF). В результате смешивания веществ были получены образцы 1, 2 и 3. Образец 1 представлял собой исходный раствор дельфинидина объемом 2 мл (Dph + THF – 2 мл). Образец 2 был получен путем смешивания исходного раствора дельфинидина объемом 1 мл (Dph + THF) с исходным раствором наноча-

стиц карбида кремния объемом 1 мл (Dph + THF – 1 мл + $nSiC$ + THF – 1 мл). Образец 3 представлял собой исходный раствор наночастиц карбида кремния объемом 2 мл ($nSiC$ + THF – 2 мл).

Исходный раствор дельфинидина (Dph) был получен путем смешивания геля Dph массой 1.78 мг в растворителе THF объемом 25 мл. Молярная масса Dph составляет 303 г/моль. Молярная концентрация дельфинидина в тетрагидрофуране составила 23×10^{-5} моль/л.

Структурная формула дельфинидина показана на рис. 1.

Исходный раствор наночастиц карбида кремния был получен по технологии, описанной в статье [13]. Порошок с наночастицами карбида кремния был получен методом лазерно-индуцированного пиролиза путем смешивания газов моносилана SiH_4 и ацетиленов C_2H_2 при температуре $t = 1500^\circ C$. Затем порошок с наночастицами карбида кремния ($nSiC$) массой 3 мг растворили в 10 мл THF квалификации “х.ч.”. Раствор диспергировали на ультразвуковой (УЗ) установке мощностью 100 Вт с 5 интервалами по 30 с с перерывами по 30 с. Полученную суспензию центрифугировали со скоростью вращения 8000 об./мин в течение 5 мин. Затем жидкость над осадком декантировали и получали желтый слабоопалесцирующий раствор. Полученный коллоидный раствор разбавляли в 2 раза THF и снова центрифугировали 45 мин при 8000 об./мин. Декантированный раствор использовали для получения образцов.

Для приготовления ячеек Гретцеля использовали Dph в качестве фотосенсибилизатора, раствор иода с иодистым калием ($KI + I_2$) в качестве электролита, диоксид титана (TiO_2) в качестве среды для диффузии электронов, стекла с покрытием оксида индия и олова (ITO) в качестве электродов, наночастицы карбида кремния ($nSiC$) в качестве добавки в сенсибилизатор.

Для получения электролита навеску 1.67 г иодида калия и 0.25 г кристаллического иода растворили в 20 мл этиленгликоля.

Композит диоксида титана с ITO создавали следующим образом. Порошок TiO_2 размешивали в этиленгликоле ($C_2H_6O_2$) и затем в лимонной кислоте. Полученную смесь наносили на силикатное стекло с пленкой ITO и проводили термообработку при температуре $t = 400^\circ C$ в течение 30 мин. После термообработки начальный композит $TiO_2 + ITO$ охлаждали на воздухе в течение 24 ч. После охлаждения композит $TiO_2 + ITO$ пропитывали раствором Dph + THF. Затем композит $TiO_2 + ITO + Dph + THF$ был высушен в течение 24 ч при температуре $t = 22^\circ C$. В результате получили промежуточный композит $TiO_2 + ITO + Dph$ фиолетового цвета. Затем его пропитывали раствором $KI + I_2$ в этиленгликоле и на пропитанную

сторону напыляли проводящий слой углерода. Далее на слой углерода крепили другое стекло с пленкой ИТО. Полученные композиты условно обозначили ИТО + TiO₂ + Dph + KI + I₂ + C + ИТО. При добавлении наночастиц карбида кремния (*n*SiC) в дельфинидин был получен композит, условно обозначенный как ИТО + TiO₂ + Dph + *n*SiC + KI + I₂ + C + ИТО. В результате технологических операций получили два композита в виде сэндвича, которые фактически представляли собой ячейки Гретцеля. Первая (контрольная) ячейка Гретцеля была обозначена как [ИТО + TiO₂] + Dph + [KI + I₂] + [C + ИТО], а вторую ячейку Гретцеля обозначали как [ИТО + TiO₂] + [Dph + *n*SiC] + [KI + I₂] + [C + ИТО].

Фазовый состав карбида кремния был определен методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEOL JSM-5910 LV. Спектры поглощения растворов (фотосенсибилизаторов) получены на спектрометре Option Optics 2000 с динамическим диапазоном 300–1100 нм. В качестве источника излучения использовали вольфрамовую лампу мощностью 10 мВт. Обработка растворов с красителями и наночастицами карбида кремния УЗ была выполнена на установке УЗДН-2Т. Термообработка диоксида титана на стеклянной подложке с ИТО проводилась в муфельной печи ПМ-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для наночастиц карбида кремния была снята электронограмма с целью определения фазового состава, так как карбид кремния имеет множество полиморфов (рис. 2). На рис. 2 наблюдаются восемь из десяти линий полиморфа 3C-SiC (β -SiC) кубической модификации карбида кремния: 111, 200, 220, 311, 400, 420, 422, 333. Наличие большого числа колец с соответствующими индексами Миллера и визуальный анализ СЭМ-изображения наночастиц карбида [14] говорят о создании нанокристаллов полиморфа 3C-SiC сферической формы размером 7–14 нм. Большая ширина первого кольца 2.52 Å свидетельствует о наложении первых трех наиболее интенсивных линий 2H-SiC: 100, 002, 101. Отсутствие остальных линий 2H-SiC указывает на несовершенство структуры нанокристаллов 2H-SiC, для снижения дефектности структуры требуется более высокая температура термообработки: $t \geq 1700^\circ\text{C}$.

Спектры поглощения растворов дельфинидина в тетрагидрофуране (образцы 1–3) в присутствии наночастиц карбида кремния показаны на рис. 3. Температура измерения всех образцов $t = 23^\circ\text{C}$.

При анализе рис. 3 были обнаружены следующие максимумы оптической плотности: $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм (пик Dph), $\lambda_{\text{max}} = 346$ нм (пик Dph) и

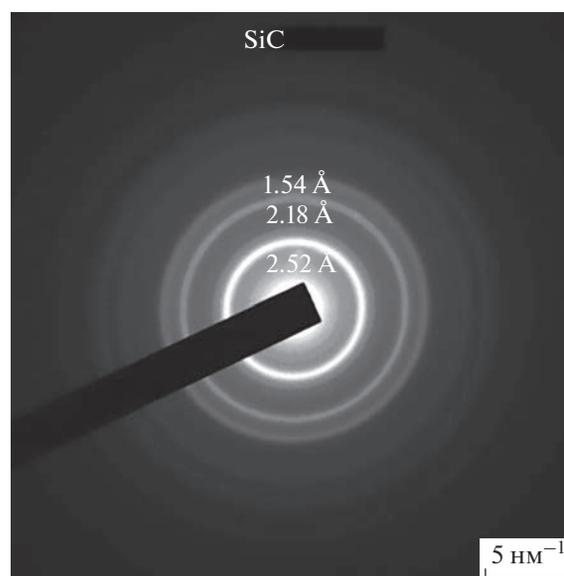


Рис. 2. Электронограмма наночастиц карбида кремния.

два пика наночастиц SiC — $\lambda_{\text{max}} = 372$ и 388 нм. Значительное увеличение поглощения в интервале длин волн 350–500 нм для образцов 2 и 3 (рис. 3) вызвано дополнительным поглощением излучения в наночастицах карбида кремния. Пик поглощения света $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм в образцах 1 и 2 обусловлен переходом между электронными уровнями в дельфинидине. Пики поглощения $\lambda_{\text{max}} = 372$ нм (3.33 эВ) и 388 нм (3.22 эВ) в образцах 2 и 3 обусловлены наночастицами карбида кремния соответственно полиморфов 2H-SiC и 4H-SiC. Полуширина спектра поглощения образца 2 составляет 132 нм, а образца 3 — 90 нм. Данный факт предположительно можно объяснить сужением пика поглощения наночастиц карбида кремния из-за адсорбированных молекул дельфинидина. Другими словами, спектр поглощения излучения на наночастицах карбида кремния заметно сужается благодаря адсорбции молекул дельфинидина на их поверхности.

Молекула дельфинидина имеет семь сопряженных двойных углерод-углеродных связей и одну сопряженную двойную углерод-кислородную связь, т.е. общее число сопряженных двойных связей равно $n = 8$.

Поглощение излучения в диапазоне с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях двух бензольных колец ($n = 6$) и сопряженных двойных углерод-углеродной и углерод-кислородной связях пиринового кольца ($n = 2$), где n — число сопряженных двойных связей. Пик поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 535$ нм в образце 1 (Dph + THF) соответствует электронному переходу с НОМО $4a_1$ на ЛУМО $2a_2$ (π - π^* -переходы) с энергетическим интервалом $E_{\text{НОМО-LUMO}} =$

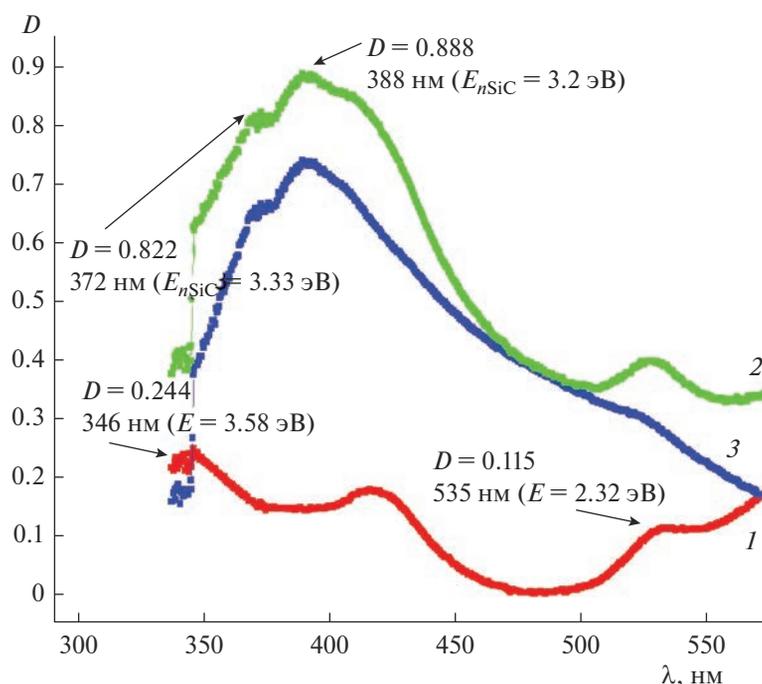


Рис. 3. Спектры поглощения света растворов: 1 (Dph + THF – 2 мл, красный), 2 (Dph + THF – 1 мл + nSiC + THF – 1 мл, зеленый), 3 (nSiC + THF – 2 мл, синий).

= 2.32 эВ. Данный электронный переход происходит между синглетным основным и синглетным возбужденным состояниями.

Поглощение излучения вблизи с максимумом $\lambda_{\max} = 346$ нм происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях двух бензольных колец ($n = 6$). Пик поглощения $\lambda_{\max} = 346$ нм в образце 1 (Dph + THF) соответствует электронному переходу с НОМО $4a_1$ на ЛУМО $6e_1$ (π - π^* -переходы) с энергетическим интервалом $E_{\text{НОМО-LUMO}} = 3.58$ эВ. Данный электронный переход происходит между синглетным основным и синглетным возбужденным состояниями.

Сильное увеличение поглощения в интервале длин волн 350–550 нм для образцов 2 и 3 (рис. 3) свидетельствует о наличии в растворе наночастиц карбида кремния. Пики поглощения 372 (3.33 эВ) и 388 нм (3.22 эВ) в образцах 2 и 3 обусловлены наночастицами карбида кремния соответственно политипов 2H-SiC и 4H-SiC. Оптическая плотность пиков поглощения 372 и 388 нм изменяется в диапазоне $D = 0.7$ – 0.8 , что в 6 раз больше, чем оптическая плотность дельфинидина. Таким образом, добавление наночастиц карбида кремния в раствор дельфинидина в качестве фотосенсибилизатора сильно увеличивает поглощение излучения и тем самым способствует росту эффективности ячейки Гретцеля [15].

Были измерены основные характеристики ячеек Гретцеля, а именно: контрольной ячейки

[ITO + TiO₂] + Dph + [KI + I₂] + [C + ITO] и ячейки с наличием наночастиц карбида кремния в сенсibilизаторе [ITO + TiO₂] + [Dph + nSiC] + [KI + I₂] + [C + ITO]. Для контрольной ячейки Гретцеля [ITO + TiO₂] + Dph + [KI + I₂] + [C + ITO] получили следующие характеристики: $V_{\text{x.x}} = 520$ В (напряжение холостого хода), $I_{\text{к.з}} = 130$ мкА (ток короткого замыкания) и $FF = 0.56$ (фактор заполнения).

Максимальная мощность, снимаемая с единицы площади (1 см²) ячейки Гретцеля, рассчитывается по формуле

$$P_{\max} = V_{\text{x.x}} I_{\text{к.з}} FF. \quad (1)$$

Подставляя значения в формулу (1) получим мощность $P_{\max} = 37$ мкВт.

КПД η можно рассчитать по формуле

$$\eta = [(V_{\text{x.x}} I_{\text{к.з}} F) / P_L] \times 100\%, \quad (2)$$

где P_L – мощность источника излучения, в нашем случае $P_L = 2.5$ мВт.

Подставляя значения в формулу (2), получим $\eta = 1.5\%$.

Для ячейки Гретцеля с наличием наночастиц карбида кремния в сенсibilизаторе [ITO + TiO₂] + [Dph + nSiC] + [KI + I₂] + [C + ITO] получили следующие характеристики: $V_{\text{x.x}} = 590$ мВ, $I_{\text{к.з}} = 250$ мкА и $FF = 0.56$. Подставляя значения в формулу (1), получим $P_{\max} = 82$ мкВт.

Подставляя значения в формулу (2), получим $\eta = 3.3\%$.

При добавлении наночастиц карбида кремния в дельфинидин, который играет роль сенсбилизатора, удалось улучшить характеристики ячейки Гретцеля. При этом мощность и КПД ячейки Гретцеля увеличились в 2.2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено влияние наночастиц карбида кремния и дельфинидина на фотовольтаические характеристики органических сенсбилизаторов, внедренных в диоксид титана, в ячейках Гретцеля с редокс-электролитом на основе иода. Получены следующие результаты.

Наночастицы карбида кремния, полученные лазерно-индуцированным пиролизом, имеют смешанный фазовый состав: β -SiC, 2H-SiC и 4H-SiC.

Наблюдается ярко выраженная адсорбция молекул дельфинидина на поверхности наночастиц карбида кремния, что отражается в сильном поглощении излучения в диапазоне 350–550 нм.

Добавление наночастиц карбида кремния в дельфинидин увеличивает более чем в 2 раза мощность и КПД ячейки Гретцеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Regan B., Gratzel M.* A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films // *Nature*. 1991. V. 353. № 6346. P. 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
2. *Kakiage K., Aoyama Y., Yano T.* Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-Anchor Dyes // *Chem. Commun.* 2015. V. 51b. № 88. P. 15894–15897. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
3. *Zhao J.H., Wang A., Green M.A.* 19.8% Efficient “Honeycomb” Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 1991–1993. <https://doi.org/10.1063/1.122345>
4. *Shockley W., Queisser M.A.* Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. P. 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
5. *Lee A.C., Lin R.H., Yang C.Y.* Preparations and Characterization of Novel Photocatalysts with Mesoporous Titanium Dioxide (TiO₂) via a Sol-Gel Method // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 109. P. 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.016>
6. *Sekar N., Ghelot V.* Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments // *Resonance*. 2010. V. 15. P. 819–831. <https://doi.org/10.12691/pmc-3-1-1>
7. *Perera I.R., Hettiarachchi C.V., Ranatunga R.J.K.U.* Metal–Organic Frameworks in Dye-Sensitized Solar Cells Energy, Environment, and Sustainability // *Advances in Solar Energy Research*. 2019. P. 175–219. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3302-6_7
8. *Min K.-W., Yu M.-T., Ho C.-T., Chen P.-R., Tsai J.-K., Wu T.-C., Wu T.-L.* Application of Doping Graphene Quantum Dots and Gold Nanoparticles on Dye-Sensitized Solar Cells // *Mod. Phys. Lett. B*. 2021. P. 2141017. <https://doi.org/10.1142/S0217984921410177>
9. *Sharif N.F.M., Md Din M.F., Ab. Kadir M.Z.A., Shafie S., Yusuf Y., Buda S.* Light Absorption Enhancement Using Graphene Quantum Dots and the Effect of N-719 Dye Loading on the Photoelectrode of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) // *Key Eng. Mater.* 2022. V. 908. P. 259–264. <https://doi.org/10.4028/p-0cm1r4>
10. *Расмагин С.И., Красовский В.И.* Исследование взаимодействия дифталоцианина лютеция с наночастицами карбида кремния оптическими методами // *ЖТФ*. 2021. Т. 91. № 3. С. 490–494. <https://doi.org/10.1134/S1063784221030208>
11. *Kouari Y.El., Migalska-Zalas A., Arof A.K., Sahraoui B.* Computations of Absorption Spectra and Nonlinear Optical Properties of Molecules Based on Anthocyanidin Structure // *Opt. Quant. Electron.* 2015. V. 47. P. 1091–1099. <https://doi.org/10.1007/s11082-014-9965-4>
12. *Jin L., Dajun Chen D.* Enhancement in Photovoltaic Performance of Phthalocyanine-sensitized Solar Cells by Attapulgitic Nanoparticles // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 72. P. 40–45.
13. *Расмагин С.И.* Оптические свойства комплекса дифталоцианина лютеция с наночастицами карбида кремния // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 9. С. 975–978. <https://doi.org/10.1134/s0020168520090149>
14. *Ершов И.А., Исхакова Л.Д., Красовский В.И., Милович Ф.О., Расмагин С.И., Пустовой В.И.* Синтез наночастиц карбида кремния методом лазерного пиролиза смеси моносилана и ацетиленов // *Физика и техника полупроводников*. 2020. Т. 54. № 11 (111177). С. 1233–1237. <https://doi.org/10.1134/S1063782620110081>
15. *Tractz G.T., Dias B.V., Banczek E.P., Da Cunha M.T., Rodrigues P.R.P., Alves G.J.T.* Dye Sensitized Solar Cells (CSSC): Perspectives, Materials, Functioning and Characterization Techniques // *Rev. Virtual Quim.* 2020. V. 12. № 3. P. 748–774. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200060>

УДК 669-669.2:537.312.62

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КРИТИЧЕСКИЕ ТОКИ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$

© 2023 г. С. А. Лаченков¹, *, В. А. Власенко², А. Ю. Цветков², В. А. Дементьев¹¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия²Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: slachenkov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

На базе соединения $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, посредством частичного замещения Dy на Er, получены магнитные сверхпроводники: $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($T_c \sim 5.1$ К) и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($T_c \sim 5.8$ К), для которых подробно исследованы зависимости $\chi(T)$, $M(B)$ и $B_c(T)$. Для этих соединений установлен антиферромагнитный переход (при $T \sim 3$ К), аналогичный наблюдаемому в магнитном сверхпроводнике $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. На основе измерений магнитного момента от поля ($M(B)$) образцов $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ с использованием модели Бина получены зависимости критической плотности тока от поля $J_c(B)$ и приведенной силы пиннинга $F_p(h)$ от величины приведенного поля (h). Установлено, что отклонение от закона подобия у сверхпроводников с антиферромагнитным упорядочением магнитной подсистемы ($\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$) наиболее заметно проявляется при $h > 0.4$.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитные сверхпроводники, магнитные свойства, антиферромагнетизм, ферромагнетизм, критические токи, модель Бина (Bean), сила пиннинга, центры пиннинга, закон “подобия”

DOI: 10.31857/S0002337X2301013X, EDN: OTKSTX

ВВЕДЕНИЕ

Проблема сосуществования сверхпроводимости и магнетизма в своем развитии прошла сложный путь: от изначальной точки зрения о сугубо отрицательном влиянии магнетизма на сверхпроводимость [1] до утверждения о том, что сверхпроводимость может возникать на фоне магнетизма и благодаря ему [2]. В настоящее время магнитные сверхпроводники активно изучаются.

В этой связи большой интерес представляют тройные бориды с общей химической формулой RRh_4B_4 (R – редкоземельный элемент), у которых в ряде случаев возможно сосуществование сверхпроводимости и магнетизма (типа ферромагнитного либо антиферромагнитного упорядочения) [3, 4]. Сверхпроводящие характеристики таких материалов могут существенно отличаться от “классического случая” и не описываются в рамках теории БКШ [5]. Особенности магнитных сверхпроводников проявляются через ряд аномалий, которые подробно описаны в [6].

При синтезе тройных боридов RRh_4B_4 некоторое количество Rh обычно замещается на Ru, что при-

водит к формированию кристаллической структуры типа LuRu_4B_4 , при которой сверхпроводимость и магнетизм могут сосуществовать.

На рис. 1 представлена модель LuRu_4B_4 в виде объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) структуры. Согласно [5], основные составные блоки ОЦТ-структуры – слегка искаженные ГЦК-решетки, по узлам которой распределены атомы лютетия (Lu). Атомы редкоземельного металла отделены один от другого неэквивалентными тетраэдрами Ru_4B_4 двух типов. Эти тетраэдры развернуты относительно друг друга на 90° . В нашем случае на “позициях” атомов Lu и Ru расположены соответственно R и Rh.

Для тройных боридов со структурой типа LuRu_4B_4 характерно следующее: R-элемент в соединении существенно влияет на его сверхпроводящие свойства; между магнитным моментом R-ионов и спинами электронов проводимости взаимодействие весьма слабое; R-ионы в соединении образуют упорядоченную подрешетку (рис. 1) [5].

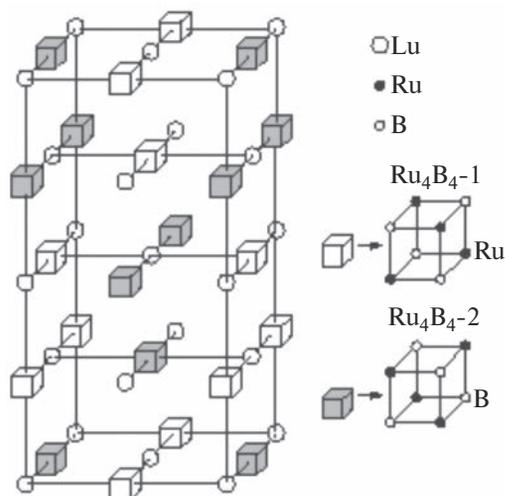


Рис. 1. ОЦТ-структура соединения LuRu_4B_4 (тетраэдры Ru_4B_4-1 и Ru_4B_4-2 развернуты относительно друг друга на 90°) [5].

Обменное взаимодействие между R-ионами и электронами проводимости в такой структуре может быть описано гамильтонианом (H) вида

$$H = -2F(g_j - 1)\mathbf{J}\mathbf{S}, \quad (1)$$

где F – параметр обменного взаимодействия, g_j – фактор Ланде, \mathbf{J} – оператор полного углового момента R-иона, \mathbf{S} – плотность спинов электронов проводимости на узле R-иона.

Небольшая величина H позволяет соединениям RRh_4B_4 сохранять сверхпроводимость, несмотря на значительное количество (более 10 ат. %) R-ионов. Из (1) следует, что величина гамильтониана H существенно зависит от оператора полного углового момента R-иона.

В табл. 1 приведены данные по трем боридам родия со структурой LuRu_4B_4 , которые в дальнейшем будут для нас существенны.

Из табл. 1 следует, что величина магнитного момента (μ) коррелирует с T_c сверхпроводника. С другой стороны, μ R-ионов могут существенно повлиять и на магнитные свойства соединения. Поэтому магнитные и сверхпроводящие свойства соединений RRh_4B_4 со структурой LuRu_4B_4 можно существенно изменить посредством частично-

го замещения одного R на атомы другого редкоземельного элемента.

Еще одна важная проблема магнитных сверхпроводников – это влияние магнитной подсистемы на величину критических токов. Известно, что критические токи существенно зависят от дефектов структуры, которые позволяют сформировать систему центров пиннинга, необходимую для закрепления вихревых нитей Абрикосова [7, 8]. Согласно [9], материалы, в которых сверхпроводимость сосуществует с магнетизмом, могут иметь дополнительные центры пиннинга, связанные с наличием магнитных областей.

Выполненное ранее исследование [10] критического тока (j_c) соединения $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, сверхпроводимость которого существует на фоне ферромагнетизма, позволило установить существенное отклонение от закона подобия при $h > 0.2$, где $h = B/B_{c2}$ – величина приведенного поля, B_{c2} – верхнее критическое поле сверхпроводящего материала. Для создания более полной картины представлялось важным исследовать критические токи сверхпроводников RRh_4B_4 в случае антиферромагнитного упорядочения магнитной подсистемы. В работе [11] было установлено сосуществование сверхпроводимости и антиферромагнетизма при температуре ниже 2.8 К для $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. С учетом этого обстоятельства, а также данных в табл. 1 можно было ожидать, что частичное замещение Dy на Er в $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ приведет к повышению T_c и некоторой трансформации его магнитных свойств при сохранении антиферромагнитного упорядочения (ниже 3 К). С этой точки зрения было интересно исследовать критические токи и проанализировать выполнение закона подобия в случае твердых растворов замещения $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$.

Целью настоящей работы было установление зависимостей сверхпроводящих и магнитных свойств соединений $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ от температуры и магнитного поля, определение величины критических плотностей тока и приведенных сил пиннинга, а также сравнительный анализ с данными [10].

Таблица 1. Характеристики соединений $\text{R}(\text{Rh}_{0.85}\text{Ru}_{0.15})_4\text{B}_4$ со структурой LuRu_4B_4 [5, 7]

Ион R	Число электронов на 4f-оболочке	Магнитный момент R-иона μ , μ_B	T_c , К
Dy^{3+}	$4f^9$	10.65	4.0
Ho^{3+}	$4f^{10}$	10.61	6.3
Er^{3+}	$4f^{11}$	9.60	7.9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные бориды родия были синтезированы из смеси порошков эрбия, диспрозия, родия, рутения и бора с чистотой не хуже 99.93%. Размер частиц порошка не превышал 40 мкм. Исходные компоненты, взятые в требуемых количествах, тщательно перемешивались в агатовой ступке с добавлением ацетона и затем прессовались в таблетки (цилиндры). Синтез осуществлялся посредством плавки в аргоно-дуговой печи. Рутений, который в небольших количествах вводился в соединения, необходим для кристаллизации соединений в требуемой структуре (типа LuRu_4B_4). Рентгенографические исследования образцов были выполнены на дифрактометре ДРОН 3М на отфильтрованном CuK_α -излучении.

Для исследования электрофизических свойств образцов из выплавленных слитков вырезались цилиндры диаметром 3 и длиной 4 мм. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, намагниченности и магнитного момента были измерены на универсальном приборе PPMS-9 фирмы Quantum Design. Оценка критической плотности тока образцов выполнена в приближении модели Бина (Bean) [12, 13] для жестких сверхпроводников 2-го рода. Расчеты проводились по методике, ранее описанной в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во введении отмечалось, что соединение $\text{Dy}(\text{Rh}_{0.85}\text{Ru}_{0.15})_4\text{B}_4$ является сверхпроводником с $T_c \sim 4.0$ К, с другой стороны $\text{Er}(\text{Rh}_{0.85}\text{Ru}_{0.15})_4\text{B}_4$ того же структурного типа (LuRu_4B_4) показывает критическую температуру сверхпроводящего перехода ~ 7.9 К (табл. 1). Исходя из рис. 1 и формулы (1) можно было предположить, что частичное замещение Dy на Er в $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ приведет к повышению T_c при некоторой трансформации его магнитной подсистемы. С учетом этого были синтезированы твердые растворы замещения $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($T_c \sim 5.1$ К) и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($T_c \sim 5.8$ К), для которых наряду с ранее синтезированным соединением $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($T_c \sim 4.5$ К) [11] были подробно исследованы зависимости $\chi(T)$ в магнитных полях от 0 до 1 Тл (рис. 2).

Сопоставляя экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, приходим к заключению, что ход кривых магнитной восприимчивости $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ одинаков. В работе [11] для соединения $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ при $T \sim 45$ К был установлен переход в ферромагнитное состояние, тогда как при $T > 45$ К зависимость $\chi^{-1}(T)$ была линейной, т.е. выполнялся закон Кюри.

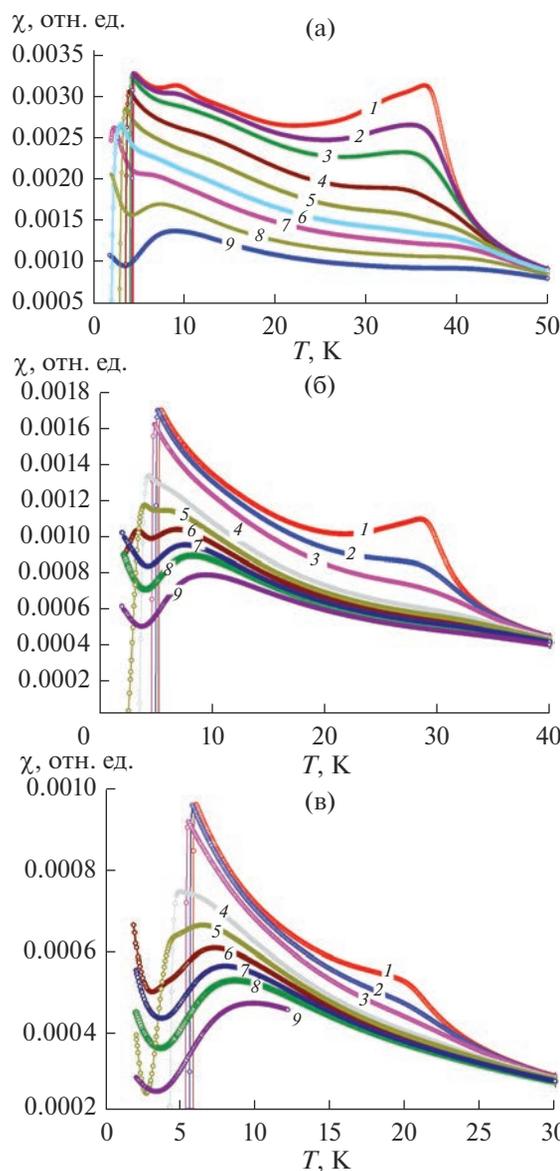


Рис. 2. Зависимости $\chi(T)$ для тройных боридов, измеренные в различных магнитных полях: $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.2, 5 – 0.3, 6 – 0.4, 7 – 0.5, 8 – 0.7, 9 – 1 Тл) (а); $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.4, 5 – 0.5, 6 – 0.6, 7 – 0.7, 8 – 0.8, 9 – 1 Тл) (б); $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.4, 5 – 0.5, 6 – 0.6, 7 – 0.7, 8 – 0.8, 9 – 1 Тл) (в).

Из анализа зависимостей $\chi^{-1}(T)$ (рис. 3) следует, что в случае образцов $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ отклонение от закона Кюри имеет место при температурах ниже 39 и 27 К соответственно, т.е. магнитный переход сдвигается в сторону более низких температур.

Отклонение от параболического хода кривой $B_c2(T)$ в случае $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (рис. 4) и ее перегиб при температуре ~ 3 К связаны с антиферромагнитным упорядочением [11]. Отметим, что ход

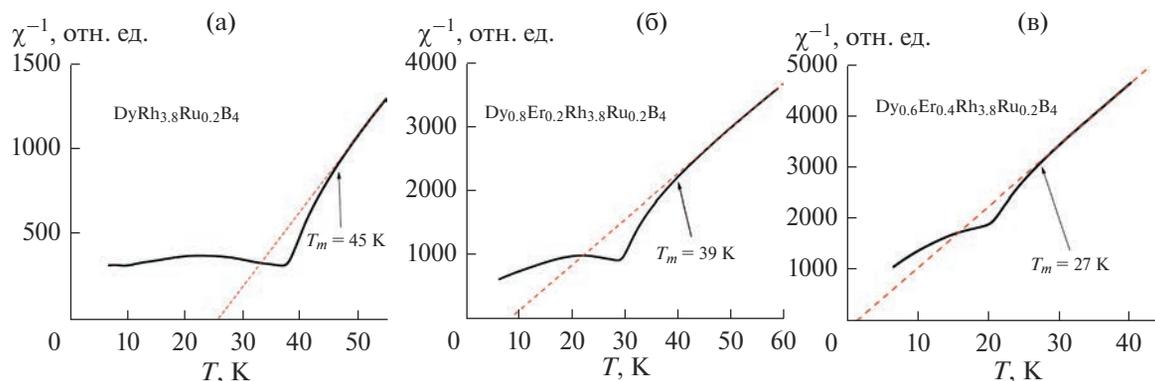


Рис. 3. Зависимости обратной восприимчивости от температуры для $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (а), $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (б) и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (в).

кривых $B_{c2}(T)$, представленных на рис. 4, характерен для магнитных сверхпроводников с антиферромагнитным переходом при температуре ~ 3 К.

Анализ зависимостей $\chi(T)$ и $B_{c2}(T)$ $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (рис. 2, 4) позволяет считать, что в случае соединений с добавками Er вблизи 3 К имел место антиферромагнитный переход, аналогичный установленному для $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. Такая же ситуация – антиферромагнитный переход (при 0.87 К) и сопутствующее ему аномальное изменение $B_{c2}(T)$ – наблюдалась с случае SmRh_4B_4 [5].

Для соединений $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ были исследованы зависимости магнитного момента от поля $M(B)$ (рис. 5).

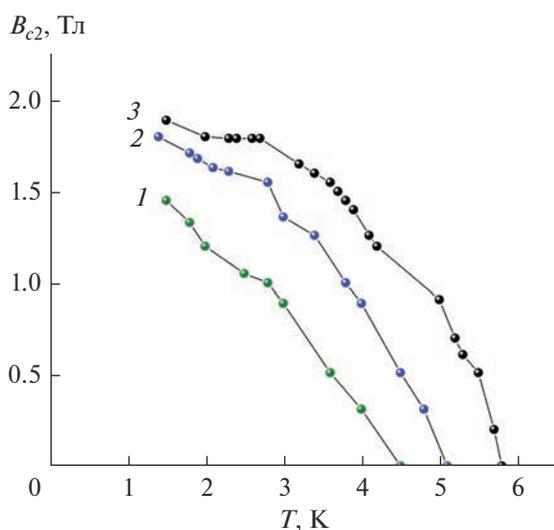


Рис. 4. Зависимости верхнего критического поля от температуры $B_{c2}(T)$ для магнитных сверхпроводников: $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (1), $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (2) и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (3).

При температуре ~ 40 К зависимость $M(B)$ для образца $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (рис. 5а) типична для парамагнетика, тогда как при 8 К магнитный момент показывает гистерезис, характерный для ферромагнитного состояния. Что касается образца $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, то для него переход в магнитоупорядоченное состояние имеет место при 27 К, и это также согласуется с “характером” кривых $M(B)$ при 40 и 8 К (рис. 5б).

При анализе магнитной подсистемы соединений $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ можно исходить из теоретических положений, изложенных в [14]: магнитные моменты ионов, локализованных в узлах решетки, могут взаимодействовать между собой и приводить к магнитоупорядоченному состоянию. В соответствии с рис. 1 ионы R в анализируемых боридах образуют магнитоупорядоченную решетку, а особенности их взаимодействия определяют состояние магнитной подсистемы. В случае антиферромагнетика обменное взаимодействие приводит к антипараллельному выстраиванию соседних магнитных моментов и их полной взаимной компенсации. При замещении одного R-иона на другой может меняться как температура перехода в магнитоупорядоченное состояние, так и его характер.

Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 5, следует, что у образцов с большим содержанием Er магнитные свойства выражены слабее, а магнитное упорядочение возникает при более низкой температуре. Важно, что при температурах ниже критической (T_c) момент $M(B)$ формируется за счет как магнитной, так и сверхпроводящих составляющих образца (рис. 5), причем вклад, связанный с последней, существенно выше. Поэтому критический ток сверхпроводников $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ можно оценить по петлям $M(B)$, а при расчетах воспользоваться моделью Бина. На рис. 6 представ-

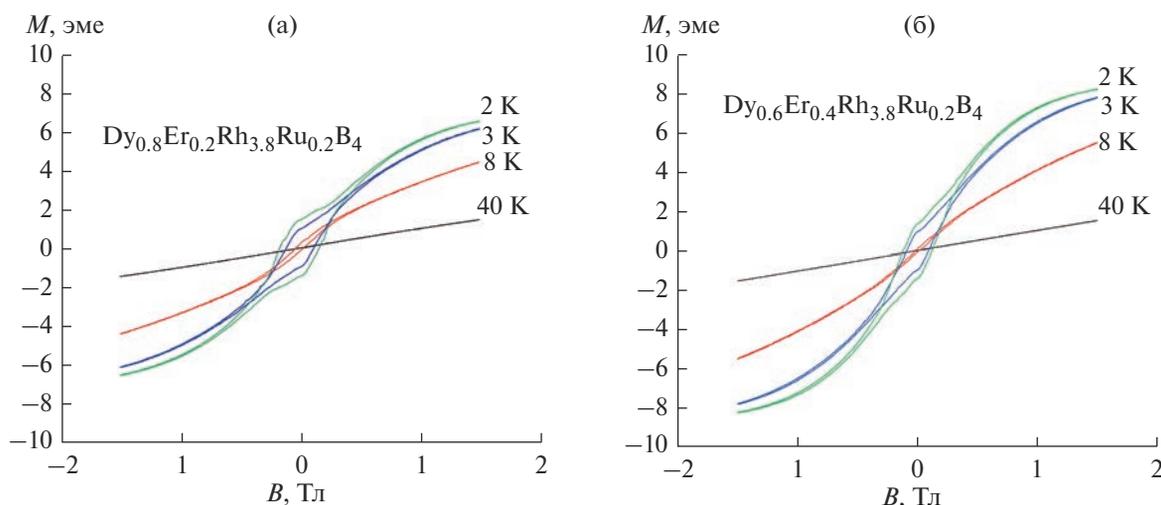


Рис. 5. Зависимости магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля для $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (а) и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (б).

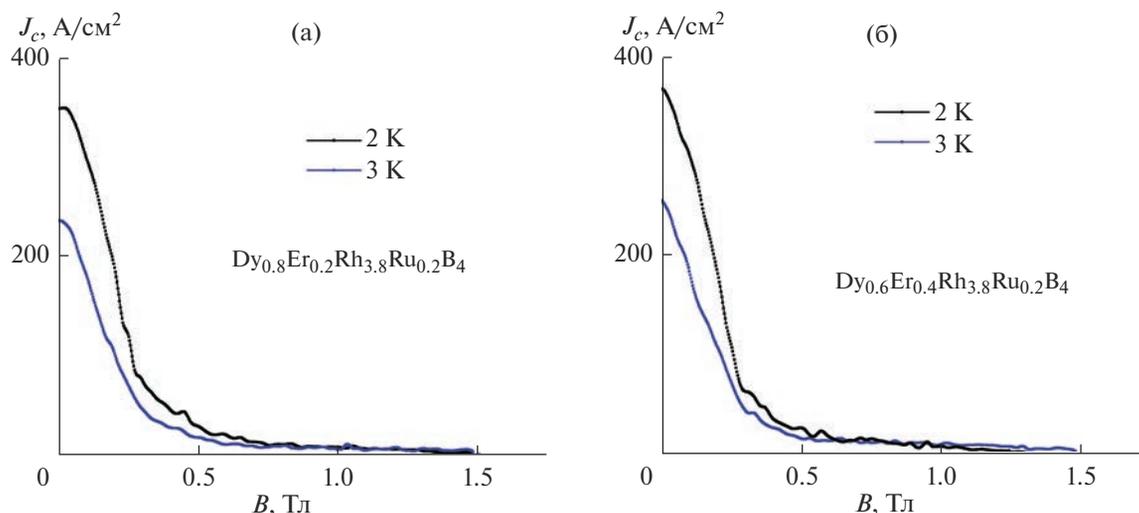


Рис. 6. Плотность критического тока $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (а) и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (б) при различных температурах.

лены расчетные кривые $J_c(B)$, полученные на основании методики [10].

Из сопоставления данных, представленных на рис. 6, для $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, а также результатов [10] следует, что J_c этих соединений невысоки — ~ 400 – 500 А/см² (при $T \sim 2$ К). Это связано с довольно низкими T_c (менее 6 К) и типом пиннинга в исследуемых соединениях. Эти факторы в конечном счете определяют предельную величину критических токов (ранее этот вопрос довольно подробно обсуждался в [10]).

Поскольку исследованные материалы — это сверхпроводники 2-го рода, то для реализации их высоких J_c существенно наличие силы пиннинга,

которая является структурно чувствительным параметром. С этой точки зрения J_c сверхпроводников 2-го рода зависит как от величины критической температуры, так от особенностей их микроструктуры. Величина силы пиннинга может быть рассчитана из соотношения: $F_p = J_c B$, где J_c — плотность критического тока, B — величина приложенного внешнего магнитного поля [7, 8].

Известно, что центры пиннинга могут формироваться на различных дефектах структуры — линейных и точечных, а также на мелкодисперсных примесных фазах, входящих в состав образцов [7, 8]. Согласно [9], в случае магнитных сверхпроводников в качестве таких центров могут выступать “магнитные области”. Магнитные центры

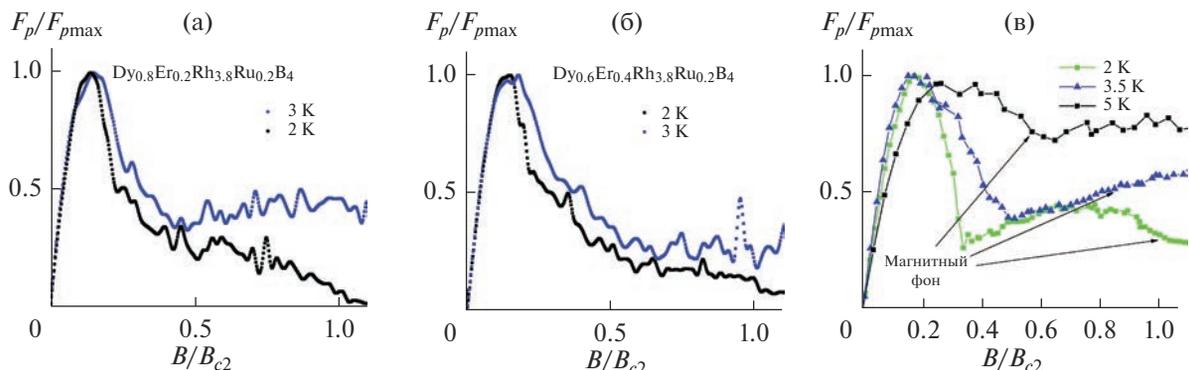


Рис. 7. Зависимости нормированной силы пиннинга от нормированного магнитного поля при различных температурах для сверхпроводников $Dy_{0.8}Er_{0.2}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (а), $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (б), $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ [10] (в).

пиннинга могут формироваться как вблизи некомпенсированных отдельных магнитных ионов, так и на базе их скоплений (рис. 1). Для того чтобы детально разобраться в этом вопросе, необходимо более подробный анализ магнитной подсистемы (методами нейтронографии), а также визуализация центров пиннинга, например, посредством декорирования магнитного потока [15, 16].

На основе экспериментальных зависимостей $J_c(B)$ (рис. 6) была рассчитана зависимость приведенной силы пиннинга ($f_p = F_p/F_{pmax}$) от величины приведенного поля (h). Согласно теории [17, 18], для приведенной силы пиннинга выполняется “закон подобия”, т.е. все зависимости f_p нормируются в единую кривую. Значения f_p могут быть рассчитаны по формуле

$$f_p \sim (h)^p (1-h)^q. \quad (2)$$

Более подробно вопроса, связанного с расчетом f_p , мы касались в работе [10].

Проведем сравнительный анализ зависимостей $F_p(h)$ для соединений $Dy_{0.8}Er_{0.2}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ и $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ с данными [10] для $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$. Из рис. 7 следует, что в случае $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ закон подобия имеет место только при $h < 0.2$, тогда как у $Dy_{0.8}Er_{0.2}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ и $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ он выполняется, по крайней мере, до $h = 0.4$, причем более точно для образца $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$.

Таким образом, можно прийти к выводу, что в случае магнитных сверхпроводников наблюдается отклонение от закона подобия. Это в большей степени связано с дополнительным вкладом магнитных центров пиннинга. Необходимо учесть, что при $h > 0.5$ вклад магнитной подсистемы в общий магнитный момент может стать существенным. Отметим, что отклонение от закона подобия сильнее проявляется в том случае, когда система центров пиннинга, связанная с магнитной подсистемой, находится в ферромагнитном со-

стоянии (соединение $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$) в отличие от случая, когда она сформирована на основе антиферромагнитного упорядочения (соединения $Dy_{0.8}Er_{0.2}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ и $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством частичного замещения Dy на Er в $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ ($T_c \sim 4.5$ К) получены два новых магнитных сверхпроводника $Dy_{0.8}Er_{0.2}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ с $T_c \sim 5.1$ К и $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ с $T_c \sim 5.8$ К.

Исследованы и проанализированы зависимости $\chi(T)$ и $B_{c2}(T)$ для соединений, $Dy_{0.8}Er_{0.2}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ и $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$. У данных магнитных сверхпроводников при температуре вблизи 3 К зафиксирован антиферромагнитный переход, аналогичный переходу в $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$.

На основе измерений магнитного момента от поля ($M(B)$), с использованием модели Бина получены зависимости критической плотности тока от поля $J_c(B)$ и приведенной силы пиннинга от нормированного поля $F_p(h)$ для исследованных сверхпроводников.

Установлено, что отклонение от закона подобия в случае сверхпроводников с антиферромагнитным упорядочением магнитной подсистемы ($Dy_{0.8}Er_{0.2}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ и $Dy_{0.6}Er_{0.4}Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$) наиболее заметно проявляется при $h > 0.4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00715-22-00 и № 0023-2019-0005.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Измерения проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matthias B.T., Suhl H., Corenzwit E.* Spin Exchange in Superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 1. P. 92–94.
2. *Takabayashi Y., Ganin A.Y., Jeglic P. et al.* The Disorder-Free Non-BCS Superconductor Cs_3C_{60} Emerges from an Antiferromagnetic Insulator Parent State // *Science*. 2009. V. 323. P. 1585–1590. <https://doi.org/10.1126/science.1169163>
3. *Chevrel R., Sergent M., Prigent J.* Sur de Nouvelles Phases Sulfurées Ternaires du Molybdène // *Solid State Chem.* 1971. V. 3. № 4. P. 515–519.
4. *Matthias B.T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A.S., Barz H.E.* High-Temperature Superconductors, the First Ternary System // *Science*. 1972. V. 175. № 4029. P. 1465–1466.
5. *Linder J., Sudbø A.* Interplay between Ferromagnetism and Superconductivity // *Nanoscience and Engineering in Superconductivity*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. P. 349–388.
6. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П.* Особенности фазовых переходов магнитного сверхпроводника $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ // *Металлы*. 2010. № 3. С. 79–83.
7. *Matsushita T.* Flux Pinning in Superconductors. Berlin: Springer, 2007. P. 503.
8. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000. С. 402.
9. *Jung S.-G., Kang J.-H., Park E. et al.* Enhanced Critical Current Density in the Pressure-Induced Magnetic State of the High-Temperature Superconductor FeSe // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 16385. <https://doi.org/10.1038/srep16388>
10. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Власенко В.А., Хлыбов Е.П., Гаврилкин С.Ю.* Особенности магнитных свойств и критических токов сверхпроводящих боридов родия YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. № 7. С. 720–726. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21070022>
11. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П.* Влияние магнитной подсистемы на усиление сверхпроводимости в тройных боридах родия // *ДАН*. 2011. Т. 438. № 5. С. 619–622.
12. *Bean C.P.* Magnetization of Hard Superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1962. V. 8. P. 250–253.
13. *Bean C.P.* Magnetization of High-Field Superconductors // *Rev. Mod. Phys.* 1964. V. 36. P. 31–39.
14. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 422.
15. *Shaw G.* Quantitative Magneto-Optical Investigation of Superconductor/ Ferromagnet Hybrid Structures // *Rev. Sci. Instrum.* 2018. V. 89. № 2. P. 023705.
16. *Moncton D.E., McWhan D.B., Eckert J., Shirane G., Thomlinson W.* Neutron Scattering Study of Magnetic Ordering in the Reentrant Superconductor ErRh_4B_4 // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 39. P. 1164–1166.
17. *Edward J.K.* Scaling Laws for Flux Pinning in Hard Superconductors // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 1360–1370.
18. *Koblischka M.R., Muralidhar M.* Pinning Force Scaling Analysis of Fe-Based High-Tc Superconductors // *Int. J. Modern Phys. B*. 2016. V. 30. № 32. P. 1630017.

УДК 543.62

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ФЕРРИТА МЕДИ БЕЗЭТАЛОННЫМ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Почтарь¹, *, О. В. Комова¹, О. В. Нецкина¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: po4tar@catalysis.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 24.08.2022 г.

Принята к публикации 29.08.2022 г.

Представлены результаты применения стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) для определения фазового состава катализаторов гидролиза и гидротермолиза амминборана [1, 2]. Исследуемые образцы феррита меди $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ приготовлены методом послойного горения, высушены и прокалены при различных температурах. Приведены условия обнаружения и количественного определения различных фаз в составе аморфных и кристаллических образцов со структурой шпинельного типа. Сопоставлены результаты ДР и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: метод дифференцирующего растворения, фазовый состав, стехиометрия, структура шпинели

DOI: 10.31857/S0002337X23010153, **EDN:** OTMGJQ

ВВЕДЕНИЕ

Феррит меди в настоящее время широко исследуется в силу его высокопроводящих и магнитных свойств [3, 4], а также разнообразных каталитических применений [5–8]. Так, феррит меди высокоактивен как катализатор в реакции гидролиза и гидротермолиза амминборана – процессе получения водорода при температуре окружающей среды [1, 2]. Несмотря на то что такие катализаторы известны давно, вопрос о формировании состава и структуры смешанного оксида с заданными каталитическими свойствами мало изучен. Одним из эффективных способов получения наноразмерных частиц медь–железо смешанного оксида со структурой кубической шпинели является метод послойного горения глицин-нитратных предшественников [9, 10]. Присутствие меди в структуре кубической шпинели $CuFe_2O_4$ сложно подтвердить РФА без дополнительных исследований, поскольку Fe_3O_4 и $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ обладают близкими параметрами решетки. В отличие от РФА и других методов фазового анализа метод дифференцирующего растворения (ДР) позволяет анализировать как кристаллические, так и аморфные многоэлементные многофазовые вещества. Уникальное свойство метода ДР – отсутствие необходимости в эталонах соответствующих индивидуальных фаз как постоянного, так и

переменного состава [11, 12], что обуславливает возможность анализа веществ неизвестного состава, к которым фактически относятся все твердые неорганические объекты химического анализа.

В настоящее время задачи фазового анализа в основном решают рентгеновским методом. Однако на основе базы данных о кристаллической структуре твердых веществ при отсутствии эталонных образцов реальных химических веществ можно получить лишь качественные сведения о фазовом составе объектов. Совместное использование методов рентгенографии и ДР позволяет получать существенно более полные сведения о составе многоэлементных фаз, их кристаллической структуре и количественном содержании в исследуемых объектах.

Цель настоящей работы – определение фазового состава серии образцов ферритов меди методом ДР. Полученные результаты ДР сопоставлены с данными РФА, что позволило детализировать информацию по составу кристаллических фаз, определить долю аморфной фазы и, главное, установить содержание меди в структуре шпинели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – образцы смешанных оксидов со структурой шпинели. Образцы готовили методом послойного горения на воздухе таб-

Таблица 1. Элементный состав образцов феррита меди с различной термообработкой

$t, ^\circ\text{C}$	C, мас. %	
	Fe	Cu
Непрокаленный	48.9	23.2
300	49.4	24.5
700	45.4	21.8
1100	47.6	23.3

леток, спрессованных из высушенного порошка глицин-нитратного предшественника, как описано в [1, 9], затем прокачивали при температуре 300, 700 и 1100°C в течение 4 ч. Элементный состав исследуемых катализаторов приведен в табл. 1.

Аппаратура и методика растворения. ДР анализируемых проб катализаторов проводили с помощью стехиографа в проточном динамическом режиме растворения при увеличении концентрации и температуры растворителя. Используя режим стехиографического титрования, растворение начинали с 0.01 М водного раствора HCl, затем последовательно переходили к 1.2 М растворам HCl, 3 М и 4 М HF при постепенном повышении температуры от 20 до 80°C. В принятых условиях образцы растворяются полностью, но продолжительность растворения на каждом этапе была разной, что связано с принципами метода ДР [13]. Анализировали фракцию со средним размером частиц ≤ 40 мкм. Навеску пробы ≈ 10 мг наносили на липкий вкладыш одноразового использования, изготовленный из полимерной пленки с липкой поверхностью. Поток образующегося раствора пробы направляли в детектор-анализатор стехиографа – атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой [14]. Элементный состав потока определяли каждые 5 с по спектральным линиям элементов: Cu – 324.7 нм, Fe – 238.2 нм, с чувствительностью на уровне 10^{-3} мкг/мл и погрешностью 5 отн. %. Эти линии выбраны с учетом отсутствия их спектрального наложения. Информацию о концентрации элементов в процессе растворения и возникающие на экране монитора кинетические кривые растворения элементов наблюдали и фиксировали, корректируя в реальном времени их ход в режиме стехиографического титрования. После окончания эксперимента кинетические кривые растворения элементов трансформировали в стехиограммы. Приведенные ниже средние значения участков стехиограмм рассчитаны по нескольким десяткам расчетных точек. Анализ вида стехиограмм в изменяющихся условиях, симбатность появления катионов в растворе и результаты математической обработки кривых позволяют сделать выводы о составе фазы (соотношении катионов в фазе) и ее количестве в образце. Поскольку кислород указанным мето-

дом не определяется, стехиометрические формулы соответствующих фаз представлены в их фрагментарной форме – без кислорода.

РФА проводили с использованием дифрактометра D_8 (Bruker) в монохроматизированном CuK_α -излучении (графитовый монохроматор на отраженном пучке). Эксперименты проводили на воздухе методом сканирования по точкам с шагом $10^\circ\text{--}80^\circ 2\theta$ и временем накопления 3 с в каждой точке. Для идентификации фаз использовали следующие данные: кубическая шпинель CuFe_2O_4 [PDF250283], Fe_3O_4 [PDF 261136], CuO [PDF 45-937], Cu_2O [PDF 5-667], Cu [PDF 4-836], Fe_2O_3 , CuFeO_2 [ICSD 98488].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катионное распределение меди в структуре кубической шпинели CuFe_2O_4 существенно влияет на каталитические свойства синтезируемых образцов феррита меди. Безэталонный метод ДР позволяет определять изменение катионного состава образцов смешанных оксидов на поверхности и в объеме частиц образца. В табл. 2 представлены результаты определения фазового состава всех исследуемых образцов двумя методами.

При анализе образцов сначала исследовали отличия в растворении Fe_2O_3 и Fe_3O_4 с целью установить области их растворения в условиях стехиометрического титрования, описанных выше. Установлено, что Fe_3O_4 , приготовленный методом осаждения [1], преимущественно растворяется в области средней концентрации соляной кислоты (рис. 1), Fe_2O_3 – в 4 М растворе HF (рис. 2). Известно, что шпинели являются устойчивыми соединениями и для их растворения необходимы жесткие условия: высокие температура и кислотность растворителя [15]. Поэтому в условиях стехиометрического титрования фаза медь–железо смешанного оксида со структурой шпинели растворяется в более кислотной области (3 М HCl, 4 М HF и температура 80°C). Начальная стадия растворения в HCl (0.01 М) была необходима для анализа аморфных и дефектных оксидных фаз, твердых растворов, а также легкорастворимых соединений ме-

Таблица 2. Фазовый состав образцов смешанного оксидного катализатора с различной термообработкой по данным РФА и ДР

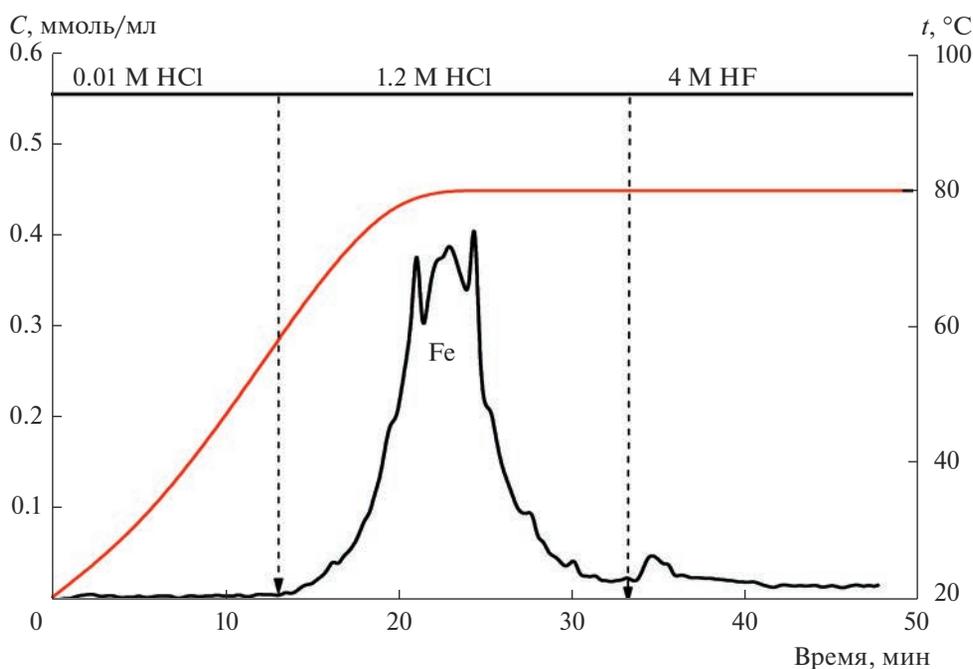
$t, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	
	РФА	ДР
Непрокаленный	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (куб.): $a = 8.386 \text{ \AA}$, $D = 915 \text{ \AA}$ CuFeO_2 CuO Cu_2O	65.1% $\text{Cu}_{0.29\pm 0.02}\text{Fe}$ 9.7% Fe 9.3% CuFe 14.4% $\text{CuFe}_{0.4\pm 0.02}^*$ 1.4% Cu
300	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (куб.): $a = 8.370 \text{ \AA}$, $D = 300 \text{ \AA}$ CuFeO_2 CuO	62.0% $\text{Cu}_{0.29\pm 0.06}\text{Fe}$ 13.2% Fe 10.1% CuFe 14.5% $\text{CuFe}_{0.24\pm 0.02}^*$ 0.2% Cu
700	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (тетр.): $a = b = 5.817 \text{ \AA}$, $c = 8.708 \text{ \AA}$, $D = 460 \text{ \AA}$ Fe_2O_3 CuO	93.6% $\text{Cu}_{0.41\pm 0.02}\text{Fe}$ 3.2% Fe 3.2% Cu
1100	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (тетр.): $a = b = 5.834 \text{ \AA}$, $c = 8.659 \text{ \AA}$, $D = 620 \text{ \AA}$	97.4% $\text{Cu}_{0.42\pm 0.05}\text{Fe}$ 1.3% Cu 1.3% Fe

* Предположительно, рентгеноаморфные твердые растворы.

ди, которые могут формироваться в восстановительных условиях горения.

Непрокаленный образец. По данным РФА, образец содержит фазу шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ с кубическим искажением решетки ($a = 8.386 \text{ \AA}$) со

средним размером частиц 915 \AA и примесные медьсодержащие фазы (рис. 3). На рис. 4 приведены кинетические кривые растворения Cu, Fe, а также стехиограммы Cu : Fe и Fe : Cu в зависимости от времени растворения навески пробы. Вре-

**Рис. 1.** Кинетическая кривая растворения Fe образца Fe_3O_4 в потоке кислот при увеличении температуры с 20 до 80°C .

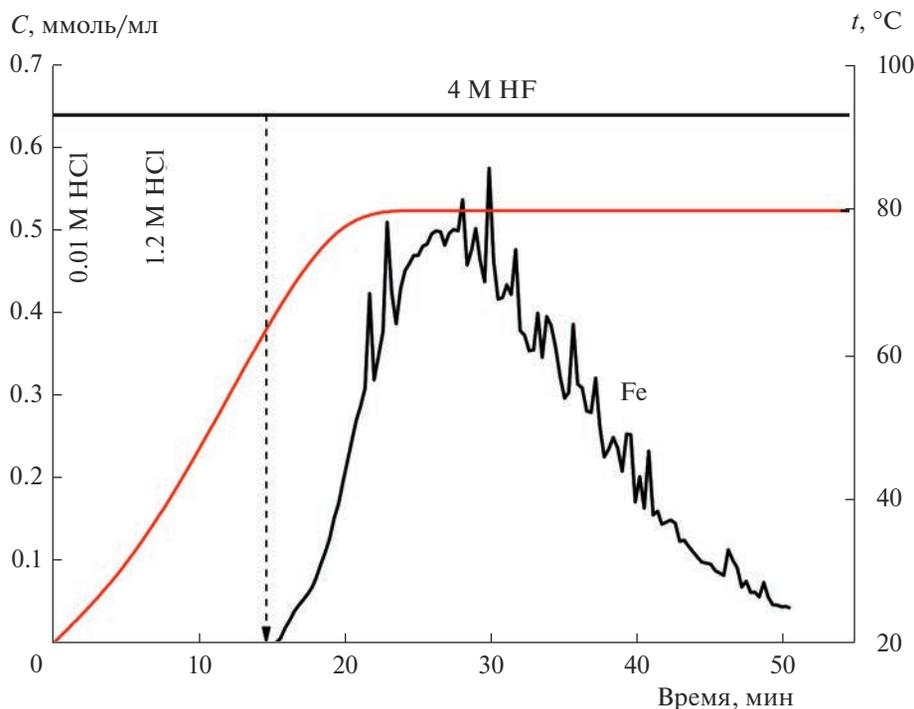


Рис. 2. Кинетическая кривая растворения Fe образца Fe_2O_3 в потоке кислот при увеличении температуры с 20 до 80°C.

менной профиль полученных стехиограмм свидетельствует о гетерофазности образца. Анализ кривых растворения образца в HCl и HF показал присутствие CuFe-фазы, о чем свидетельствует одновременное начало и завершение растворения Cu, Fe. Переменный временной профиль стехиограммы Cu : Fe свидетельствует о пространственно неоднородном распределении меди в оксиде железа $\text{Cu}_{0,29\pm 0,02}\text{Fe}$. В этой формуле приведены средние значения стехиометрических индексов с учетом погрешности метода и неоднородного распределения компонентов по объему. Более высокое соотношение Cu : Fe в начальный период растворения CuFe-фазы в HCl может быть обусловлено обогащением поверхностных слоев этой фазы катионами меди либо формированием высокодисперсных и прочносвязанных с поверхностью CuFe-фазы частиц CuO_x . Принимая во внимание, что основной фазой в исходном продукте горения является смешанная CuFe-фаза со стехиометрией Cu/Fe = 0.29, можно утверждать, что обнаруженная РФА фаза кубической шпинели имеет стехиометрию $\text{Cu}_{0,67}\text{Fe}_{2,33}\text{O}_4$. Такой состав и метод приготовления этих образцов позволяют ожидать наличия восстановленных ионов Fe^{2+} и Cu^+ в структуре шпинели [1]. При этом растворение шпинели наблюдается одновременно с растворением свободного железа (рис. 5). Растворение железа обусловлено жесткими условиями (4 М HF и температура 80°C), что позволяет отнести его к фазе Fe_2O_3 , которая, как уже отмечалось, характеризует-

ся более высокой устойчивостью. Таким образом, формирование феррита меди при послойном горении образца сопровождается параллельным процессом образования фазы Fe_2O_3 , пространственно распределенной в объеме фазы шпинели. Также методом ДР в образце обнаруживаются частицы с катионным составом Cu/Fe = 1, которые предположительно находятся на поверхности фазы шпинели. Обнаружение фазы CuFeO_2 подтверждается и данными РФА. Растворение образца в 0.01 М HCl при 20–50°C соответствует линейному участку на стехиограмме Fe : Cu (Fe : Cu = 0.40 ± 0.02), что свидетельствует о взаимодействии железа и меди с образованием, вероятнее всего, твердого раствора Cu–Fe, предположительно рентгеноаморфной. На рис. 5 представлены трансформированные из кинетических кривых растворения Cu и Fe кинетические кривые растворения обнаруженных фаз.

Образец, прокаленный при 300°C. По данным РФА, образец состоит из фазы шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ с тетрагональным искажением решетки ($a = 8.370 \text{ \AA}$) со средним размером частиц 300 Å и фаз CuFeO_2 , CuO (рис. 3). Низкотемпературное прокалывание продукта горения при 300°C практически не влияет на кинетику растворения Cu, Fe а также вид стехиограмм Cu : Fe и Fe : Cu. По данным ДР, содержание основной CuFe-фазы со стехиометрией $\text{Cu}_{0,67}\text{Fe}_{2,33}\text{O}_4$ составило 62.0%. Помимо этого, окисление образца при 300°C приводит к уменьшению содержания железа с 0.4 до 0.24 в твердом растворе Cu–Fe (Fe/Cu = $0.24 \pm$

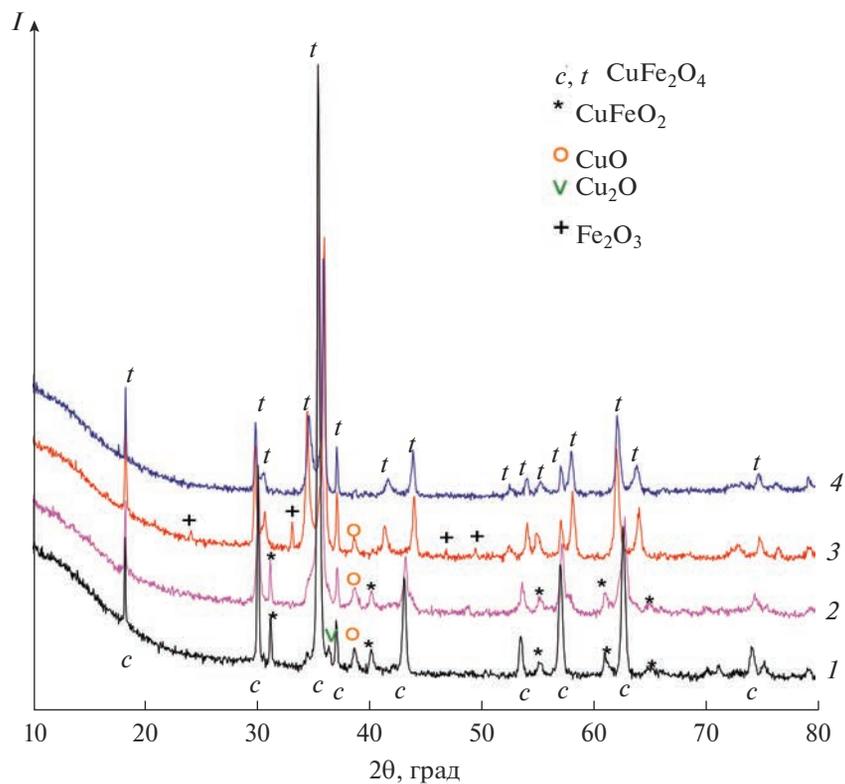


Рис. 3. Дифрактограммы непрокаленного образца и прокаленных при (1), 300 (2), 700 (3) и 1100°C (4).

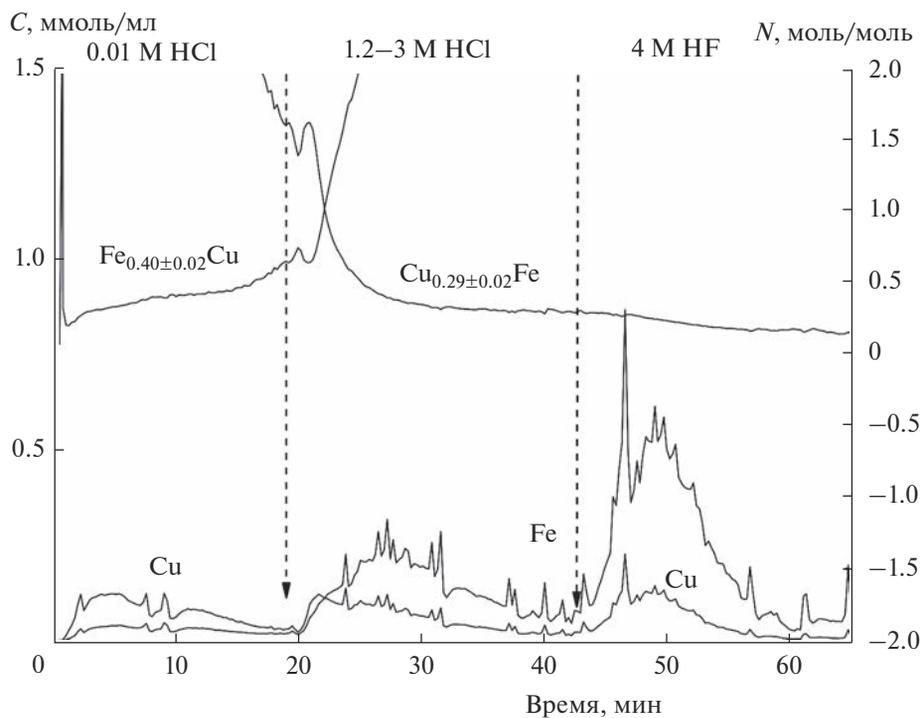


Рис. 4. Кинетические кривые растворения Cu, Fe и стехиограммы Cu : Fe, Fe : Cu непрокаленного образца.

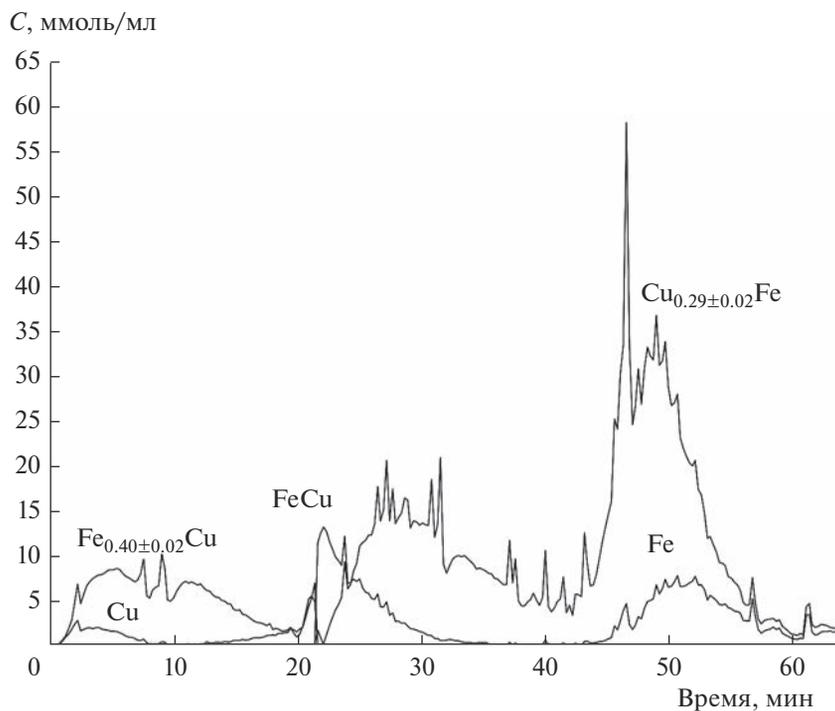


Рис. 5. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе непрокаленного образца.

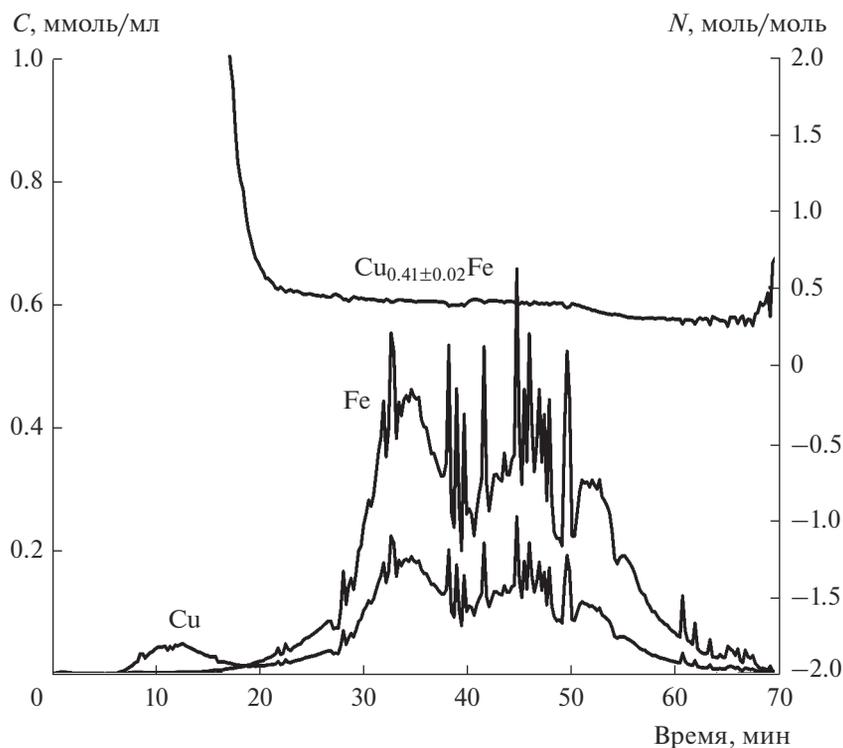


Рис. 6. Кинетические кривые растворения Cu, Fe и стехиограмма Cu : Fe образца, прокаленного при 700°C.

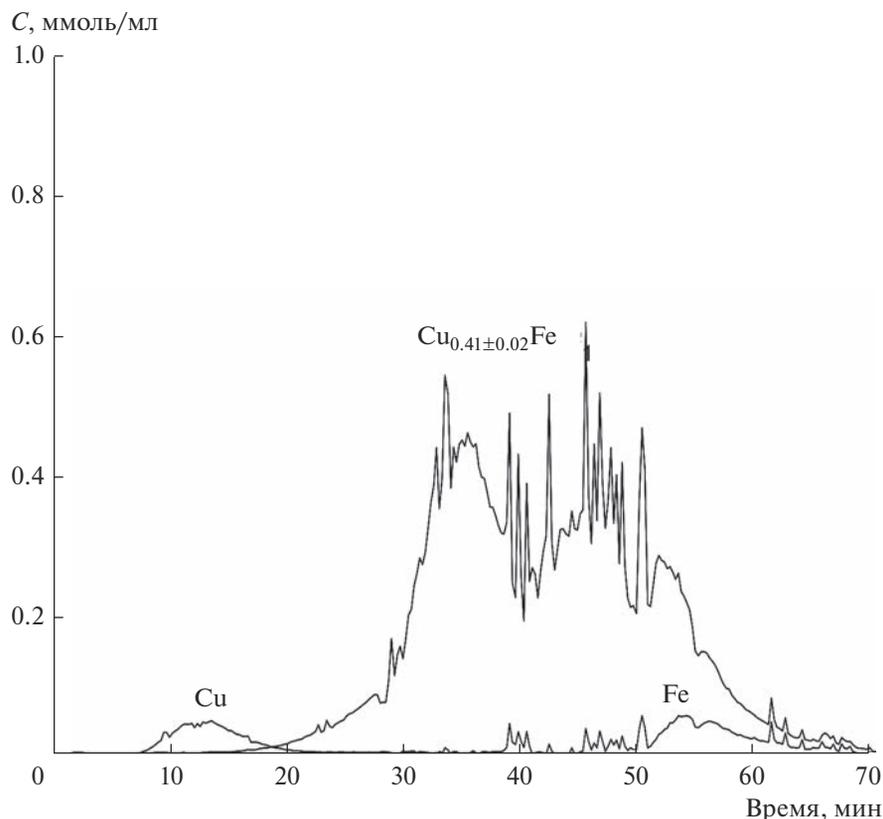


Рис. 7. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе образца, прокаленного при 700°C.

± 0.02). Одновременно наблюдается увеличение содержания свободного железа (табл. 2).

Образцы, прокаленные при 700 и 1100°C. По данным РФА, эти образцы представляют собой фазу шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ с тетрагональным искажением решетки: $a = b = 5.817$, $c = 8.708$ Å, средний размер частиц 460 Å в случае 700°C и $a = b = 5.834$, $c = 8.659$ Å, средний размер частиц 620 Å в случае 1100°C (рис. 3). На рис. 6 приведены кинетические кривые растворения меди и железа, а также стехиограмма Cu : Fe в зависимости от времени растворения образца, прокаленного при 700°C. Рассмотрим подробнее эту стехиограмму. В начале растворения временной профиль стехиограммы Cu : Fe стремится к бесконечности, что служит доказательством присутствия на поверхности частиц образца медьсодержащей фазы; далее можно выделить линейный участок с постоянным молярным отношением Cu : Fe = 0.41 ± 0.02 , что свидетельствует об образовании смешанной CuFe-фазы. На конечном этапе растворения образца (50–70 мин) молярное отношение Cu : Fe < 0.41, что указывает на одновременное растворение фаз смешанного оксида и железа. После вычитания вкладов фазы феррита меди с указанным составом из суммарных кинетических кривых растворения меди и железа получили, что в составе катализатора

93.6% составляет фаза $\text{Cu}_{0.41}\text{Fe}$, на поверхности которой содержится 3.2% меди предположительно в виде оксида и 3.2% Fe_2O_3 (рис. 7).

Прокаливание образца при 1100°C приводит к снижению содержания примесных фаз, увеличению содержания основной шпинельной фазы $\text{Cu}_{0.42\pm 0.05}\text{Fe}$ до 97.4% и увеличению содержания меди в структуре шпинели. Результаты ДР хорошо согласуются с данными РФА, а также дополняют их: обнаружена фаза Fe_2O_3 в виде пространственной неоднородности в шпинельной фазе 1.3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода ДР позволило определить стехиометрию смешанного оксида медь–железо, оценить содержание железо- и медьсодержащих примесей, а также, предположительно, твердых растворов на основе CuO с железом. Выявлены особенности пространственного распределения основных и примесных фаз в объеме образцов и на их поверхности. Такие сведения представляют существенный интерес при соотношении состава и структуры образцов с их свойствами как катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390006-0).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Komova O.V., Odegova G.V., Gorlova A.M., Bulavchenko O.A., Pochtar A.A., Netskina O.V., Simagina V.I.* Copper–Iron Mixed Oxide Catalyst Precursors Prepared by Glycine-Nitrate Combustion Method for Ammonia Borane Dehydrogenation Processes // *Int. J. Hydrogen. Energy.* 2019. V. 44. № 44. P. 24277–24291. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.137>
2. *Komova O.V., Simagina V.I., Pochtar A.A., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Odegova G.V., Gorlova A.M., Ozerova A.M., Lipatnikova I.L., Tayban E.S., Mukha S.A., Netskina O.V.* Catalytic Behavior of Iron-Containing Cubic Spinel in the Hydrolysis and Hydrothermolysis of Ammonia Borane // *Materials.* 2021. V. 14. № 18. P. 5422. <https://doi.org/10.3390/ma14185422>
3. *Yadav R.S., Kuřitka I., Vilcakova J., Havlica J., Masilko J., Kalina L., Tkacz J., Hajdúchová M., Enev V.* Structural, Dielectric, Electrical and Magnetic Properties of CuFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by Honey Mediated Sol–Gel Combustion Method and Annealing Effect // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 8. P. 6245–6261. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6305-4>
4. *Güner S., Esir S., Baykal A., Demir A., Bakis Y.* Magneto-Optical Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles // *Superlattices. Microstruct.* 2014. V. 74. P. 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.SPMI.2014.06.021>
5. *Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z.* Synthesis and Photocatalytic Activity of Ferrites under Visible Light: a Review // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 87. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2011.11.034>
6. *Qin Q., Liu Y., Li X., Sun T., Xu Y.* Enhanced Heterogeneous Fenton-Like Degradation of Methylene Blue by Reduced CuFe_2O_4 // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 1071–1077. <https://doi.org/10.1039/c7ra12488k>
7. *Feng J., Su L., Ma Y., Ren C., Guo Q., Chen X.* CuFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles: a Simple and Efficient Catalyst for the Reduction of Nitrophenol // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 221. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.02.009>
8. *Martins N., Martins L., Amorim C., Amaral V., Pombeiro A.* Solvent-Free Microwave-Induced Oxidation of Alcohols Catalyzed by Ferrite Magnetic Nanoparticles // *Catalysts.* 2017. V. 7 № 7. P. 222. <https://doi.org/10.3390/catal7070222>
9. *Sutka A., Meziniskis G.* Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Spinel-Type Ferrite Nanomaterials // *Front. Mater. Sci.* 2012. V. 6. P. 128–141.
10. *Симагина В.И., Комова О.В., Одегова Г.В., Нецкина О.В., Булавченко О.А., Почтарь А.А., Кайль Н.Л.* Исследование медь-железо смешанного оксида со структурой кубической шпинели, синтезированного методом горения // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 1. С. 24–34. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010031>
11. *Почтарь А.А., Малахов В.В.* Стехиографический метод дифференцирующего растворения в исследовании химического состава функциональных материалов // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 457–464. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040126>
12. *Почтарь А.А., Малахов В.В.* Новые стехиографические методы определения пространственной неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 790–796. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070217>
13. *Малахов В.В.* Особенности динамического режима дифференцирующего растворения как метода фазового анализа // *Журн. анал. химии.* 2009. Т. 64. № 11. С. 1125–1135.
14. *Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С.* Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов // *Журн. анал. химии.* 2011. Т. 66. № 5. С. 473–479.
15. *Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н.* Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. М.: Недра, 1980. С. 294.

УДК 669.265:621.762.242

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА С ХРОМОМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРАМИ МАГНИЯ

© 2023 г. В. Н. Колосов¹, *, М. Н. Мирошниченко¹, Т. Ю. Прохорова¹

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

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

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Исследован процесс получения смесей высокодисперсных порошков вольфрама с хромом восстановлением сложных оксидных соединений этих металлов парами магния в интервале температур 700–800°C при остаточном давлении в реакторе 5–20 кПа. Получены смеси порошков W + Cr с удельной поверхностью в интервале 34–49 м²/г. Порошки характеризуются мезопористой структурой и могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения самопассивирующихся сплавов.

Ключевые слова: порошок, восстановление, удельная поверхность, пористость

DOI: 10.31857/S0002337X23010104, **EDN:** OTIYCU

ВВЕДЕНИЕ

Использование вольфрама в виде чистого металла на воздухе при умеренных температурах ограничено его окислением [1]. В этих условиях на поверхности металла образуются два оксидных слоя. Внешний слой является порошкообразным желтым оксидом WO₃, а внутренний, более тонкий, представляет собой темно-синий плотно прилегающий оксид переменного состава. Внутренний оксид трансформируется во внешний с постоянной скоростью. Одним из способов подавления окисления вольфрама является сплавление его с хромом, который образует непрерывные слои оксида Cr₂O₃ и защищает от дальнейшего окисления [2]. Использование хрома в качестве антикоррозионного элемента обусловлено тем, что система вольфрам–хром является изоморфной с разрывом смешиваемости ниже 1677°C [3], а свободная энергия Гиббса образования Cr₂O₃ более отрицательна, чем энергия образования оксидов вольфрама [4]. Поэтому с термодинамической точки зрения в системе W–Cr протекание реакции образования оксида хрома более выгодно. Эти сплавы в разрыве смешиваемости имеют тенденцию распадаться на объемно-центрированную кубическую (ОЦК) фазу α-W, обогащенную хромом, и ОЦК-фазу α-Cr, обогащенную вольфрамом. Этот распад сопровождается дисперсионным упрочнением сплавов W–Cr продуктами

распада и может реализовываться как по бинадальному, так и по спинодальному (без образования зародышей) механизмам [5].

Консолидация порошков W и Cr в сплав затруднена из-за низкой взаимной диффузии металлов даже при высоких температурах [6]. Для снижения температуры спекания обычно используют элементы-активаторы. Наиболее эффективным из них является Pd [7, 8]. Он активирует диффузию путем образования жидкой фазы в процессе спекания. Однако наличие палладия в сплаве ограничивает его высокотемпературные возможности из-за снижения температуры солидуса и, кроме того, Pd является редким и дорогостоящим металлом. В качестве активаторов используют и другие элементы, в частности, для создания на основе W–Cr самопассивирующихся сплавов, способных подавлять окисление поверхности первой стенки термоядерных реакторов в случае аварии с потерей теплоносителя и одновременным попаданием воздуха на ее поверхность [9]. Использование в качестве активаторов Si, Ti или Y ускоряет рост защитного слоя оксида при температуре до 1000°C, приводя к снижению скорости окисления сплава на несколько порядков по сравнению с чистым вольфрамом [10–13]. Однако образующиеся при добавке кремния хрупкие интерметаллиды снижают прочностные характеристики материала и, тем самым, усложняют режимы его обработки. Наличие титана в сплаве

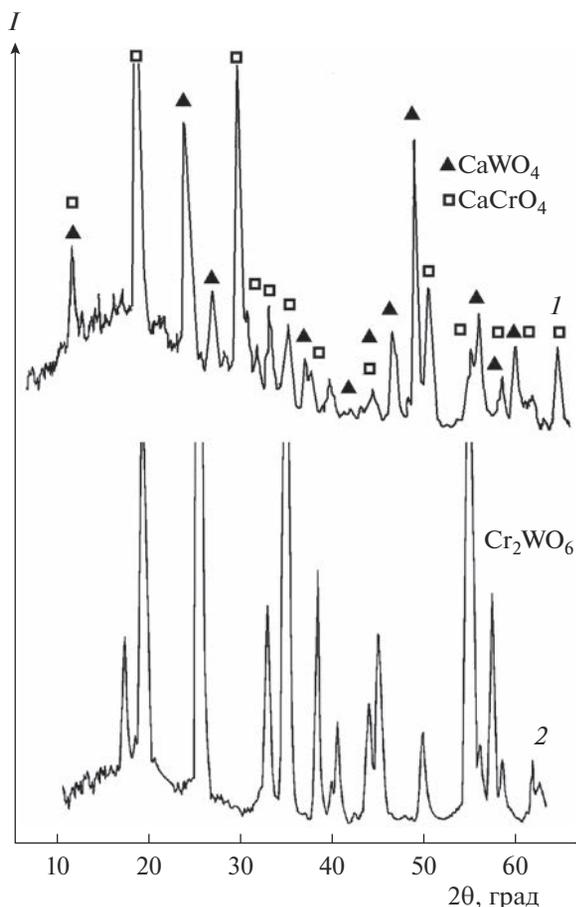


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм синтезированных прекурсоров: смесь 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 (1), Cr_2WO_6 (2).

приводит к накоплению и удерживанию в нем дейтерия, что также неприемлемо. Процесс консолидации сплава активируется при спекании высокодисперсных порошков. Из-за наличия избыточной поверхностной энергии они обеспечивают большую движущую силу при спекании и способствуют образованию плотных компактов при более низких температурах [14]. Для получения смеси высокодисперсных порошков W и Cr обычно используют высокоэнергетический размол в мельницах [10–13, 15]. Его недостатком является долговременное потребление энергии и риск загрязнения полученного продукта материалами измельчающей среды.

Значительное снижение размера частиц и увеличение удельной поверхности порошков тугоплавких металлов VI группы может быть достигнуто магниетермическим восстановлением их сложных оксидов [16, 17]. В частности, восстановлением CaMoO_4 , CaWO_4 [16] и MgCr_2O_4 [17] парами магния получены порошки Mo, W и Cr с поверхностью на уровне 20–30 м²/г.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения смеси высокодисперсных порошков W + Cr восстановлением парами магния сложных оксидных соединений, содержащих вольфрам и хром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве возможного прекурсора был выбран $\text{CaW}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Для его синтеза использовали Cr_2O_3 , полученный прокаливанием на воздухе $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (“ч.”), WO_3 (“ч.”) и CaCO_3 (“ч.”). К смеси реагентов добавляли воду (соотношение Т : Ж = 1 : 6) и перемешивали мешалкой в течение 3 ч. Смесь сушили при 100°C и спекали при 620°C в течение 6 ч, затем измельчали и повторно спекали при 1000°C. Однако синтез в этих условиях не привел к образованию сложного оксида $\text{CaW}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Полученный продукт состоял из смеси CaCrO_4 и CaWO_4 (рис. 1, дифрактограмма 1). Для проведения исследований была выбрана смесь 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 (здесь и далее в тексте использованы мас. %). Для сравнения в тех же условиях восстанавливали смесь порошков 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 . Данные составы прекурсоров соответствуют примерно равному массовому содержанию W и Cr в смеси.

В качестве прекурсора также был выбран вольфрамат хрома Cr_2WO_6 . Он является востребованным материалом, который проявляет большой магнитодиэлектрический и линейный магнитоэлектрический эффекты [18, 19], имеет хорошие полупроводниковые характеристики [20] и адсорбционные свойства [21]. Cr_2WO_6 синтезировали твердофазной реакцией между Cr_2O_3 и WO_3 по методике [22]. По данным рентгенофазового анализа (РФА) был получен чистый продукт, не содержащий посторонних фаз (рис. 1, дифрактограмма 2). Для сравнения в качестве прекурсора использовали смесь порошков 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , содержание в которой W и Cr соответствовало их содержанию в Cr_2WO_6 .

Аппаратура, методики получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [17]. Процесс вели в атмосфере паров магния и аргона (ВЧ). Емкость с магнием (М95) устанавливали на дно реакционного стакана. Навеску прекурсоров массой 5 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термомпары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана. Процесс восстановления вели в температурном интервале 700–800°C и при остаточном давлении аргона в реакторе 5–20 кПа в течение

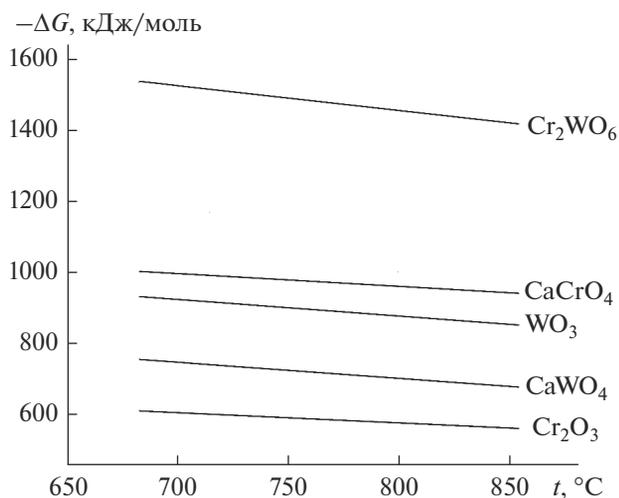


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса ΔG от температуры реакций восстановления оксидных соединений вольфрама и хрома парами магния.

3–5 ч. Продукты реакции обрабатывали 15%-ным раствором азотной кислоты (“х.ч.”), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре

80°C. РФА проводили на дифрактометрах ДРОН-2 и SHIMADZU XRD-6000 (CuK_{α} -излучение). Идентификацию фаз осуществляли на базе дифрактометрических данных 89-4248 PDF-4 ICPDS-ICCD 2021. Удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами БЭТ и ВЖН на приборе TriStarII 3020 V1.03. Средний размер кристаллитов металлов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера [23]. Морфологию поверхности порошков W–Cr после предварительного напыления золотом изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SEM LEO-420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная энергия Гиббса ΔG реакций восстановления магнием выбранных соединений приведена на рис. 2. Расчеты показывают высокую термодинамическую вероятность восстановления. Исходные реагенты, за исключением магния, и продукты реакции в интервале температур 700–800°C характеризуются низким давлением паров, не превышающим 10^{-17} – 10^{-14} Па [16, 17]. Отсюда должно следовать, что полученная реакционная масса будет однородной и располагаться в месте загрузки прекурсора. Однако на практике в

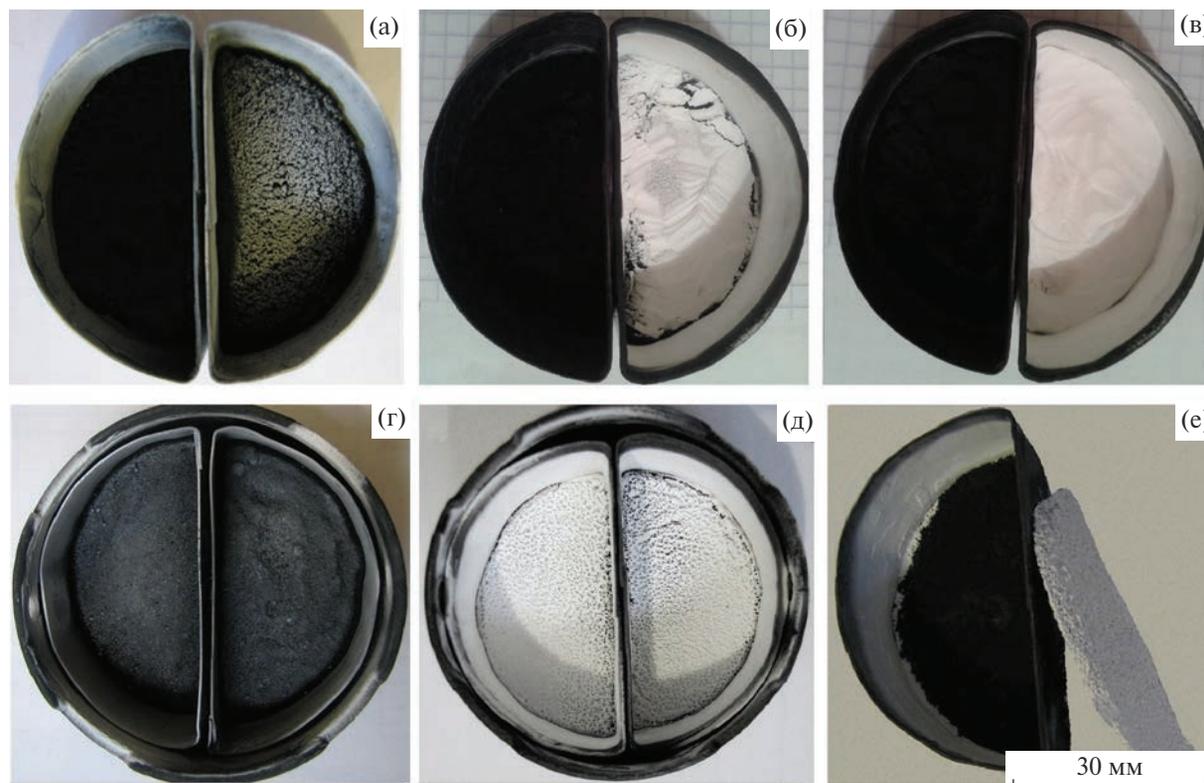


Рис. 3. Тигли с реакционной массой после восстановления смеси 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 (правые тигли а–в), смеси 35% $CaWO_4$ + 65% $CaCrO_4$ (левые тигли а–в), Cr_2WO_6 (тигли г) и смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 (тигли д, е); температура 750°C; остаточное давление в реакторе 5 (а), 10 (б), 15 (в), 20 кПа (г–е); время восстановления: 3 (а–в), 4 ч (г–е).

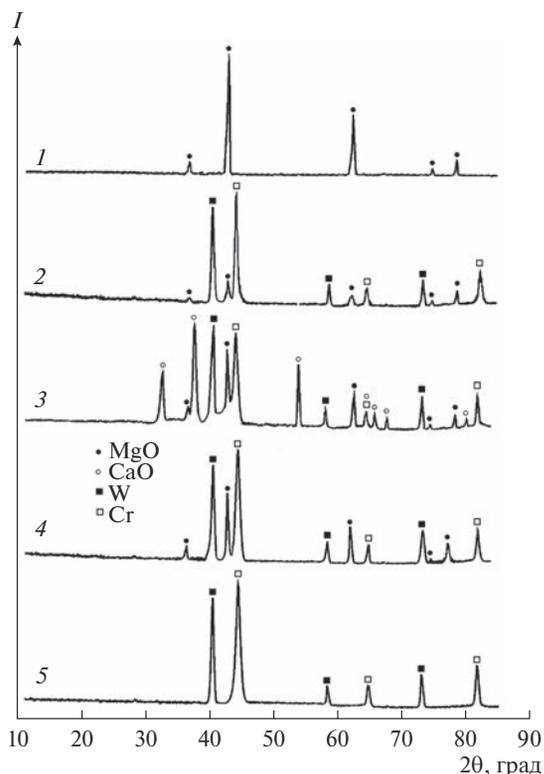


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм продуктов реакций: белого вещества с поверхности реакционной массы после восстановления смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 (1), реакционной массы под белым веществом после восстановления смеси 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 (2), после восстановления смеси 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 (3), после восстановления Cr_2WO_6 (4) и отмытого порошка (5).

ряде экспериментов это было не так. Вид тиглей после восстановления смесей 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 и 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 представлен на рис. 3а–3в. После восстановления смеси оксидов Cr_2O_3 + WO_3 на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня их загрузки и на поверхности реакционной массы наблюдаются отложения белого вещества (рис. 3а–3в, правые тигли). По данным РФА, белое вещество представляет собой чистый MgO (рис. 4, дифрактограмма 1). Под белой коркой находится смесь порошков Cr и W с примесью MgO (рис. 4, дифрактограмма 2). Количество MgO в смеси уменьшается, а толщина корки на поверхности увеличивается с увеличением остаточного давления аргона в реакторе. Ранее было показано, что пространственное разделение металлической и оксидной фаз при восстановлении парами Mg ряда оксидных соединений тугоплавких металлов VI группы обусловлено протеканием электронно-опосредованной реакции (ЭОР) без непосредственного физического контакта реагентов [24]. С увеличением остаточного давления аргона в реакторе доля металла, восстановленного в режиме ЭОР, увеличивается (рис. 3а–3в). Для смеси 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 в исследуемых условиях разделения продуктов реакции не наблюдалось. Они представляли собой однородную смесь темного цвета с составом, соответствующим стехиометрическому соотношению реакции (рис. 4, дифрактограмма 2).

Вид тиглей после восстановления Cr_2WO_6 и смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 показан на рис. 3г–3е.

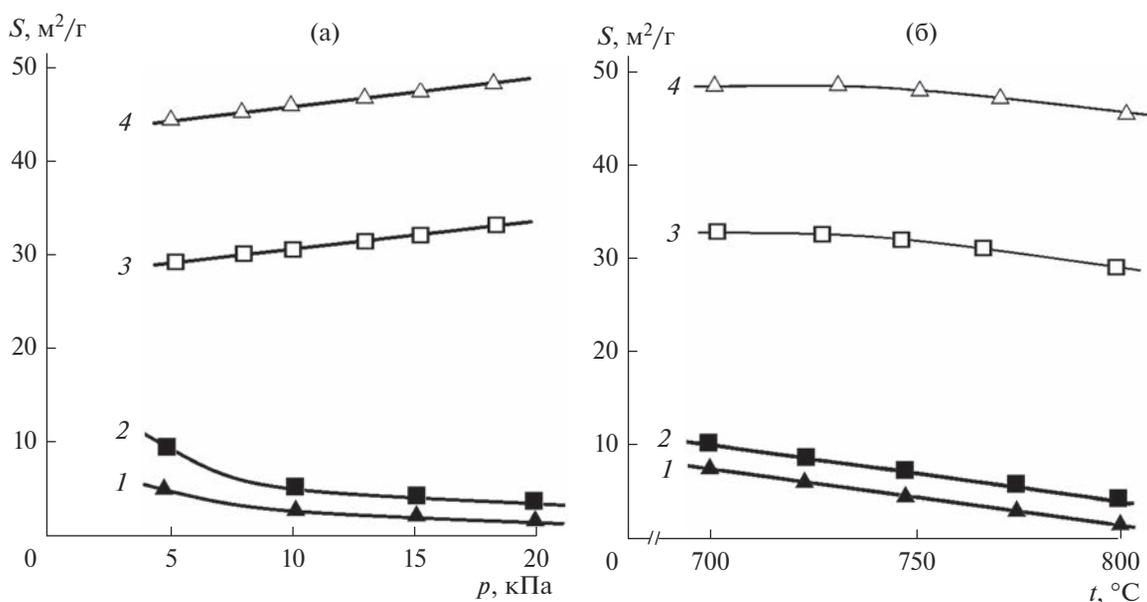


Рис. 5. Зависимости удельной поверхности смеси порошков W + Cr от остаточного давления в реакторе ($t = 750^\circ\text{C}$) (а) и температуры ($p = 5$ кПа) (б); прекурсоры: 1 – 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 , 2 – 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , 3 – 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 , 4 – Cr_2WO_6 .

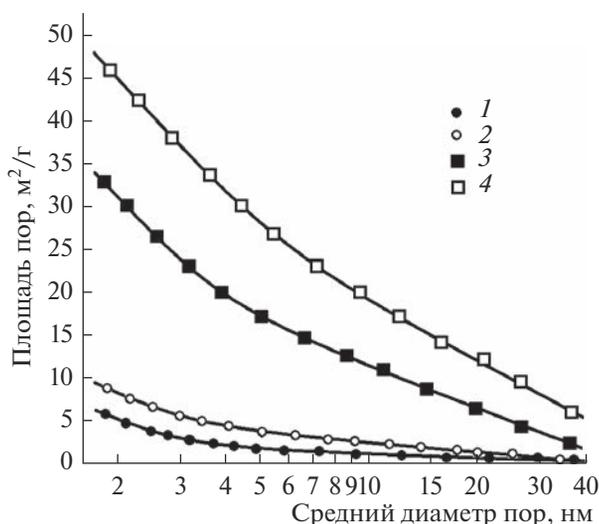


Рис. 6. Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра; прекурсоры: 1 — 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 , 2 — 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , 3 — 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 , 4 — Cr_2WO_6 ; удельная поверхность порошков: 1 — 6, 2 — 9, 3 — 34, 4 — 49 $\text{м}^2/\text{г}$.

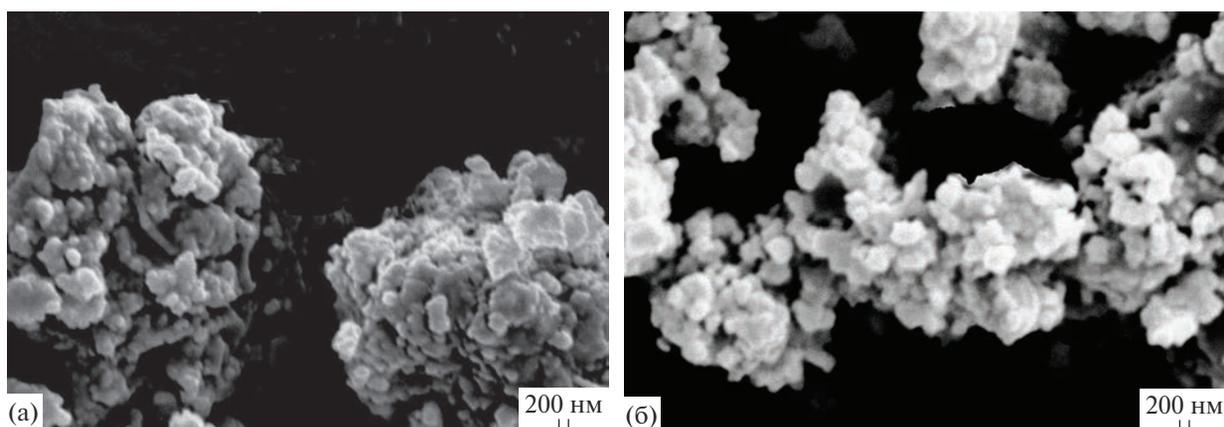


Рис. 7. СЭМ-изображения высокодисперсных порошков смеси W + Cr с удельной поверхностью 34 (а) и 49 $\text{м}^2/\text{г}$ (б); прекурсоры: а — смесь 35% CaWO_4 + 65% CaCrO_4 , б — Cr_2WO_6 .

После восстановления Cr_2WO_6 продукт в тиглях представлял собой гомогенную смесь, соответствующую стехиометрическому соотношению реакции (рис. 4, дифрактограмма 3). Восстановление вольфрамата хрома протекает при непосредственном физическом контакте с магнием, о чем свидетельствует лишь очень тонкий (доли микрона) налет MgO на поверхности реакционной массы (рис. 3г). При всех исследованных условиях восстановления смеси 60% WO_3 + 40% Cr_2O_3 , так же как и для состава 46% WO_3 + 54% Cr_2O_3 , наблюдалось пространственное разделение металлической и оксидной фаз (рис. 3д, 3е).

Удельная поверхность смеси отмытых порошков W + Cr (рис. 4, дифрактограмма 4), получен-

ных восстановлением смеси соединений CaCrO_4 + CaWO_4 и Cr_2WO_6 , составляет соответственно 31–33 и 44–49 $\text{м}^2/\text{г}$. В то же время, для порошков, полученных восстановлением смеси оксидов Cr_2O_3 + WO_3 , она не превышает 10 $\text{м}^2/\text{г}$ (рис. 5). Большая удельная поверхность порошков при восстановлении сложных оксидов обусловлена тем, что образующийся в процессе восстановления оксид магния, создавая прослойки между частицами образующихся металлов, затрудняет их коагуляцию. После выщелачивания MgO остается большое количество нанопор, которые вносят значительный вклад в удельную поверхность порошка (рис. 6).

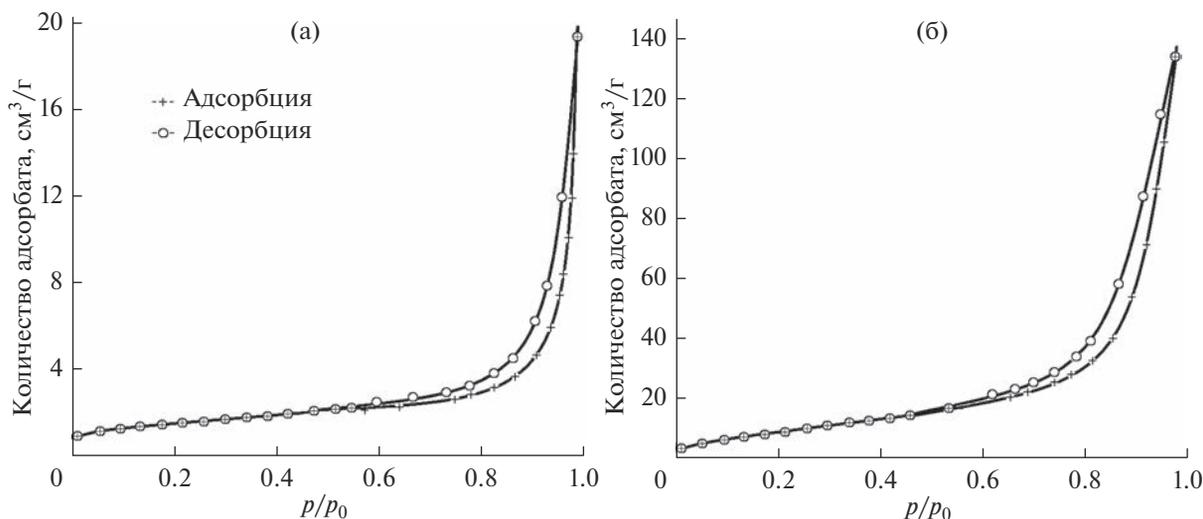


Рис. 8. Кривые адсорбции–десорбции азота смеси порошков W + Cr с удельной поверхностью 9 (а), 49 м²/г (б); пре-курсоры: а – смесь 60% WO₃ + 40% Cr₂O₃, б – Cr₂WO₆.

Согласно расчетам, выполненным по формуле Шерера, для порошков, полученных восстановлением сложных оксидов, средний размер кристаллитов W и Cr составлял 14–20 нм, в то время как при восстановлении смесей WO₃ с Cr₂O₃ – 60–90 нм. Как следует из представленных на рис. 7 СЭМ-изображений порошков, они представляют собой конгломераты различных размеров и форм. При этом первичные частицы, составляющие конгломераты, имеют схожий внешний облик и размеры около 200 нм.

Кривые адсорбции смеси порошков, полученных при восстановлении исследованных соединений, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Количество вещества, адсорбируемого порошками W + Cr, полученными при одинаковых условиях, в 6–7 раз больше в случае восстановления сложных оксидов по сравнению с порошками, полученными восстановлением смесей WO₃ + Cr₂O₃ (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности восстановления смеси 35% CaWO₄ + 65% CaCrO₄, Cr₂WO₆ и смесей оксидов WO₃ + Cr₂O₃ парами магния в интервале температур 700–850°C при остаточном давлении аргона в реакторе 5–20 кПа. Исследованы характеристики полученных смесей порошков W + Cr.

При восстановлении смеси 35% CaWO₄ + 65% CaCrO₄ и Cr₂WO₆ получены смеси высокодисперсных порошков W + Cr с удельной поверхностью 34–49 м²/г и средним размером кристаллитов 14–20 нм. Форма кривых адсорбции порошков соответствует IV типу по IUPAC, что подтверждает

их мезопористую структуру. Смесей порошков могут быть использованы в качестве прокуроров для получения самопассивирующихся сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Webb W.W., Norton J.T., Wagner C. Oxidation of Tungsten // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. № 2. P. 107–111. <https://doi.org/10.1149/1.2430238>
2. Telu S., Patra A., Sankaranarayana M., Mitra R., Pabi S.K. Microstructure and Cyclic Oxidation Behavior of W–Cr Alloys Prepared by Sintering of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 36. № 1. P. 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.015>
3. Naidu S.V.N., Sriramamurthy A.M., Rao P.R. The Cr–W (Chromium–Tungsten) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. № 3. P. 289–292. <https://doi.org/10.1007/BF02868555>
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
5. Бодрова Л.Е., Мельчаков С.Ю., Гойда Э.Ю. и др. Дисперсные структуры распада твердых растворов (Cr,W) в сплавах Cr–W–Cu // Металлы. 2022. № 1. С. 21–32.
6. Park M., Alexander K.C., Schuh C.A. Diffusion of Tungsten in Chromium: Experiments and Atomistic Modeling // J. Alloys Compd. 2014. V. 611. № 1–2. P. 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.085>
7. Dzykovich I.Ya., Panichkina V.V., Skorokhod V.V., Shaiderman L.I. Effect of Palladium on Diffusion Processes in the System Tungsten–Chromium // Soviet Powder Metall. Met. Ceram. 1976. V. 15. № 2. P. 151–153. <https://doi.org/10.1007/bf00793571>
8. Kafri A., Makonovitsky A., Shneck R. Z. On the Mechanism of Oxidation Resistance of W–Cr–Pd Alloys //

- Defect Diffusion Forum. 2018. V. 383. P. 133–141. doi: 10.4028/www.scientific.net/ddf.383.133
9. Litnovsky A., Klein F., Tan X. et al. Advanced Self-Passivating Alloys for an Application under Extreme Conditions // *Metals*. 2021. V. 11. № 8. P. 1255–1273. <https://doi.org/10.3390/met11081255>
 10. Lopez-Ruiz P., Koch F., Ordas N. et al. Manufacturing of Self-Passivating W–Cr–Si Alloys by Mechanical Alloying and HIP // *Fusion Eng. Des.* 2011. V. 86. № 9–11. P. 1719–1723. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.03.107>
 11. García-Rosales C., López-Ruiz P., Alvarez-Martín S. Oxidation Behaviour of Bulk W–Cr–Ti Alloys Prepared by Mechanical Alloying and HIPing // *Fusion Eng. Des.* 2014. V. 89. № 7–8. P. 1611–1616. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.04.057>
 12. Sal E., García-Rosales C., Iturriza I. et al. High Temperature Microstructural Stability of Self-Passivating W–Cr–Y Alloys for Blanket First Wall Application // *Fusion Eng. Des.* 2019. V. 146. № P. 1596–1599. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.02.136>
 13. Calvo A., García-Rosales C., Koch F. et al. Manufacturing and Testing of Self-Passivating Tungsten Alloys of Different Composition // *Nucl. Mater. Energy*. 2016. V. 9. P. 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.06.002>
 14. Staab T.E., Krause-Rehberg R., Vetter B. et al. The Influence of Microstructure on the Sintering Process in Crystalline Metal Powders Investigated by Positron Lifetime Spectroscopy: II. Tungsten Powders with Different Powder-Particle Sizes // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. V. 11. P. 1787–1806. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/010>
 15. Hou Q.-Q., Huang K., Luo L.-M. et al. Microstructure and Its High Temperature Oxidation Behavior of W–Cr Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering // *Materialia*. 2019. V. 6. P. 100332(1/7). <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100332>
 16. Орлов В.М., Колосов В.Н. Магнетермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // Докл. РАН. 2016. Т. 468. № 3. С. 288–292. <https://doi.org/10.7868/S0869565216150147>
 17. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. Магнетермическое получение порошков хрома // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 137–143. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2101>
 18. Gaultois M.W., Kemei M.C., Harada J.K., Seshadri R. Rapid Preparation and Magnetodielectric Properties of Trirutile Cr₂WO₆ // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 014105. <https://doi.org/10.1063/1.4905486>
 19. Fang Y., Wang L.Y., Song Y.Q. et al. Manipulation of Magnetic Field on Dielectric Constant and Electric Field Polarization in Cr₂WO₆ // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. № 13. P. 014105. <https://doi.org/10.1063/1.4870518>
 20. Tian C., Zhou M., Hua Z. et al. Investigation on Acetone Sensing Properties and Mechanism of p-Type Cr₂WO₆ Nanoparticles // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 13. P. 3899–3909. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02935-5>
 21. Zhou W., Huang J., Li J. et al. Cr₂WO₆ Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Assisted Method with Selective Adsorption Properties for Methylene Blue in Water // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. V. 34. P. 170–174. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.010>
 22. Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н. Синтез оксидных соединений вольфрама с хромом методом спекания. Сб. Матер. VI Междунар. конф. “Химия и химическая технология” (Ереван, 20–27 сентября 2019 г.). Ереван: ИОНХ НАН РА, 2019. С. 120–122.
 23. Cullity B.D., Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed. Prentice-Hall, 2001.
 24. Колосов В.Н., Орлов В.М. Электронно-опосредованные реакции при металлотермическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // Докл. РАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 447–450. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844447-450>

УДК 546.881.5:546.62:544.015.4

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ V_2O_5 –AlN

© 2023 г. В. А. Ларионов¹ *, Р. И. Гуляева¹, Е. А. Нифонтова¹

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: larionov.imet@ya.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 21.11.2022 г.

Методами химического, рентгенофазового анализов, а также совмещенного термического и масс-спектрометрического анализов изучены взаимодействия в системе V_2O_5 –AlN. Установлено, что нагрев смесей с молярным отношением AlN : $V_2O_5 \geq 2.33$ выше 1100°C приводит к образованию в конденсированных продуктах нитридов ванадия: V_2N , $VN_{0.81}$ и VN. Образования твердых растворов алюминия в ванадии либо алюминидов ванадия при нагревании смесей во всем исследуемом интервале температур не выявлено. При химическом взаимодействии V_2O_5 с AlN соблюдается принцип последовательности превращений А.А. Байкова: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO \rightarrow V$.

Ключевые слова: оксиды ванадия, нитриды ванадия, нитрид алюминия, фазообразование, рентгенофазовый анализ, термический анализ

DOI: 10.31857/S0002337X23010141, **EDN:** OTLEGU

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид алюминия обладает рядом интересных физических свойств. Высокое электросопротивление, коррозионная стойкость к воздействиям воздуха и расплавов металлов при повышенных температурах, стойкость к термоудару делают AlN незаменимым при изготовлении тиглей для разлива некоторых металлов, при изготовлении алюминиевых электролизеров и других видов продукции [1, 2]. Благодаря высокой теплопроводности, высокому объемному сопротивлению и умеренным диэлектрическим свойствам нитрид алюминия находит широкое применение в области электроники (например, для изготовления керамических алюминитридных диэлектрических теплоотводящих подложек и коммутационных плат для ракетно-космической техники) и в строительной сфере [3–5]. Тем не менее, для изделий из AlN характерны те же проблемы, что и для всех материалов с ковалентным типом связи (твердость, хрупкость, дефектность структуры). Их решают путем добавки небольших количеств оксидов редких, редкоземельных и/или щелочноземельных металлов, способствующих лучшему спеканию, повышению плотности, теплопроводности, устранению грубых структурных дефектов в изделиях [6–10].

В качестве реагента-носителя азота нитрид алюминия используют при выплавке азотсодержащих ванадий-алюминиевых лигатур, предназначенных для легирования титана. AlN в шихту

плавки вводят либо в виде самостоятельного реагента [11], либо в составе прекурсора, получаемого азотированием порошков промышленных сплавов V(85–45)–Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [12, 13]. Известно [11, 14, 15], что лигатуры V–Al–N–(C) получают внепечным алюминотермическим способом. Реакции восстановления ванадия из его оксидов алюминием являются экзотермическими с выделением количества тепла, достаточного для самопроизвольного протекания процессов восстановления [16]. В работе [17] установлено, что независимо от того, в каком виде азот вводится в шихту для выплавки вышеупомянутых лигатур – $NaNO_3$, VN, V_2N , AlN либо в виде смесей нитридов алюминия и ванадия – непосредственно в самих лигатурах азот всегда присутствует только в виде AlN.

Цель данной работы – изучение фазообразований, происходящих при взаимодействии V_2O_5 с AlN, для совершенствования технологий производства азотированных ванадий-алюминиевых лигатур и для разработки составов и способов получения оксидно-нитридной керамики.

Ранее [18] методами термодинамического моделирования, а также химического и рентгенофазового анализов были изучены взаимодействия, происходящие при нагревании брикетированных смесей V_2O_5 с AlN. Однако полученные в работе

[18] данные потребовали уточнения и экспериментального дополнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального изучения взаимодействия в системе V_2O_5 —AlN были приготовлены брикетированные смеси по обычной керамической технологии. Давление прессования — 10 МПа. В качестве исходных компонентов использовали пентаоксид ванадия квалификации “ч.д.а.” производства фирмы Glencore Operations SA PTY Ltd (Южная Африка) и порошок нитрида алюминия марки СВС ТЧ-1 производства ИСМАН РАН (Россия, г. Черноголовка) по ТУ 88-1-200-92 крупностью минус 0.045 мкм с удельной поверхностью 0.5 м²/г. Согласно ТУ, в нитриде алюминия содержалось (мас. %): 32.5 N, 0.5 O, 0.11 Fe, 0.02 C, остальное Al.

Процессы, происходящие при взаимодействии V_2O_5 с AlN, изучали двумя методами.

1. Химическим и рентгенофазовым анализами (РФА) продуктов нагревания брикетированных смесей $V_2O_5 + AlN$. Отношение $AlN/V_2O_5 = 0.67$ –9.0 (моли). Смеси исходных компонентов готовили по обычной керамической технологии. Давление прессования 10.0 МПа. Нагрев брикетов вели в токе гелия в печи СШВЛ-0.62/16-И2 с вольфрамовым нагревателем до температур $\leq 1600^\circ C$ с последующей изотермической выдержкой при заданной температуре 0.5–1.0 ч. Скорость нагрева — 7.0–10.0 $^\circ C$ /мин.

2. Дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), термогравиметрическим и масс-спектрометрическим анализами смеси $V_2O_5 + AlN$ на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 C Jupiter. Относительная погрешность определения температуры составила $\pm 3^\circ C$, а энтальпии — $\pm 10\%$. Определение состава газов, выделяющихся при нагреве смеси, выполнено на сопряженном с термоанализатором квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 C Aeolos в режиме заданных массовых чисел. Нагрев образцов до 1300 $^\circ C$ и охлаждение до 500 $^\circ C$ осуществлено с постоянной скоростью (20 $^\circ C$ /мин) в токе аргона (30 мл/мин) в тиглях для ДСК из Al_2O_3 с крышечками, имеющими отверстия. Масса измельченных и спрессованных материалов составляла ≈ 30.0 мг. Отношение AlN/V_2O_5 задавали равным 1.67 (моли).

О характере фазообразования судили по результатам РФА продуктов взаимодействия, выполненного на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение CuK_α отфильтрованное, монохроматизированное), оборудованном высокотемпературной приставкой УВД-2000. Высокотемпературную съемку порошкообразного образца с

мольным отношением $AlN/V_2O_5 = 7.44$ вели в токе гелия при нагреве от комнатной температуры до 1230 $^\circ C$ и последующем охлаждении. При расшифровке дифрактограмм пользовались базой данных ICDD PDF2.

Содержание элементов в исходных образцах и конечных продуктах определено методами атомно-абсорбционной (спектрометр SOLAAR M6) и оптической эмиссионной (спектрометр Spectro-Flame Modula S) спектроскопии.

Расчет энергий Гиббса химических реакций выполнен с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 [19]. Отсутствующие в базе данных программы значения термодинамических характеристик (энтальпию образования ΔH_f^0 , энтропию ΔS и коэффициенты A , B и C эмпирического уравнения теплоемкости c_p) алюминидов ванадия (V_5Al_8 , VAI_3 , V_3Al_2) заимствованы из работы [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение взаимодействия V_2O_5 и AlN методом спекания брикетированных смесей. Результаты экспериментального изучения фазообразования при нагреве брикетированных смесей $xV_2O_5 + yAlN$ представлены в табл. 1 и на рис. 1–3. Согласно данным табл. 1, в области температур 1200–1600 $^\circ C$ взаимодействие между V_2O_5 и AlN приводит к образованию нитридов ванадия V_2N , $VN_{0.81}$ и VN . Конденсированная фаза также представлена оксидами ванадия и алюминия.

Соотношение реагентов в смеси и температура экспериментов закономерно отражаются на фазовом составе продуктов взаимодействия V_2O_5 и нитрида алюминия. Из табл. 1 и рис. 1–3 видно, что при увеличении AlN/V_2O_5 от 0.67 до 9.0 (моли) степень окисления ванадия изменяется от VO_2 до V_2O_3 .

В продуктах взаимодействия смесей с $AlN/V_2O_5 \geq 2.33$ после нагрева до температур выше 1100 $^\circ C$ обнаружена фаза ванадата алюминия AlV_2O_4 [21], причем ее количество прямо пропорционально количеству AlN в исходных смесях. Образование шпинели такого состава подтверждается в работах [22, 23], в которых ее специально синтезировали путем спекания смесей $V_2O_3 + V_2O_5 + Al$ в кварцевых ампулах в вакууме при $t = 1100^\circ C$. Ванадат алюминия можно представить в виде смеси $Al_2O_3 + V_2O_3 + 2VO$. Следовательно, в согласии с данными [24] соблюдается принцип последовательности превращений А.А. Байкова: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO$. Дальнейшее увеличение температуры выше 1100 $^\circ C$, согласно результатам РФА, приводит к восстанов-

Таблица 1. Фазовый состав продуктов взаимодействия V₂O₅ с AlN

Молярное отношение AlN/V ₂ O ₅ в шихте	Фазовый состав после нагрева и изотермической выдержки при			
	1000°C	1100°C	1200°C	1600°C
9.00	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ (мало)	AlN, VN, Al ₂ O ₃	AlN, VN _{0.81} , V ₂ N, Al ₂ O ₃
7.44	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, AlV ₂ O ₄ , V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	AlN, VN _{0.81} , Al ₂ O ₃	AlN, Al ₂ O ₃ , VN*
5.66	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, AlV ₂ O ₄ , V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	VN, AlN, Al ₂ O ₃ , V ₂ N (мало)	VN _{0.81} , V ₂ N, Al ₂ O ₃ , AlN
4.00	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, V ₂ O ₃ , AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃	VN, Al ₂ O ₃ , AlN, V ₂ N, AlV ₂ O ₄ (мало), V ₂ O ₃ (мало)	V ₂ N, VN _{0.81} , Al ₂ O ₃ , AlN
3.33	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, V ₂ O ₃ , AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃	VN _{0.81} , Al ₂ O ₃ , V ₂ N (мало), AlV ₂ O ₄ (мало)	VN, Al ₂ O ₃ *
2.33	V ₂ O ₃ , AlN, Al ₂ O ₃ , VO ₂ (мало)	V ₂ O ₃ , AlN, AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃	AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , V ₂ N, V ₂ O ₃	AlV ₂ O ₄ , V ₂ N, Al ₂ O ₃ , VN _{0.81}
1.22	Al ₂ O ₃ , V ₄ O ₇ , V ₃ O ₅ , VO ₂ , AlN	V ₃ O ₅ , Al ₂ O ₃ , VO ₂ , AlN	V ₂ O ₃ , V ₃ O ₅ , Al ₂ O ₃ , VO ₂ , AlN	V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , AlN
0.67	VO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)	VO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)	VO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)	V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)

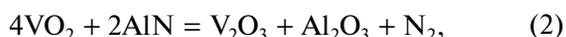
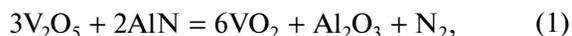
* При *t* = 1500°C.

Таблица 2. Изменение содержания азота в продуктах взаимодействия V₂O₅ с AlN

Молярное отношение AlN/V ₂ O ₅	Убыль массы Δ <i>m</i> (%) и содержание азота C _N (мас. %) после выдержки при					
	1000°C		1200°C		1500°C	
	Δ <i>m</i>	C _N	Δ <i>m</i>	C _N	Δ <i>m</i>	C _N
7.44	3.4	14.2	5.4	12.6	6.0	9.5
3.33	4.4	7.8	9.5	7.4	9.7	5.3

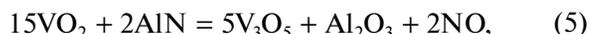
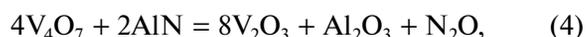
лению ванадия из ванадата алюминия и образованию нитридов ванадия.

Результаты химического анализа на содержание азота в конденсированных продуктах взаимодействия V₂O₅ с AlN и контроля убыли массы смесей при нагревании (табл. 2) показывают, что наряду с реакциями



для которых (Дж) Δ*G*₍₁₎ = –640 826 – 206.96*T*(298–998 К), Δ*G*₍₁₎ = –378 451 – 259.38*T*(1798–2773 К); Δ*G*₍₂₎ = –446 303 – 96.38*T*(298–1798 К), Δ*G*₍₂₎ = –832 651 + 118.25*T*(1898–2198 К), Δ*G*₍₂₎ = –348 916 – 97.11*T*(2298–2773 К), при высоких температурах протекает взаимодействие низших оксидов

ванадия с AlN, сопровождающееся образованием и выделением в газовую фазу оксидов азота, например, по реакциям



для которых (Дж) Δ*G*₍₄₎ = –135 250 – 177.23*T*(298–2198 К), Δ*G*₍₄₎ = 1036 093 – 698.40*T*(2298–2773 К); Δ*G*₍₅₎ = 258 112 – 499.31*T*(298–2773 К).

Следовательно, шпинель AlV₂O₄ может образовываться в результате протекания реакций с участием NO и N₂O, например:



Следует отметить, что ранее [18] фаза с дифракционными максимумами *d*/*n*, равными (Å):

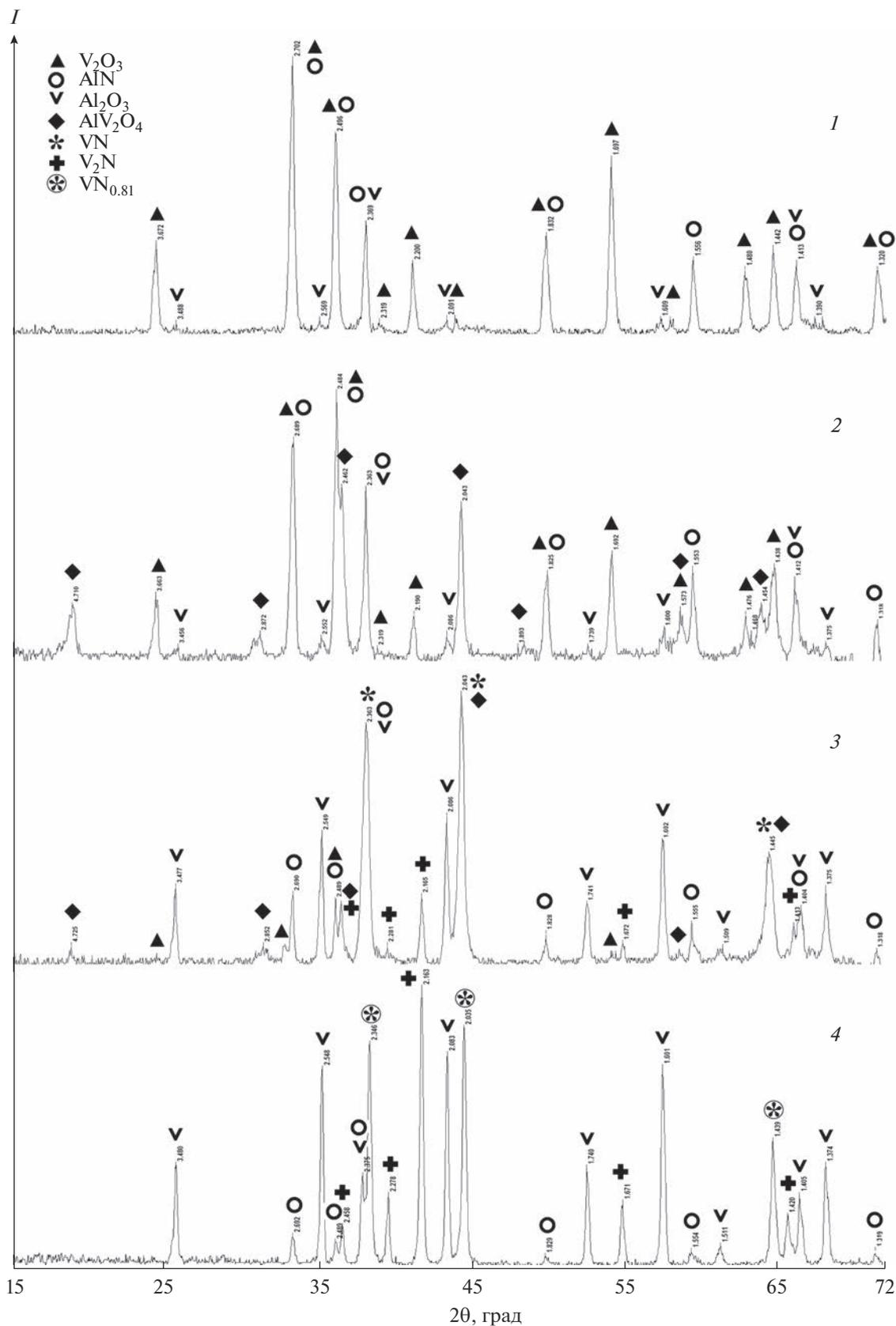


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов взаимодействия V_2O_5 с AlN после нагрева и изотермической выдержки образцов с соотношением $AlN/V_2O_5 = 4.00$ при 1000 (1), 1100 (2), 1200 (3), 1600°C (4).

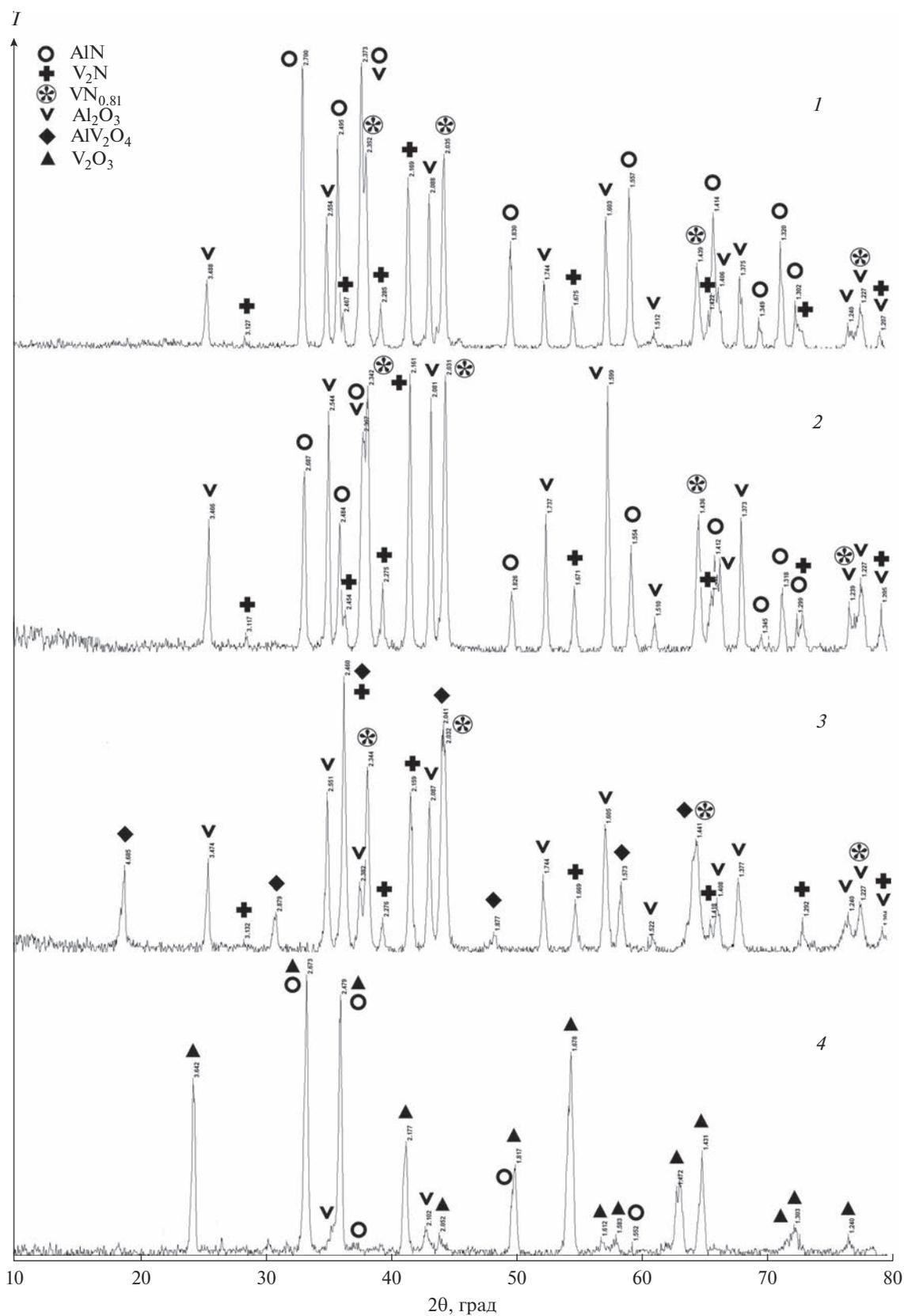


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов взаимодействия V_2O_5 с AlN после нагрева и изотермической выдержки при $t = 1600^\circ C$ образцов с соотношением AlN/ V_2O_5 , равным 9.00 (1), 5.66 (2), 2.33 (3), 0.67 (4).

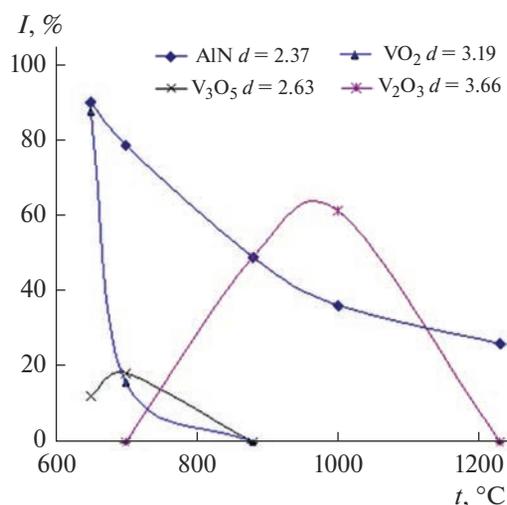


Рис. 3. Изменение интенсивности рефлексов фаз, формирующихся в результате взаимодействия V_2O_5 и AlN при нагреве в гелии в высокотемпературной рентгеновской приставке ($AlN/V_2O_5 = 7.44$).

2.031–2.049, 2.345–2.366, 1.436–1.449, 1.225–1.235, определялась нами как оксид ванадия VO [25]. Исследуя в дальнейшем фазообразование в тройной системе V_2O_5 –Al–AlN, мы пришли к выводу, что в данном случае фазами с такими линиями являются $VN_{0.81}$ ($d/n = 2.029, 2.342, 1.434, 1.223, \text{Å}$) [26] или VN ($d/n = 2.045, 2.361, 1.446, 1.233, \text{Å}$) [27]. Возможность их образования согласуется с диаграммой состояния V–N [28].

Таким образом, методом РФА установлено, что взаимодействие пентаоксида ванадия с нитридом алюминия при $t > 1100^\circ\text{C}$ приводит к образованию в продуктах взаимодействия нитридов V_2N , $VN_{0.81}$ и VN. Формирования твердых растворов алюминия в ванадии либо алюминидов ванадия не происходит.

Изучение взаимодействия V_2O_5 и AlN методами термического и масс-спектрометрического анализ. Термический анализ исходных компонентов показал, что AlN при нагреве со скоростью $20.0^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1300°C в потоке аргона практически не претерпевает превращений (рис. 4). Незначительное повышение массы с 900°C , достигающее 1.28% (от исходной массы), обусловлено, вероятно, окислением примесей (Al, Fe и пр.) следовыми содержаниями кислорода в аргоне. На ДСК-кривой пентаоксида ванадия выявлен эндотермический эффект с началом и максимумом при 664 и 675°C , вызванный его плавлением (рис. 5). Оценка теплоты плавления V_2O_5 (65.19 кДж/моль, что близко табличным значениям [29]) подтвердила хорошее качество используемого реактива. Убыль массы образца V_2O_5 при нагреве до температуры 1200°C составила 2.34%.

Результат определения термических эффектов и изменения массы образца при взаимодействии пентаоксида ванадия с нитридом алюминия представлен на рис. 6, а дифрактограмма продуктов взаимодействия смеси после нагрева – на рис. 7. Судя по рис. 6, взаимодействие V_2O_5 с нитридом алюминия начинается при температуре, близкой к температуре плавления V_2O_5 , и сопровождается ступенчатой убылью массы, достигающей 4.92% при 1300°C . На кривой ДСК при этом выявлены экзотермические эффекты: первый, совмещенный, с началом при 655°C и двумя максимумами при 657 и 713°C , второй – с началом при 857°C и максимумом при 998°C . Дальнейший нагрев сопровождается появлением слабого растянутого экзотермического эффекта, указывающего на незавершенность процесса взаимодействия. Масс-спектрометрический анализ образующихся газов выявил (рис. 6) периодическое, синхронное по температуре с максимумами на линии ДСК выделение азота (максимумы при $656, 710, 998$ и 1250°C), а также выделение N_2O – активное в интервале 500 – 700°C и постоянное при дальнейшем нагреве до 1300°C . Значительное количество ионов с массовым числом 30 а.е.м., характерным для масс-спектров оксидов азота (N_2O, NO_2, NO и др.), наблюдается при нагреве смеси V_2O_5 и AlN в области температур 250 – 850°C .

Согласно результатам РФА, основными продуктами взаимодействия смеси с отношением исходных компонентов $AlN/V_2O_5 = 1.67$ (моли) после непрерывного нагрева до 1300°C являются $V_2O_3, AlV_2O_4, Al_2O_3$ и непрореагировавший AlN (рис. 7). Эти результаты хорошо согласуются с результатами РФА, полученными при изучении фазообразова-

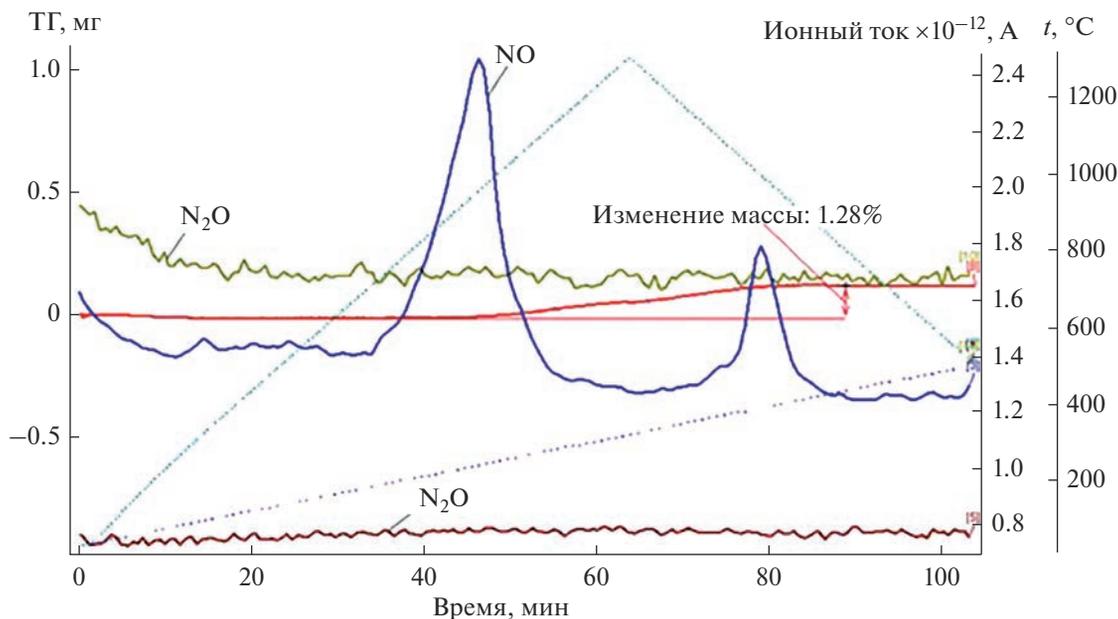


Рис. 4. Масс-спектрометрические и термогравиметрические данные при нагреве AlN.

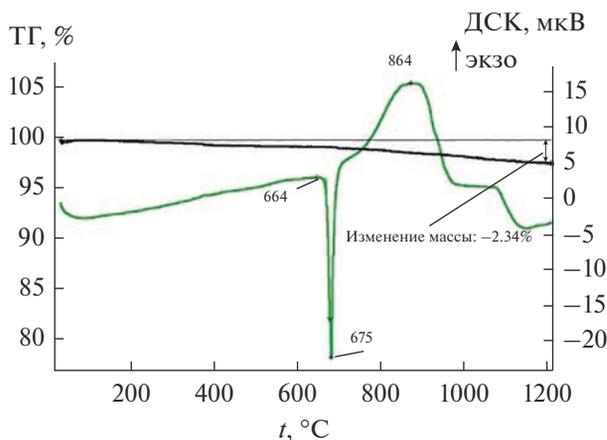


Рис. 5. Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве V_2O_5 .

ния между V_2O_5 и AlN методом спекания брикетированных смесей в вакуумной печи (табл. 1).

Таким образом, можно сделать вывод, что термоэффекты при 713 и 998°C на кривой ДСК (рис. 6) соответствуют образованию низших оксидов ванадия, а слабый растянутый экзотермический эффект при $t > 1040^\circ\text{C}$ – образованию шпинели AlV_2O_4 . Масс-спектрометрический анализ отходящих газов подтверждает сделанное ранее предположение о том, что ванадат алюминия AlV_2O_4 может образовываться в результате протекания реакций с участием NO и N_2O .

Тестирование нитрида алюминия показало, что при его нагревании также происходит выделение NO (рис. 4). Однако температура начала выделения NO несколько ниже, чем термического эффекта, зафиксированного при нагревании смеси $V_2O_5 + AlN$. Это обстоятельство может указывать на то, что вначале идет разрушение оксонитрида $Al_xN_yO_z$, присутствующего, вероятно, в нитриде, и лишь затем получают развитие реакции, протекающие с образованием N_2 , N_2O , NO.

Таким образом, результаты термического и масс-спектрометрического изучения взаимодей-

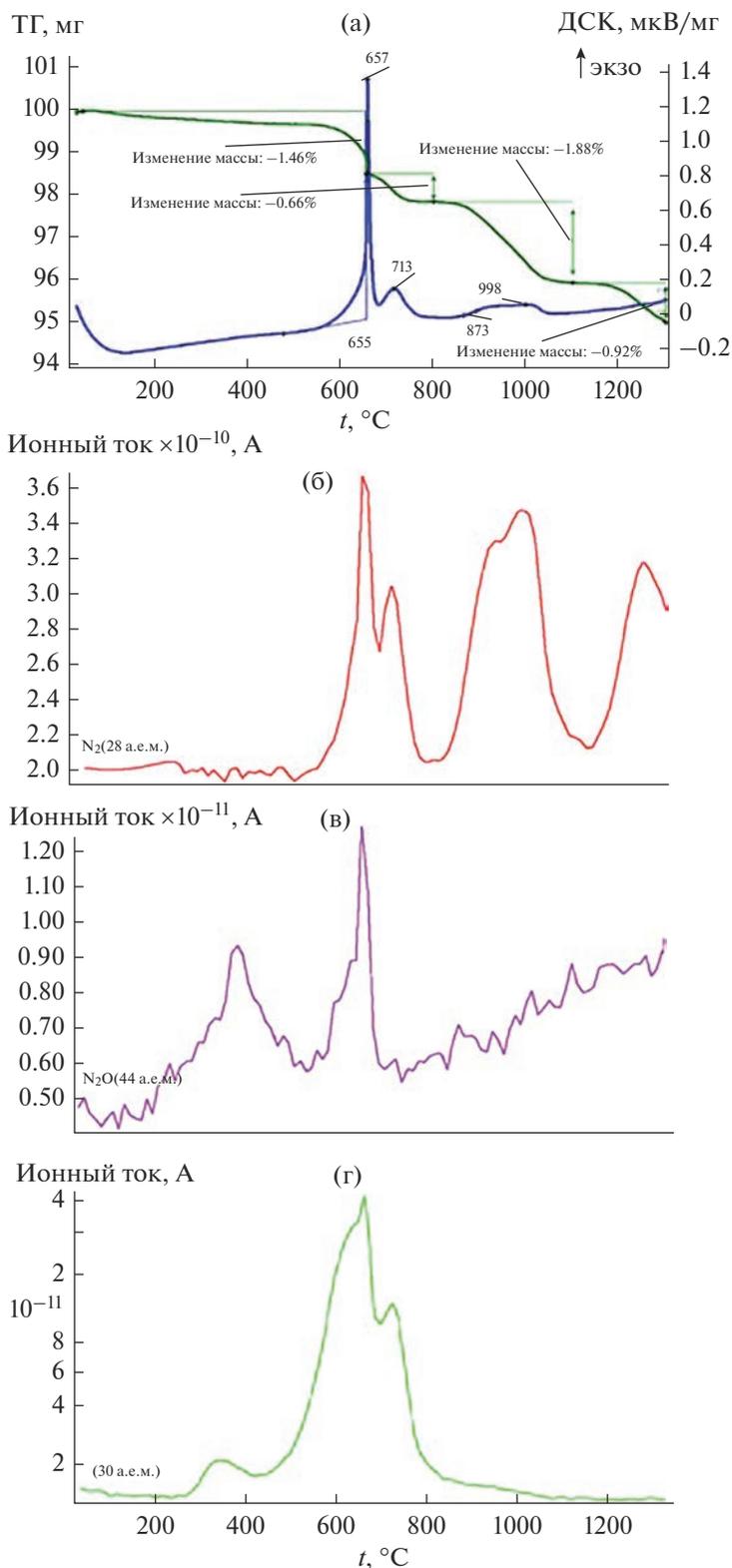


Рис. 6. Результаты термического анализа (а) смеси $V_2O_5 + AlN$ с молярным отношением $AlN/V_2O_5 = 1.67$ и масс-спектрометрические данные отходящих газов (б–г).

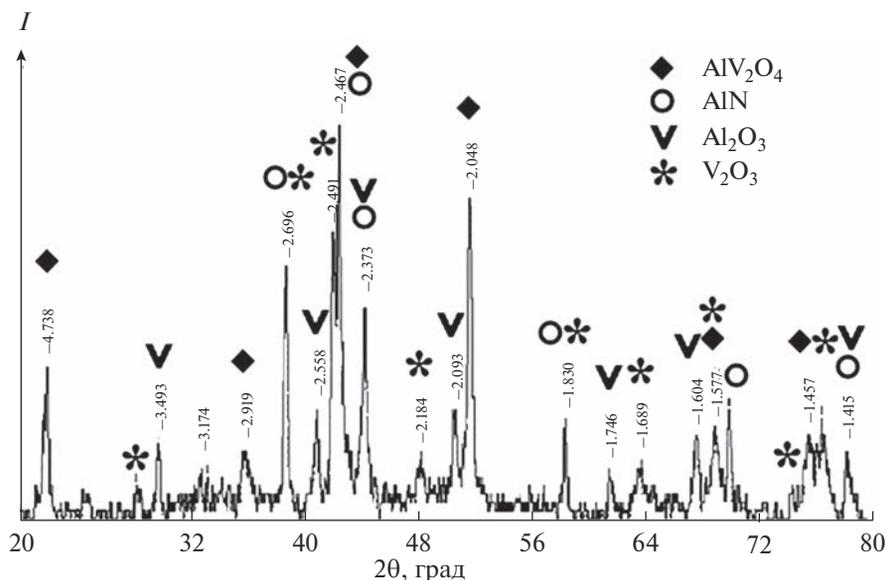


Рис. 7. Дифрактограмма продуктов взаимодействия V₂O₅ с AlN после термического анализа (AlN/V₂O₅ = 1.67).

ствия V₂O₅ с AlN при нагреве до температуры 1300°С указывают на частичное образование и выделение в газовую фазу азота и его оксидов, что подтверждает данные, полученные ранее при изучении взаимодействия V₂O₅ с AlN методом спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА, химического анализа, а также совмещенного термического и масс-спектрометрического анализов изучено взаимодействие в системе V₂O₅–AlN при молярных отношениях AlN/V₂O₅ = 0.67–9.00. Установлено, что нагрев смеси V₂O₅ + AlN с молярным отношением AlN/V₂O₅ ≥ 2.33 выше 1100°С приводит к образованию в конденсированных продуктах взаимодействия нитридов ванадия: V₂N, VN_{0.81} и VN. При нагревании смесей соблюдается принцип последовательности превращений А.А. Байкова: V₂O₅ → VO₂ → V₄O₇ → V₃O₅ → V₂O₃ → VO → V.

При взаимодействии V₂O₅ с AlN на начальной стадии протекает восстановление ванадия из V₂O₅ до V₂O₃ с выделением в газовую фазу азота, N₂O и NO. Последующее взаимодействие V₂O₃ с оксидами азота приводит к образованию шпинели AlV₂O₄. Дальнейшая реакция ванадата алюминия с AlN приводит к образованию нитридов ванадия.

Образование твердых растворов алюминия в ванадии или алюминидов ванадия в конденсированных продуктах взаимодействия V₂O₅ с AlN при различном соотношении исходных компонентов

во всем исследованном интервале температур не установлено.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Косолапова Т.Я.* Тугоплавкие нитриды. Киев: Наук. думка, 1983. 174 с.
2. *Самсонов Г.В.* Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969. 264 с.
3. *Virkar A.V., Jackson T.B., Cutler R.A.* Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 72. № 11. P. 2031–2042. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06027.x>
4. *Никитушкин И.В., Сивков А.А., Иватушенко А.С.* Плазмодинамический синтез ультрадисперсного нитрида алюминия и получение AlN-керамики методом искрового плазменного спекания // *Решетневские чтения.* 2017. № 21-1. С. 156–157.
5. *Савченко Е.М., Чупрунов А.Г., Сидоров В.А., Биларус И.А.* Алюмонитридная керамика в коммутационных платах силовой электроники // *Электрон. техника. Сер. 2: Полупроводниковые приборы.* 2019. № 4 (255). С. 43. <https://doi.org/10.36845/2073-8250-2019-255-4-43-54>
6. *Cannard P., Ekström T., Tilley R.J.D.* The Reaction of AlN with Some Metal Oxides at High Temperatures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1992. V. 9. № 1. P. 53–60. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90077-Q](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90077-Q)

7. *Toy C., Savrun E.* Novel Composites in the Aluminum Nitride-Zirconia and—Hafnia Systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. № 1. P. 23–29. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00104-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00104-0)
8. *Qiao L., Zhou H., Xue H., Wang S.* Effect of Y_2O_3 on Low Temperature Sintering and Thermal Conductivity of AlN Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. № 1. P. 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00079-1)
9. *Fabrichnaya O., Pavlyuchkov D., Neher R., Herrmann M., Seifert H.J.* Liquid Phase Formation in the System Al_2O_3 – Y_2O_3 –AlN: Part II. Thermodynamic Assessment // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. T. 33. № 13–14. P. 2457–2463. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.004>
10. *González J.C., Rodríguez M.Á., Figueroa I.A., Villafuerte-Castrejón M.-E., Diaz G.C.* Development of AlN and TiB_2 Composites with Nb_2O_5 , Y_2O_3 and ZrO_2 as Sintering Aids // *Materials*. 2017. V. 10. № 3. P. 324. <https://doi.org/10.3390/ma10030324>
11. *Рылов А.Н., Райков А.Ю., Мартынов А.В., Чумарев В.М., Ларионов А.В., Сельменских Н.И.* Использование нитрида алюминия при выплавке лигатуры V–Al–N // *Металлы*. 2013. № 4. С. 3–7.
12. *Закоржевский В.В., Боровинская И.П., Дубровский А.Я., Зелянский А.В., Паздников И.П., Чумарев В.М.* Способ получения азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов: Пат. 2422246. РФ БИ № 18.
13. *Закоржевский В.В., Ковалев И.Д., Дубровский А.Я.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащего материала на основе нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов // *Новые огнеупоры*. 2018. № 8. С. 49–52. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-8-49-52>
14. *Чумарев В.М., Ларионов А.В., Сельменских Н.И., Панкратов А.А., Дубровский А.Я., Рылов А.Н., Райков А.Ю.* Структура и фазовый состав лигатуры V–Al–N // *Металлы*. 2012. № 6. С. 9–15.
15. *Taranov D.V., Larionov A.V., Chumarev V.M., Smirnov L.A., Trubachev M.V., Vohmentsev S.A.* Structure and Phase Composition of V–Al–N–C Master Alloy // Theoretical and Practical Conference with International Participation and School for Young Scientists “FERROALLOYS: Development Prospects of Metallurgy and Machine Building Based on Completed Research and Development” (NIOKR-2018). Yekaterinburg, 2018 // *KnE Materials Science*. 2019. P. 118–125. <https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3958>
16. *Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Ланно С.И.* Алюминотермия. М.: Металлургия, 1978. 424 с.
17. *Ларионов А.В.* Физико-химическое обоснование применения нитрида алюминия при выплавке ванадийсодержащих азотированных лигатур для титановых сплавов: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2016. 121 с.
18. *Чумарев В.М., Марьевич В.П., Ларионов А.В., Дубровский А.Я.* Взаимодействие V_2O_5 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с AlN // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. № 3. С. 317–322.
19. *Roine A.* Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reactions and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.
20. *Удоева Л.Ю., Чумарев В.М., Ларионов А.В., Рылов А.М., Трубачев М.В.* Моделирование алюминотермической выплавки сплавов Mo–Ti–Al и Mo–Ti–V–Cr–Al // *Металлы*. 2013. № 2. С. 12–19.
21. База данных ICDD PDF2 № 01-077-2131.
22. *Prytz O., Flage-Larsen E., Gu L.* Charge-Ordered Spinell AlV_2O_4 : High-Energy-Resolution EELS and Computational Studies // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2012. V. 85. № 19. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195112>
23. *Kalavathi S., Amirthapandian S., Chandra S. et al.* Valence State, Hybridization and Electronic Band Structure in the Charge Ordered // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014. V. 26. № 1. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/1/015601>
24. *Елютин В.П., Павлов Ю.А.* Высокотемпературные материалы М.: Металлургия, 1972. 264 с.
25. База данных ICDD PDF2 № 01-071-6420; № 01-077-2173; № 03-065-2896; № 03-065-4054; № 03-065-9475.
26. База данных ICDD PDF2 № 01-071-1139.
27. База данных ICDD PDF2 № 00-025-1252.
28. *Carlson O.N., Smith J.F., Nafziger R.H.* The Vanadium-Nitrogen System: a Review // *Metall. Mater. Trans. A*. 1986. V. 17. № 10. P. 1647–1656. <https://doi.org/10.1007/BF02817263>
29. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 392 с.

УДК 546.821;621.793

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ЦИНКА НА СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO(ZnO)$

© 2023 г. Л. П. Борило¹, Е. С. Лютова¹, В. А. Ткачук¹, *

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: tk_valeria@bk.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

Золь–гель-методом из растворов синтезированы гранулированные материалы системы $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO(ZnO)$ на основе катионита Токем-250. Каркас материала представлен $TiO_2-SiO_2-P_2O_5$, внутренняя часть заполнена $CaO(ZnO)$ (образцы $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO$ и $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$). Карбоксильный катионит Токем-250 обладает высокой избирательностью по отношению к ионам Ca^{2+} и Zn^{2+} , что дает возможность использовать его при разработке биоматериалов, т.к. кальций является одним из строительных компонентов костной ткани, а цинк оказывает прямое стимулирующее влияние на образование костной ткани и обладает антибактериальными свойствами. Для получения гранулированных композиционных материалов на основе катионита Токем-250 были определены полная обменная емкость катионита Токем-250 и его сорбционная емкость по отношению к Ca^{2+} и Zn^{2+} методом трилометрического титрования. Установлены условия термообработки образцов с целью получения однородной структуры материала: отжиг при 150, 250, 350°C в течение 30 мин на каждой температурной ступени, а также при 600°C в течение 6 ч и при 800°C 1 ч. Добавка оксида цинка благоприятно влияет на способность к образованию кальций-фосфатного слоя на поверхности, при этом образцы могут быть использованы для дальнейших исследований.

Ключевые слова: композит, золь–гель-синтез, кальций-фосфатный каркас, гранулированный материал

DOI: 10.31857/S0002337X23010050, **EDN:** ОРЖХК1

ВВЕДЕНИЕ

Использование искусственных материалов для лечения различного рода травм и поврежденных внутренних органов очень актуально [1, 2]. В настоящее время в области имплантологии широко используются кальций-фосфатные материалы в различных состояниях и модификациях [3, 4], т.к. они способны образовывать на поверхности слой гидроксиапатита [5]. Улучшение их функциональных характеристик возможно за счет добавления соединений кремния, титана и других металлов. Добавка кремния изменяет структуру материалов, при этом фосфатные связи частично заменяются на силикатные, что ускоряет срастание искусственного материала и ткани организма. Добавка титана способствует образованию плотной пленки и улучшает ее адгезию и связывание белков на поверхности имплантата. Улучшение биоактивных, а также антибактериальных свойств может быть достигнуто введением ионов цинка [6, 7].

Широкое применение в клинической практике находят композиты, содержащие гранулированные частицы на основе различных полимеров

для заполнения костных дефектов [8, 9]. Полимерные каркасы способствуют формированию новой костной ткани, после чего каркас распадается на простые вещества и выводится из организма [10, 11]. Гранулированные композиты с биологически активными ионами обладают специфическими физико-химическими и функциональными свойствами [12, 13].

Цель данной работы заключается в изучении влияния оксида цинка на физико-химические и функциональные свойства гранулированных материалов системы $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO(ZnO)$ на основе катионита Токем-250.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для приготовления агрегативно-стабильного золя использовали бутиловый спирт (“х.ч.”, АО “Экос-1”), ортофосфорную кислоту (“ос.ч.”, ООО “СГС Хим”), тетраэтоксисилан (“ос.ч.”, АО “Экос-1”), тетрабутоксититан (“ос.ч.”, Acros Organics BVBA). Концентрация растворов 0.1 моль/л, доля в пересчете на оксиды (мас. %): $TiO_2 - 65$, $SiO_2 - 30$, $P_2O_5 - 5$.

Созревание зольей проводили при комнатной температуре в течение 3 сут. Растворы для приготовления материалов хранили при 25°C.

Для получения биоматериалов с гранулированной формой частиц, внешний каркас которых представлен $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, а внутренняя часть заполнена $\text{CaO}(\text{ZnO})$ (образцы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$), были выбраны кальций-содержащие (цинк-содержащие) образцы катионита Токем-250 (слабокислотный пористый катионит на основе акрилдвинилбензола с размером зерна 0.315–1.600 мм, ООО “НПО Токем”) из-за высокой селективности по отношению к Ca^{2+} (Zn^{2+}). Для получения образцов с $\text{CaO}(\text{ZnO})$ во внутренней сфере катиониты Токем-250 погружали в раствор соли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”, ООО “Компонент-Реактив”) или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (“ч.д.а.”, ООО “Компонент-Реактив”) на двое суток и затем выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 1 ч. Кальцийсодержащие (цинк-содержащие) образцы катионита Токем-250 погружали в агрегативно-стабильный золь на 12 ч с последующей экстракцией и сушкой при 60°C в течение 60 мин. После сушки каждый образец подвергали ступенчатой термообработке при 150, 250, 350°C в течение 30 мин на каждой ступени, а затем отжигали при 600°C в течение 6 ч и при 800°C 1 ч.

ИК-спектры порошков получены с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в области 400–4000 cm^{-1} . Термический анализ проводили на анализаторе TGA/DSC/DTA STA 449C (Juriter) при линейном нагреве до 1000°C (скорость нагрева 10°C/мин) в потоке воздуха 100 мл/мин). Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония). Расшифровку полученных рентгенограмм проводили с использованием международного банка данных PDF-2. Структуру и химический состав образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-3000 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа.

Способность образцов образовывать кальций-фосфатный слой на поверхности была исследована в модельном растворе SBF (Simulated Body Fluid) по методике, предложенной Kokubo [14]. Образцы погружались в раствор SBF на 14 сут при постоянной температуре 37°C. Концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} определяли методом трилометрического титрования в присутствии индикатора эриохром черный Т. Коэффициент накопления ионов на поверхности рассчитывали по формуле

$$\frac{\Delta C(\text{Ca}^{2+} \text{ и } \text{Mg}^{2+})}{\tau},$$

где $\Delta C(\text{Ca}^{2+} \text{ и } \text{Mg}^{2+})$ – общее изменение концентрации в течение временного интервала τ (в сут) [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований физико-химических свойств катионита Токем-250 и его избирательности к ионам Ca^{2+} и Zn^{2+} были положены в основу выбора катионита для получения материалов с гранулированной формой частиц. Установлено, что полная обменная емкость катионита Токем-250 к иону Ca^{2+} равна 10.25 ± 0.27 ммоль/г, а сорбционная емкость – 8.60 ± 0.08 ммоль экв/г, что составляет 84% от полной обменной емкости. Полная обменная емкость катионита Токем-250 к иону Zn^{2+} – 10.25 ммоль/г, сорбционная емкость – 7.55 ммоль экв/г, что составляет 73.65% от полной обменной емкости. Определено влагосодержание, которое составляет $54.0 \pm 0.5\%$. Полученные значения полной обменной и сорбционной емкостей, а также влагосодержания свидетельствуют о том, что большая часть функциональных групп катионита участвует в сорбционном процессе.

Методом термического анализа определены температурные режимы и стадии формирования образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ (рис. 1). На первой стадии – до 400°C (рис. 1а) – происходит удаление физически и химически связанной воды, сгорание катионита. Вторая стадия, в интервале температур от 400 до 600°C, характерна для удаления органической матрицы катионита Токем-250, в результате чего его структура разрушается. Для образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ (рис. 1б), $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ (рис. 1в) в интервале температур от 400 до 600°C помимо удаления органической матрицы происходит разложение нитратов цинка и кальция. Для образца $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ в температурном интервале 600–800°C отмечается переход аморфных модификаций в кристаллические.

Данные ИК-спектроскопии (табл. 1) образцов, высушенных при 60°C и отожженных при 600°C, подтверждают результаты термического анализа. Вне зависимости от состава образцов при 60°C фиксируются полосы поглощения в диапазонах 3265.2–3475.4 и 1305.6–1310.1 cm^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям O–H, полосы поглощения в диапазоне 2849.7–3920.7 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям C–H. После отжига при 600°C фиксируются полосы поглощения в диапазонах 1395–1428.6 и 680.9–886.4 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям Ti–O(H)–Ti, $\delta(\text{Si–O–Si})$. Полосы поглощения в диапазоне 700.2–702.3 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям Ti–O октаэдра TiO_6 и фиксируются только для системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, также для этой системы наблюдается полоса поглощения 880.1 cm^{-1} , характер-

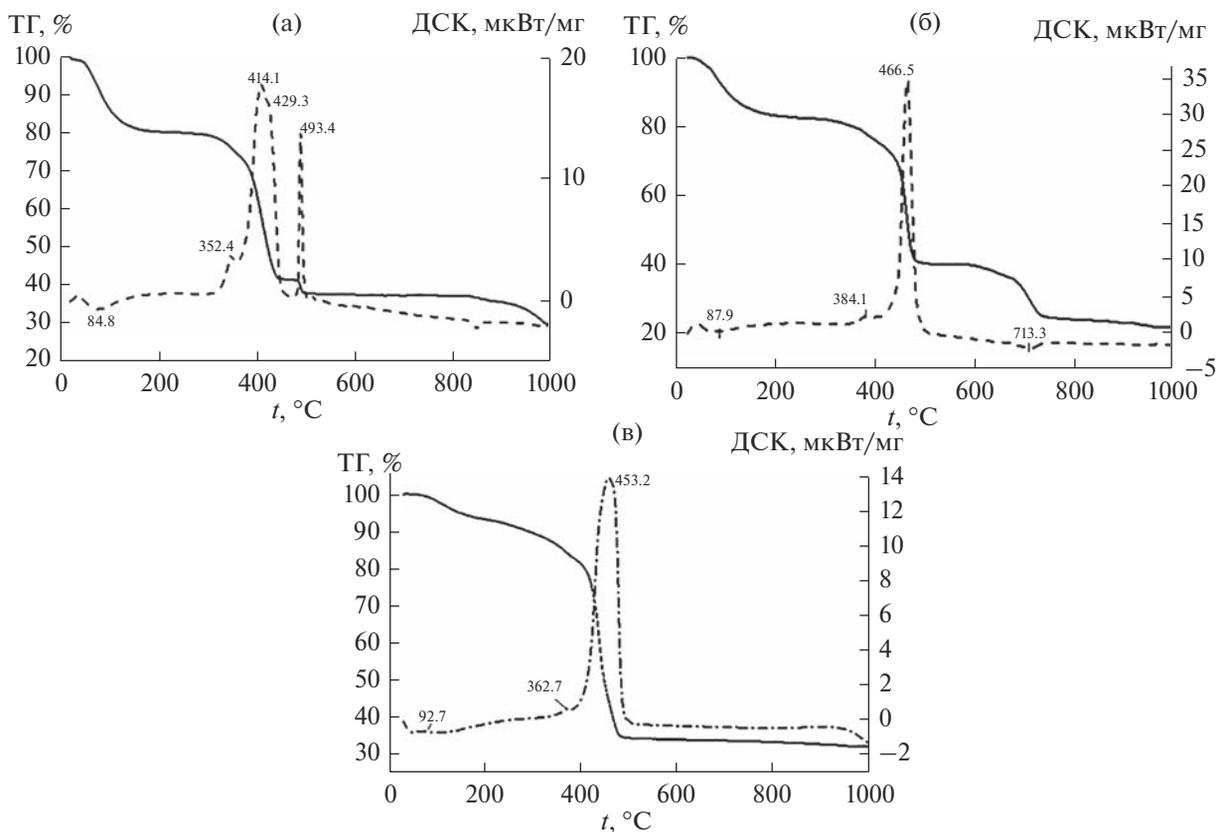


Рис. 1. Данные термического анализа образцов: а – Токем-250, б – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$, в – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$.

ная для деформационных колебаний Zn-O . Для системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ фиксируются полосы поглощения в области $445.5\text{--}472.9\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям Ca-O в $[\text{CaO}_6]$.

По результатам РФА для образца $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ фиксируются фазы ZnO , ZnTiO_3 , SiO_2 ; для образца $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ – фазы $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$, SiO_2 , CaO .

Таблица 1. Результаты ИК-спектроскопии образцов, полученных при 60 и 600 °C

$\nu, \text{см}^{-1}$				Отнесение полос
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Ca}$		$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{Zn}$		
60 °C	600 °C	60 °C	600 °C	
3458.6	—	3265.2	—	Валентные колебания O—H
3376.4	—	3475.4	—	
2918.7	—	2920.7	—	Валентные колебания C—H
2849.7	—	2852.4	—	
1541.0	—	1541.5	—	Полосы бензольного кольца
—	1395	1411.0	1428.6	
1310.1	—	1305.6	—	Валентные колебания Ti—O(H)—Ti
—	—	—	880.1	Деформационные колебания —OH
—	—	—	880.1	Деформационные колебания Zn—O
—	776.4	779.2	776.4	$\delta(\text{Si-O-Si})$
—	680.9	—	—	
—	—	702.3	700.2	Ti—O в TiO_6
445.5	472.9	—	—	Ca—O в $[\text{CaO}_6]$
—	457.8	—	—	

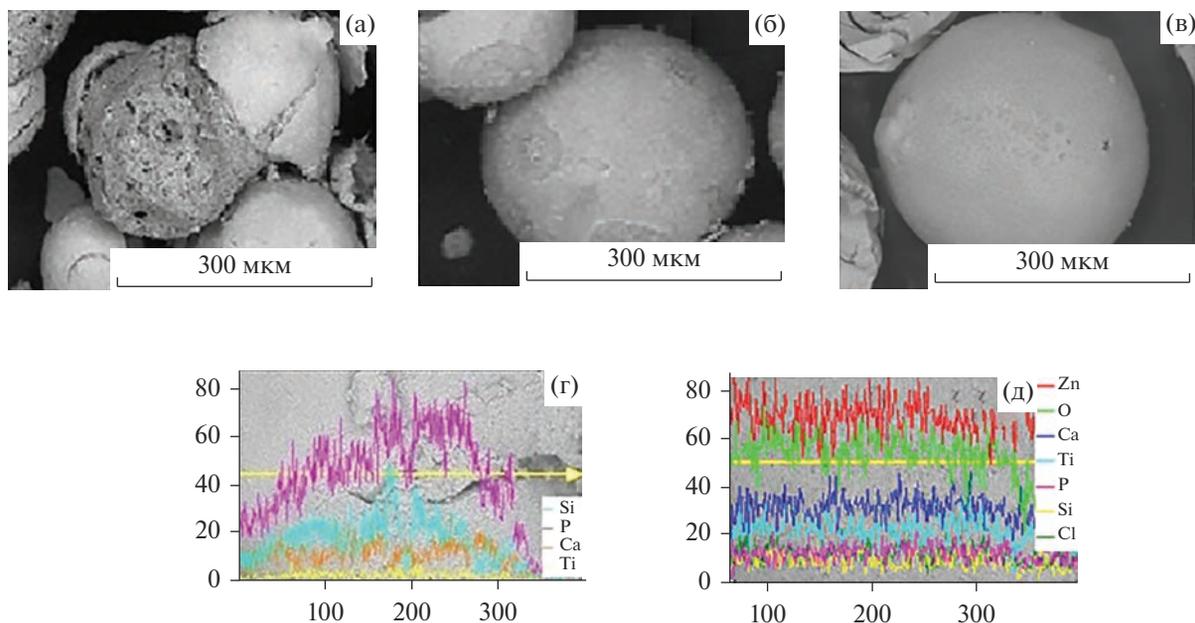


Рис. 2. Микрофотографии образцов (а–в) и распределение элементов (г, д): образец $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$, полученный без ступенчатой термообработки (а); образцы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ (б, г) и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ (в, д) после ступенчатой термообработки.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов после термической обработки. Для образцов, полученных при ступенчатой термообработке, каркас равномерно закреплен на катионите (рис. 2б, 2в), а образец, полученный без ступенчатой обработки (сушка 60°C и отжиг 800°C), имеет трещины и расколы на поверхности (рис. 2а), что не благоприятно для практического применения. Распределение элементов по поверхности образ-

цов после ступенчатой термообработки равномерно (рис. 2 г, 2д).

Для установления влияния оксида цинка на способность полученных материалов образовывать кальций-фосфатный слой на поверхности в модельный раствор SBF (Simulated Body Fluid) погружали 3 образца: 1 – $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ (образец Ca); 2 – $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ (образец Zn); 3 – с соотношением $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO} : \text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1 : 1$ (образец Ca/Zn). На рис. 3 представлены кривые накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности материала после погружения в раствор SBF. Из графика видно, что осаждение ионов идет в три стадии, для каждой стадии был рассчитан коэффициент накопления ионов на поверхности материала (табл. 2). Первые трое суток осаждение идет с большой скоростью (коэффициент накопления в интервале 1.48–1.78), это можно объяснить миграцией щелочных и щелочноземельных элементов за счет образования гидроксильных групп на поверхности образцов [15]. После 4 сут по мере накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и образования аморфного слоя на поверхности образцов скорость осаждения уменьшается (коэффициент накопления в интервале 1.28–1.73). После 9 сут начинается стабилизация осаждения ионов на поверхности образцов (коэффициент накопления в интервале 0.87–1.22). Установлено, что накопление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} идет быстрее в образце $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, что свидетельствует о более вы-

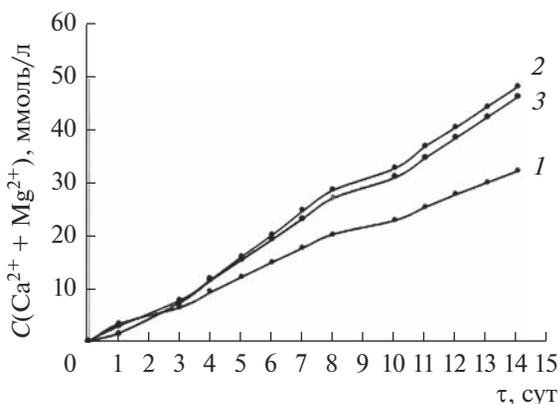


Рис. 3. График накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} во времени на поверхности образцов после погружения в SBF-раствор: 1 – образец $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$, 2 – $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$, 3 – образец с соотношением $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO} : \text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1 : 1$.

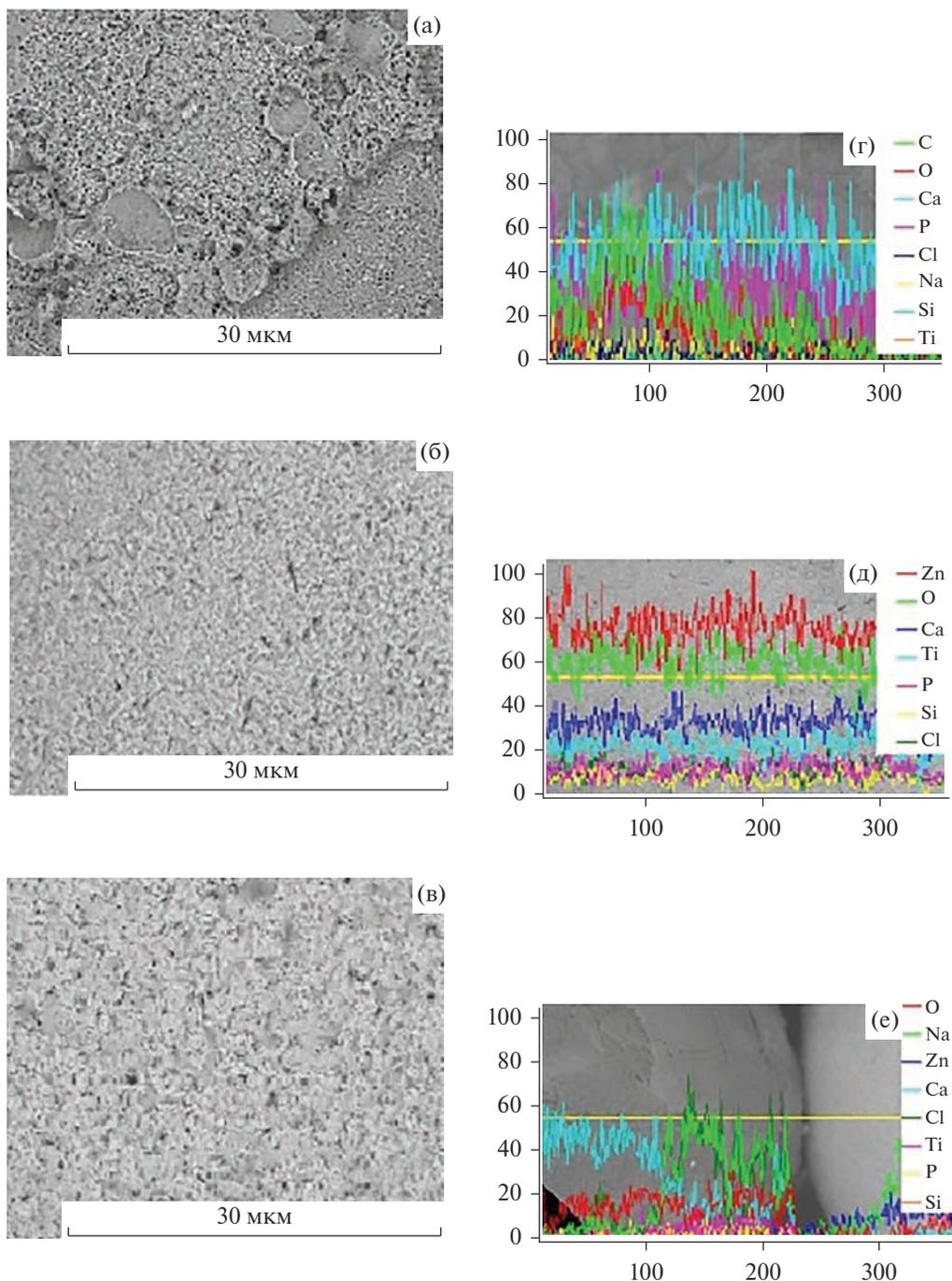


Рис. 4. Микрофотографии (а–в) образцов и распределение элементов (γ–е) после погружения в SBF-раствор на 14 сут: а, γ – образец $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$; б, д – $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$; в, е – образец с соотношением $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{CaO} : \text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO} = 1 : 1$.

Таблица 2. Коэффициент накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в образцах

Образец	<i>k</i>		
	0–3 сут	4–8 сут	9–14 сут
Ca	1.62	1.28	0.87
Zn	1.78	1.73	1.22
Ca/Zn	1.48	1.66	1.21

сокой способности образовывать кальций-фосфатный слой на поверхности в модельном растворе SBF.

На рис. 4 представлены микрофотографии и распределение элементов по поверхности образцов после выдерживания в SBF-растворе. Видно, что образцы покрыты аморфным слоем и осажде-

ние элементов на поверхности происходит равномерно для всех образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель-методом получены материалы состава $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{CaO}(\text{ZnO})$ на основе катионита Токем-250, характеризующиеся регулярной структурой и высокоразвитой поверхностью. Установлено, что для получения однородного материала требуется ступенчатая термообработка (после сушки при 60°C): при $150, 250, 350^\circ\text{C}$, каждая по 30 мин, а также при 600°C 6 ч и 800°C 1 ч. Образцы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ показывают большую способность к образованию кальций-фосфатного слоя на поверхности. Добавка оксида цинка благоприятно влияет на свойства материалов, которые могут быть рекомендованы для дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) в рамках научного проекта НУ 2.2.1.22 МЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim T., See C.W., Li X., Zhu D.* Orthopedic Implants and Devices for Bone Fractures and Defects: Past, Present and Perspective // *Eng. Regen.* 2022. V. 1. P. 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.05.003>
2. *Hart N.H., Nimphius S., Rantalainen T., Ireland A., Sifarakas A., Newton R.U.* Mechanical Basis of Bone Strength: Influence of Bone Material, Bone Structure and Muscle Action // *J. Musculoskeletal Neuronal Interact.* 2017. V. 17. № 3. P. 114–139. PubMed ID: 28860414
3. *Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N.* Study of Biological Properties of Thin-Film Materials on the Basis of the $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ System. // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 683. P. 427–432. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.427>
4. *Kaur M., Singh K.* Review on Titanium and Titanium Based Alloys as Biomaterials for Orthopaedic Applications // *Mater. Sci. Eng.* 2019. P. 844–862. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>
5. *Jeong J., Kim J.H., Shim J.H., Hwang N.S., Heo C.Y.* Bioactive Calcium Phosphate Materials and Application in Bone Regeneration // *J. Biomed. Res.* 2019. V. 23. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1186/s40824-018-0149-3>
6. *Wajda A., Goldmann W.H., Detsch R., Boccaccini A.R., Sitarz M.* Influence of Zinc Ions on Structure, Bioactivity, Biocompatibility and Antibacterial Potential of Melt-Derived and Gel-Derived Glasses from CaO-SiO_2 System // *J. Non.-Cryst. Solids.* 2019. V. 511. № 1. P. 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.040>
7. *Yilmaz E., Soylak M.* Functionalized Nanomaterials for Sample Preparation Methods // *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry.* 2020. P. 375–413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816699-4.00015-3>
8. *Борило Л.П., Козик В.В., Лютова Е.С., Жаркова В.В., Бричков А.С.* Получение и свойства сферических биоматериалов для системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{CaO}$ с использованием золь-гель метода // *Стекло и керамика.* 2019. Т. 76. № 8. С. 44–50.
9. *Ibadat N.F., Ongkudon C.M., Saallah S., Misson M.* Synthesis and Characterization of Polymeric Microspheres Template for a Homogeneous and Porous Monolith // *Polymers.* 2021. V. 13. № 21. P. 3639. <https://doi.org/10.3390/polym13213639>
10. *Yang X.T., Gao Y.B., Zhao Z.Z., Tian Y., Kong X.G., Lei X.D., Zhang F.Z.* Three-Dimensional Spherical Composite of Layered Double Hydroxides/carbon Nanotube for Ethanol Electrocatalysis // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 202. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105964>
11. *Li X., Wang M., Deng Y., Xiao Y., Zhang X.* Fabrication and Properties of Ca-P Bioceramic Spherical Granules With Interconnected Porous Structure // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017. V. 3. N 8. P. 1557–1566. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00232>
12. *Bjornoy S.H., Bassett D.C., Ucar S., Andreassen J.-P., Sikorski P.A.* A Correlative Spatiotemporal Microscale Study of Calcium Phosphate Formation and Transformation within an Alginate Hydrogel Matrix // *Acta Biomater.* 2016. № 44. P. 254–266. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.08.041>
13. *Kolmas J., Groszyk E., Kwiatkowska-Rózycka D.* Substituted Hydroxyapatites with Antibacterial Properties // *Biomed. Res. Int.* 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/178123>
14. *Kokubo T., Kushitani H., Sakka S.* Solutions Able to Reproduce in vivo Surface – Structure Changes in Bioactive Glass – Ceramic // *Biomaterials.* 1990. V. 24. P. 721–734. <https://doi.org/10.1002/jbm.820240607>
15. *Rasskazova L.A., Zhuk I.V., Korotchenko N.M., Brichkov A.S., Chen Y.-W., Paukshtis E.A., Kozik V.V.* Synthesis of Magnesium- and Silicon-modified Hydroxyapatites by Microwave-Assisted Method // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50777-x>

УДК 661.635532.135

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЗВОДНОГО ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. Л. С. Ещенко¹, Е. В. Коробко², О. В. Понятовский¹, *

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии
наук Беларуси, ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: oleg.ponyatovskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Исследованы процесс и продукты термической дегидратации высокодисперсного $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной структурой, полученного кристаллизацией из алюмофосфатного раствора при 95–97°C. Показано влияние изотермического, политермического режимов термообработки на образование модификаций AlPO_4 со структурами, аналогичными α -кварцу, тридимиту. Отмечено, что формирование данных фаз связано с изменением координации алюминия по кислороду при отщеплении сильно поляризованных молекул кристаллизационной воды, входящих в состав $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изучена электрореологическая (ЭР) активность AlPO_4 как дисперсной фазы электрореологических суспензий, массовая доля которой составляла 10–20%. Установлена зависимость величины напряжения сдвига электрореологических дисперсий при напряженности электрического поля 3.5–4.0 кВ/мм от режима получения AlPO_4 . Показано, что более высокий ЭР-эффект на уровне 420–620 Па проявляют суспензии с частицами AlPO_4 , полученного в изотермических условиях, имеющего структуру тридимита. Установлено, что с повышением температуры и продолжительности термообработки AlPO_4 его ЭР-активность возрастает, что может быть обусловлено формированием более дефектной поверхности частиц за счет собственной термической разупорядоченности.

Ключевые слова: безводный ортофосфат алюминия, режим термообработки, фазовый состав, алюмофосфатный наполнитель, электрореологическая активность, электрореологическая суспензия

DOI: 10.31857/S0002337X23010074, EDN: OPMZBT

ВВЕДЕНИЕ

Химически и термически устойчивые соединения представляют несомненный интерес для создания эффективных электрореологических (ЭР) суспензий (ЭРС), которые могут использоваться в качестве рабочих жидкостей в амортизационных системах, демпферах, жидкостных муфтах сцепления, робототехнике, медицине и других областях [1–5]. Значительная роль в ЭРС принадлежит легко поляризуемым микро- и наночастицам дисперсной фазы, обеспечивающей требуемые теплофизические и механические характеристики демпфирующих жидкостей и пленок. В качестве такой фазы (наполнителя) используют природные и синтетические химические соединения различного состава. Одним из первых дисперсных наполнителей для ЭРС явился оксид кремния(IV) — кремнезем, диатомит, аэросил. Известны многочисленные исследования оксидов металлов (Ti, Al, Ce, Cu, Co, Zn, Mg, Fe, Sn, Cr, Zr, La, Ta, Mn, Nb), солей (сульфид молибдена, нитриды бора,

алюминия, карбид бора), углеродных наноматериалов как наполнителей ЭРС. Комбинирование оксидов титана и кремния при создании наполнителей типа ядро/оболочка приводит к получению ЭРС с высокими эксплуатационными характеристиками [6]. Хорошо известными наполнителями для ЭРС являются и алюмосиликатные глины, из которых наиболее перспективными считаются монтмориллонит и галлуазит [7]. Фосфаты поливалентных металлов, как и алюмосиликаты, также проявляют электрореологическую активность. Имеются сведения [8–10] об исследовании ЭРС на основе гидратированных фосфатов металлов, отмечено, что транспорт протонов в объеме вещества обуславливает его протонную проводимость, что и определяет электрореологические свойства. Однако термическая устойчивость таких водосодержащих наполнителей ограничивается температурой не выше 80–90°C. Более перспективной дисперсной фазой для ЭРС являются безводные химические соединения, в

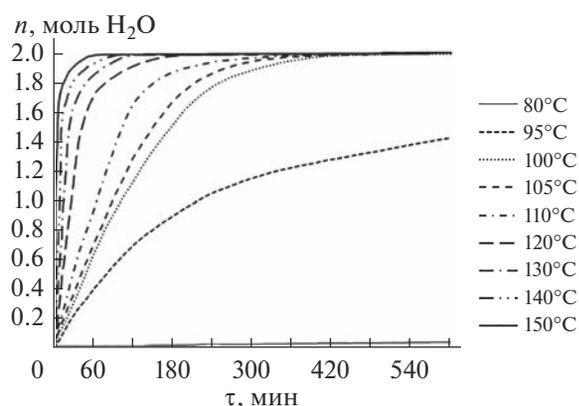


Рис. 1. Кривые изотермического обезвоживания образца $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

т.ч. фосфаты металлов, в частности Al, Fe, В, Ga, In, для которых характерно разнообразие модификаций, как и для SiO_2 . Сведения об их электро-реологической активности практически отсутствуют, хотя многие из них являются распространенными и доступными соединениями.

Целью данной работы являлось исследование влияния условий получения высокодисперсного безводного ортофосфата алюминия на его электро-реологические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение AlPO_4 получали термообработкой высокодисперсного дигидрата ортофосфата алюминия $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со слоистой моноклинной структурой, который синтезировали согласно [11]. В одном случае проводили предварительную дегидратацию $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 150°C в изотермических условиях, затем термообработку AlPO_4 (режим I); в другом — образец $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревали в политермическом режиме со скоростью подъема температуры $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ (режим II). Температуру и продолжительность термообработки образцов варьировали в интервалах $500\text{--}900^\circ\text{C}$ и $4\text{--}120$ мин соответственно.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER AXS (Германия). Дисперсность определяли на лазерном микроанализаторе распределения частиц по размерам ANALYSETTE 22 фирмы FRITSH (Германия). Термогравиметрический анализ выполнен на анализаторе влажности SARTORIUS MA-30 (Германия).

На основе образцов AlPO_4 были приготовлены ЭРС, содержащие $10\text{--}20$ мас. % алюмофосфатного наполнителя (дисперсная фаза), остальное — минеральное масло (дисперсионная среда). Образцы алюмофосфатов предварительно выдерживали в сушильном шкафу при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ в течение

$2\text{--}3$ ч, затем готовили ЭРС путем растирания в агатовой ступке наполнителя и трансформаторного масла (добавляли по каплям) до однородной консистенции.

ЭР-эффект, ЭР-активность наполнителя, ЭР-чувствительность суспензии оценивали по изменению ее вязкости, которую характеризовали величиной напряжения сдвига (τ , Па) дисперсии при заданной скорости сдвиговой деформации ($\dot{\gamma}$, c^{-1}) в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью (E) от 0 до 4.0 кВ/мм. Опыты проводили на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 с соосно-цилиндрической ячейкой, модифицированной для подачи электрического поля (высоковольтный источник тока TREK 610E, универсальный вольтметр GW Instek GDM-78341), при $t = 20^\circ\text{C}$ и фиксированном значении скорости сдвига $\dot{\gamma} = 17.5 \text{ c}^{-1}$. Ток утечки измерялся миллиамперметром M1109 с ценой деления 1 мкА .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрическим анализом показано, что отщепление двух молекул кристаллизационной воды, входящей в состав алюмофосфата, происходит при температурах $100\text{--}150^\circ\text{C}$, что следует из кривых потери массы, представленных на рис. 1. Полное удаление H_2O наблюдается уже при температуре 100°C в течение $5\text{--}6$ ч с образованием безводного фосфата алюминия. При этом повышение температуры на 20°C резко увеличивает скорость процесса дегидратации, что приводит к сокращению его продолжительности в $2\text{--}3$ раза.

Несмотря на отщепление молекул кристаллизационной воды при относительно низких температурах, протекающие при этом физико-химические превращения характеризуются сложностью, обусловленной состоянием двух молекул воды в моноклинной структуре гидрата. Авторами, изучавшими синтез $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ еще в середине прошлого века, отмечено, что как в орторомбической, так и моноклинной структурах $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются различные типы водородных связей, вследствие чего гидратированный ортофосфат алюминия можно рассматривать как аквакомплекс и представить его состав в виде $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$. Известно, что при термической дегидратации вследствие внутримолекулярных процессов, связанных с отщеплением молекул H_2O , происходит разрушение моноклинной структуры гидратированного алюмофосфата с образованием модификаций AlPO_4 , изоструктурных SiO_2 , в частности, кварцу (берлинит) и тридимиту. Авторами [12] отмечается, что формирование структуры кварцеподобной фазы берлинита наблюдается при термообработке $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq x \leq 3$) в интервале $150\text{--}400^\circ\text{C}$.

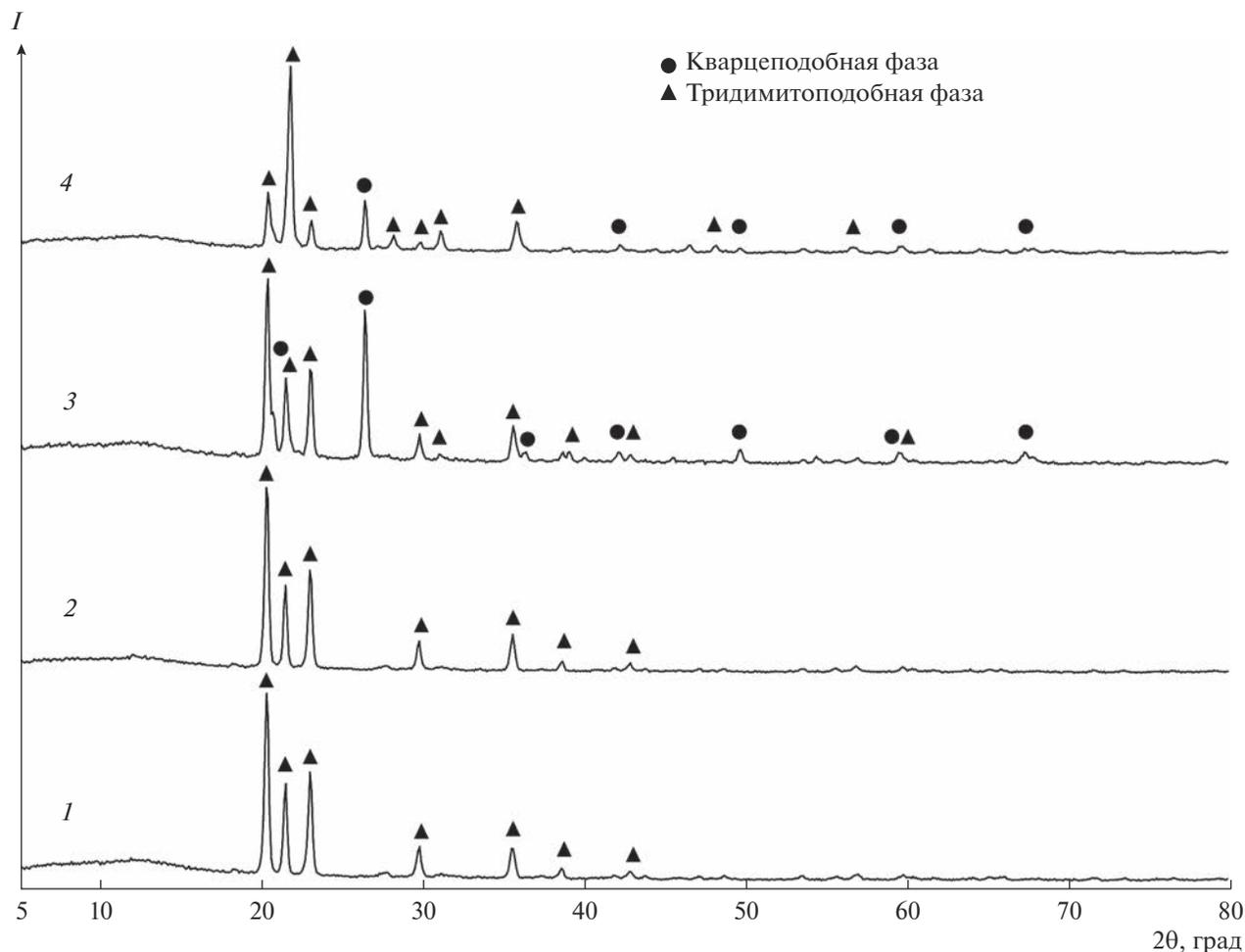


Рис. 2. Рентгенограммы образцов безводного AlPO_4 , полученных при температурах 800 (1, 3); 900°C (2, 4).

На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов безводного алюмофосфата, полученного по режимам I и II: I – в результате термообработки при 800, 900°C предварительно дегидратированного AlPO_4 (образцы 1, 2); II – нагревание $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 800, 900°C (образцы 3, 4). Продолжительность термообработки образцов 1–4 при температурах 800, 900°C составляла 40 мин.

Согласно рентгенограммам, образцы 1, 2 независимо от температуры термообработки, содержат тридимитоподобный AlPO_4 . В то же время для образцов 3, 4, полученных при тех же температурах, но в другом режиме, характерно наличие двух кристаллических фаз, при этом интенсивности пиков на рентгенограммах несколько отличаются. При нагревании $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в политермическом режиме до 800°C (образец 3) образуется берлинит, который идентифицируется по интенсивному пику при $2\theta = 26.44^\circ$ ($d = 3.3706 \text{ \AA}$), и тридимит ($2\theta = 20.31^\circ$, $d = 4.3730 \text{ \AA}$). Изменение интенсивностей пиков на рентгенограмме образца 4 (рис. 2), полученного при 900°C, может сви-

детельствовать о заметном количественном перераспределении фаз, обусловленном, скорее всего, фазовым переходом берлинита в тридимит. Таким образом, как следует из представленных данных, на образование кварцеподобной, тридимитоподобной модификаций AlPO_4 влияет как температура, так и режим процесса дегидратации $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и термообработки AlPO_4 . Кварц и тридимит как модификации SiO_2 представляют собой непрерывные трехмерные каркасные структуры, состоящие из тетраэдров SiO_4 , связанных друг с другом всеми четырьмя кислородными вершинами. Структуры данных модификаций различаются способом сочленения тетраэдров: в тридимитоподобной – зеркально, т.е. по плоскостям симметрии, а в кварцеподобной – по спирали, завиваясь вокруг оси третьего порядка. Возникновение кремнеземоподобных структур AlPO_4 связано с изменением координации алюминия по кислороду в результате удаления сильно поляризованных молекул кристаллизационной воды из гидратированных алюмофосфатных группировок и формирования

Таблица 1. Условия получения наполнителей на основе гидратированного алюмофосфата $AlPO_4 \cdot 2H_2O$

Режим получения образцов	Наполнитель	t , °C	τ , мин	Модификация $AlPO_4$
I	1	800	40	T
I	2	900	40	T
II	3	800	40	Б, T*
II	4	900	40	Б, T*
II	5	500	40	Б*, T
II	6	700	40	Б*, T
I	7	900	80	T
I	8	900	120	T

Примечание. Б – берлинит, T – тридимит; преобладающий размер частиц для всех образцов 5–13 мкм.

* Преобладающая фаза.

групп $AlPO_4$, в которых атомы алюминия имеют координационное число 4. Предположение об изменении координационного числа алюминия при формировании структуры $AlPO_4$ было высказано в работах французских исследователей в 50-х годах прошлого столетия, в частности [13].

Причиной воздействия режима термообработки алюмофосфата на процесс формирования различных модификаций безводного $AlPO_4$ могут быть размер частиц, градиент температур, влияющий на распределение тепловой энергии в объеме и на их поверхности. Согласно [14], при нагревании вещества каждая его частица, характеризующаяся совокупностью параметров состояния всех составляющих ее атомов, может иметь собственный градиент температуры. В объеме более крупных частиц градиент температур может достигать высоких значений. При политермическом режиме нагревания частиц $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ градиент температур в объеме и на их поверхности постоянно изменяется за счет как неравномерного теплопереноса, так и интенсивности подвода тепловой энергии с повышением температуры. В результате этого с учетом ориентационной разупорядоченности, характерной, согласно [15], для протонсодержащих веществ, термическая дегидратация $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ и термообработка $AlPO_4$ сопровождаются постоянным изменением параметров состояния частиц, влияющих на физико-химические превращения, связанные с разрывом водородных связей молекул H_2O , их отщеплением и образованием разных ассоциатов. При этом образующиеся при дегидратации $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ пары H_2O , диффундирующие через слой частиц, могут существенно влиять на макрокинетику процесса дегидратации и градиент температур в объеме каждой частицы.

Согласно полученным данным, в результате предварительной изотермической дегидратации $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ и последующей термообработки $AlPO_4$ при 800, 900°C структурное разнообразие факти-

чески не проявляется и образуется только тридимитоподобная фаза (рис. 2). При указанном режиме наблюдается более равномерное распределение тепловой энергии в среде и, следовательно, градиент температур и параметры состояния частиц существенно не изменяются. В данном случае может создаваться зона физико-химических превращений, включающая множество исходных частиц и характерная для термостимуляции фазовых превращений, как это показано при нагревании порошка аморфного трикальцийфосфата [14]. Полученные в данной работе результаты по влиянию режима термообработки на образование модификаций $AlPO_4$ подтверждают установленную в [14] закономерность: если частицы исходной фазы изменяют свое состояние и состав независимо друг от друга, то превращение протекает через структурное многообразие. От исходной структурной однородности система приходит к конечной структурной однородности через промежуточную неоднородность.

Для изучения влияния фазового состава алюмофосфатных наполнителей на их ЭР-чувствительность были наработаны при различных условиях образцы, характеристики которых представлены в табл. 1. Исследуемые наполнители независимо от условий получения являются высокодисперсными, с преобладающим размером частиц 5–13 мкм, состоят из одной или двух модификаций $AlPO_4$ (табл. 1).

На рис. 3, 4 показана зависимость напряжения сдвига ЭРС на основе образцов 1–8 от условий их получения.

Из экспериментальных данных следует, что алюмофосфатные наполнители, несмотря на одинаковый химический состав, существенно отличаются ЭР-активностью. Величина напряжения сдвига ЭР-дисперсий при напряженности электрического поля 3.5–4.0 кВ/мм колеблется в достаточно широком интервале (рис. 3, 4).

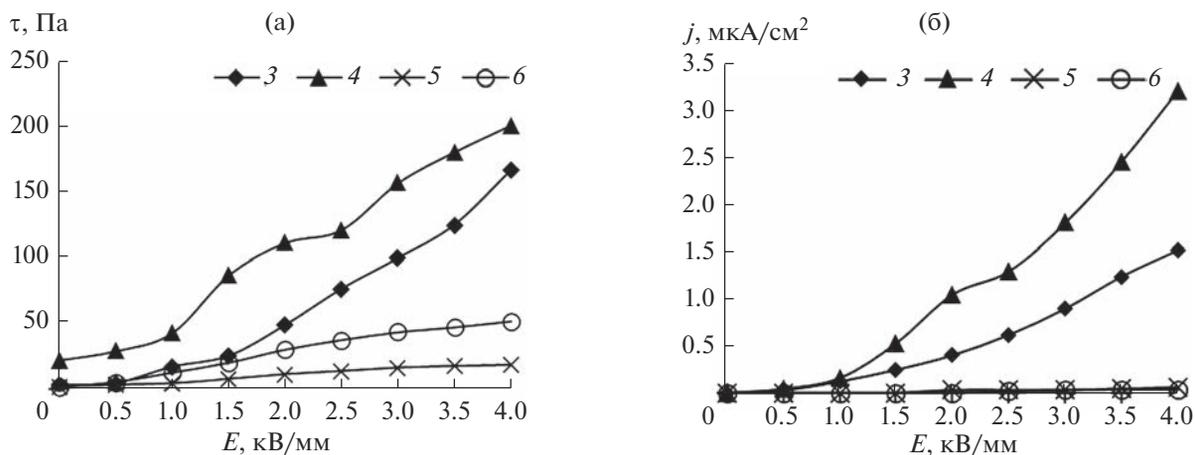


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига (а) и тока утечки (б) от напряженности электрического поля ЭРС, содержащих 10 мас. % AlPO_4 (образцы 3–6, табл. 1).

Меньшее значение величины напряжения сдвига характерно для ЭРС с частицами образцов алюмофосфата, полученных термообработкой $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при режиме II и характеризующихся наличием двух фаз со структурой берлинита и тридимита (табл. 1). При этом на ЭР-активность такого наполнителя в ЭРС существенно влияет повышение температуры его термообработки (рис. 3а). Наибольшую чувствительность к электрическому полю показала ЭРС с частицами AlPO_4 , термообработанного при 900°C и имеющего, согласно данным РФА, преимущественно тридимитоподобную структуру (образец 4, табл. 1). Значение величины тока утечки для суспензии с данным образцом составляет $j = 3.2 \text{ мкА}/\text{см}^2$ (рис. 3б). Характерно, что с понижением ЭР-эффекта исследуемых дисперсий наблюдается снижение j до $1.5 \text{ мкА}/\text{см}^2$ и ниже (рис. 3б).

Согласно анализу экспериментальных данных, более сильный ЭР-эффект проявляют суспензии с частицами тридимитоподобного AlPO_4 , полученного по режиму I, т.е. термообработкой AlPO_4 после предварительной дегидратации $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что следует из зависимости, представленной на рис. 4. Однако, несмотря на одинаковые химический и фазовый составы данных образцов, их ЭР-активность отличается. Так, прирост значения напряжения сдвига ЭРС с частицами образца 7 по сравнению с образцом 2 составил около 20% за счет увеличения продолжительности термообработки AlPO_4 с 40 до 80 мин. Значимо отличается ЭР-чувствительность суспензии и для образца 8, продолжительность термообработки которого составила 120 мин. Напряжение сдвига ЭРС при $E = 4 \text{ кВ}/\text{мм}$ в этом случае достигает 620 Па. Из анализа экспериментальных данных следует, что ЭР-активность AlPO_4 является функцией параметров, влияющих как на структуру AlPO_4 , так и на

свойства поверхности частиц, определяющих их поляризационную способность в электрическом поле.

Согласно известным данным [1], наличие ЭР-эффекта в безводных ЭРС связано с поляризацией частиц в электрическом поле, обусловленной смещением связанных зарядов, и возможностью их выравнивания вдоль направления электрического поля. Одним из значимых факторов, определяющих данные явления, в частности степень поляризации, может быть наличие на поверхности наполнителя структурных дефектов, дислокаций, трещин; при этом, как отмечено [15], материалы с малым размером частиц характеризуются их повышенной концентрацией и подвижностью входящих в их состав атомов или ионов. Исходя из общих положений химии твердого тела, одним из механизмов образования дефектов в твердом теле является термическая разупорядоченность,

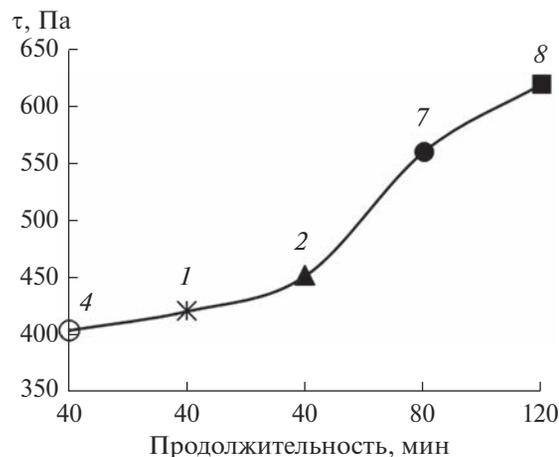


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига ЭРС, содержащих 20 мас. % AlPO_4 , от продолжительности термообработки ($E = 4 \text{ кВ}/\text{мм}$, образцы 1, 2, 4, 7, 8, табл. 1).

при этом существует зависимость концентрации и типа дефектных центров от условий термообработки [15]. Следовательно, формирование дефектной поверхности частиц тридимитоподобного AlPO_4 с повышением температуры и продолжительности его термообработки, скорее всего, связано с равновесным дефектообразованием за счет собственной термической разупорядоченности, поскольку этот механизм образования дефектов в твердых телах является самым распространенным. Это, по-видимому, и является причиной роста ЭР-активности образцов 1, 2, 7, 8. Как было показано выше, одновременное формирование структур берлинита и тридимита, происходящее в неравновесных условиях, при перепадах температур в объеме и на поверхности частицы может приводить к возникновению дефектов с другими концентрацией и типом, что влияет на поляризацию частиц AlPO_4 в электрическом поле и его ЭР-активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая и анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что образование кварцеподобной (берлинит) или тридимитоподобной модификаций безводного AlPO_4 обусловлено параметрами состояния частиц $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различных режимах их термической дегидратации и термообработки AlPO_4 . Зависимость ЭР-активности AlPO_4 от условий получения обусловлена как его структурой, так и свойствами поверхности частиц, характеризующейся для высокодисперсных соединений наличием дефектных центров и подвижностью входящих в их состав атомов или ионов.

Рост ЭР-эффекта суспензий с увеличением температуры и продолжительности термообработки, скорее всего, связан с повышением концентрации дефектов за счет собственной термической разупорядоченности на поверхности частиц AlPO_4 , влияющей на поверхностную поляризацию в электрическом поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hao T.* Electrorheological Fluids: The Non-aqueous Suspensions, (Studies in Interface Science). V. 22. Cambridge, Massachusetts: Elsevier, 2005. 578 p.
2. *Hwang Y.H. et al.* An Electrorheological Spherical Joint Actuator for a Haptic Master with Application to Robot-Assisted Cutting Surgery // *Sens. Actuators, A*. 2016. V. 249. P. 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.08.033>
3. *Wang L., Gong X., Wen W.* Electrorheological Fluid and its Applications in Microfluidics // *Top Curr. Chem.* 2011. V. 304. P. 91–115. https://doi.org/10.1007/128_2011_148
4. *Chiolerio A., Quadrelli M.B.* Smart Fluid Systems: The Advent of Autonomous Liquid Robotics // *Adv. Sci.* 2017. V. 4. № 7. P. 1700036 (18). <https://doi.org/10.1002/advs.201700036>
5. *Hines L. et al.* Soft Actuators for Small-Scale Robotics // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1603483 (43). <https://doi.org/10.1002/adma.201603483>
6. *Hong J.Y. et al.* Geometrical Study of Electrorheological Activity with Shape-Controlled Titania-Coated Silica Nanomaterials // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 347. № 2. P. 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.054>
7. *Block H., Kelly J.P.* Electro-Rheology // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1988. V. 21. P. 1661–1677.
8. *Ещенко Л.С., Лаевская Е.В., Коробко Е.В., Новикова З.А.* Получение наполнителей для ЭРС на основе гидратированного ортофосфата алюминия // *Тр. БГТУ. Сер. Химия.* 2015. № 3. С. 56–63.
9. *Ланко К.Н., Макалун В.Н., Уголев И.И.* Протонная структура кристаллического двуводного дигидротриполифосфата алюминия // *Журн. неорганической химии.* 1980. Т. 25. № 6. С. 1688–1691.
10. *Лаевская Е.В., Ещенко Л.С., Коробко Е.В., Новикова З.А., Унал Х.И.* Влияние структуры дигидрата ортофосфата алюминия на его электрореологическую активность // *Тепло- и массоперенос-2014: сб. науч. трудов. Минск: Институт тепло- и массопереноса имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2015. С. 263–270.*
11. *Ещенко Л.С., Понятовский О.В.* Особенности синтеза высокодисперсных алюмофосфатов состава $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Вест. Нац. акад. Наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2021. Т. 57. № 3. С. 310–319. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-310-319>
12. *Kotova N.P., Ivanov L.P.* Stability of Strontium Aluminophosphates in the System $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ at $T = 25-350^\circ\text{C}$ and $P = P_{\text{sat}} - 500 \text{ bar}$ // *Geochem. Int.* 2000. V. 38. P. 138–143.
13. *d'Yvoire F.* Etude des Phosphates d'Aluminium et de Fer Trivalent. I. L'orthophosphate Neutre d'Aluminium // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961. P. 1762–1776.
14. *Мелихов И.В.* Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 309 с.
15. *Ярославцев А.Б.* Химия твердого тела. М.: Научный мир, 2009. 328 с.

УДК 66.081:546.3642:661.365.5:546.821

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ Cs⁺ И Sr²⁺ ФОСФАТАМИ ТИТАНА(IV) ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ КУБОВЫЕ ОСТАТКИ АЭС

© 2023 г. Р. И. Корнейков¹, *, Е. Л. Тихомирова¹, С. В. Аксенова¹, А. М. Петров¹

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

*e-mail: r.korneikov@ksc.ru

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

На модельном растворе показана возможность применения сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) для извлечения катионов Cs⁺ и Sr²⁺ из многокомпонентных высокосолевых кубовых остатков. Экспериментально определены оптимальные условия применения ионитов (Ж : Т = 50, t = 25°C). Установлено, что Cs⁺ эффективно извлекается при pH 2, Sr²⁺ – при pH 8. Показано, что модифицированный цирконием сорбент проявляет большее сродство к катионам металлов. Особенно модифицированный сорбент селективен к цезию в кислой области pH вследствие большей подвижности протонов гидрофосфатных групп по сравнению с немодифицированным составом сорбента.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды цезия и стронция, сорбенты, оксогидроксофосфаты титана(IV), кубовые остатки

DOI: 10.31857/S0002337X23010116, **EDN:** OTIYEX

ВВЕДЕНИЕ

В процессе работы энергетических реакторов атомных электростанций образуются многокомпонентные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) [1, 2], которые должны незамедлительно перерабатываться. Наибольшую сложность при обращении с ЖРО представляют кубовые остатки (КО), общее солесодержание которых может достигать нескольких сотен грамм на литр. Преимущественно это – нитраты натрия и калия, в меньшей степени – хлоридные и сульфатные соли этих щелочных металлов [1]. Основной вклад в общую удельную активность такого типа ЖРО вносят такие радионуклиды, как ^{134,137}Cs и ⁹⁰Sr, периоды полураспада которых составляют (лет): 2.06, 30, 29.1 соответственно [1–3]. Для очистки высокосолевых многокомпонентных ЖРО от радионуклидов ^{134,137}Cs и ⁹⁰Sr интерес представляют ионообменные подходы [4]. В настоящее время для извлечения данных радионуклидов предложены ионообменные материалы на основе ферроцианидов переходных металлов, избирательные лишь к цезию, и на основе диоксида марганца, избирательного лишь к стронцию [5], которые не способны обеспечивать надежную иммобилизацию радионуклидов при хранении. Для решения данной технологической задачи могут представлять интерес иониты на основе фосфатных соединений титана(IV) раз-

личного состава [6–8], в частности, аморфные гидратированные оксогидроксофосфаты титана(IV), обладающие высокими сорбционными характеристиками и обеспечивающие надежную иммобилизацию радионуклидов при длительном хранении [9, 10]. Однако исследования возможности применения данных ионообменных материалов в таких высокосолевых растворах не проводились.

Цель работы заключалась в апробации ионитов на основе оксогидрофосфатов титана(IV) для извлечения катионов цезия и стронция из растворов, моделирующих составы растворов КО, а также оптимизация условий их эффективного применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами было установлено, что введение в состав матрицы допантов, отличающихся от Ti(IV) по кислотно-основным свойствам, в частности Zr(IV), приводит к поляризации функциональных гидроксофосфатных групп, что значительно увеличивает подвижность ионов водорода.

Ионообменные материалы, немодифицированные и модифицированные Zr(IV), получали постадийно согласно разработанной методике [10]. На первой стадии получали прекурсор – гидратированные оксогидроксид Ti(IV) и смешанный оксо-

Таблица 1. Состав и физические параметры синтезированных образцов

Состав, %				Формула	$S_{уд}$, м ² /г	PSD, мкм
ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O			
–	34.01	30.25	35.74	TiOHPO ₄ ·4.16H ₂ O	13.89	7–20
5.90	38.50	34.30	21.80	Zr _{0.1} (TiO)(OH) _{0.4} (HPO ₄)·1.76H ₂ O	9.15	12–35

гидроксид Ti(IV) и Zr(IV) – осаждением из Ti-содержащего и Zr–Ti-содержащего реагентов, отделением и отмывкой от маточного раствора. На второй стадии осуществляли замещение OH⁻-групп на функциональные HPO₄²⁻-группы обработкой ортофосфорной кислотой, отделением и сушкой при комнатной температуре. Содержание титана анализировали атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами, циркония – объемным методом с использованием Трилона Б и индикатора ксиленоловый оранжевый, фосфора – фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107). Содержание воды и гидрофосфатных групп определяли, сопоставляя результаты химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Для ДТА использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М, эталоном служил прокаленный Al₂O₃. ТГА проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платина–платинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла 10°С/мин. Удельную поверхность сорбентов ($S_{уд}$) определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micromeritics. Распределение по размерам частиц (PSD) находили методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-201 фирмы Shimadzu. Содержание Cs⁺ и Sr²⁺ в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 DRC-e фирмы Perkin Elmer. Погрешность измерений не превышала 4%. Ионный обмен протонов HPO₄²⁻-групп образцов на катионы металлов проводили в статическом режиме при различных условиях: отношениях жидкой и твердой фаз (Ж : Т), равновесных значениях pH и температуре. Для поддержания выбранной рабочей температуры использовали термостат LOIP LB-140. Для изменения равновесных значений pH вводили концентрированные растворы гидроксида натрия и азотной кислоты. Контроль значений pH осуществляли pH-метром “Анион 7000”. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-63-07, вспомогательным – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки

ЭВЛ-1М3. После осуществления сорбционного процесса жидкую и твердую фазы отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера через фильтр “синяя лента” при помощи вакуумного насоса НИРА НВМ 13. Степень извлечения катионов металлов из растворов (R , %) рассчитывали согласно уравнению $R = (V_x/V_{исх}) \times 100\%$, где V_x – количество извлеченного сорбентом катиона металла, $V_{исх}$ – исходное количество катиона металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d , мл/г) рассчитывали по уравнению $K_d = A\alpha/(100 - A)$, где A – процентное содержание сорбированного катиона металла, α – отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе определен химический состав синтезированных материалов в виде оксидных составляющих. Сопоставлением результатов химического анализа, а также ДТА и ТГА рассчитаны формулы сорбентов (табл. 1). Перед проведением исследований сорбенты измельчали и ситовым анализом отделяли рабочую фракцию менее 0.04 мм, после чего определяли их поверхностные свойства (табл. 1).

Полученные значения физических параметров могут способствовать высокой скорости массопереноса при ионообменном процессе вследствие доступности функциональных групп для катионов металлов. Катионы Zr(IV) в модифицированном образце усиливают процессы оляции и оксоляции оксогидроксикомплексов титана(IV) при синтезе, в результате чего происходит частичное укрупнение частиц и уменьшение удельной поверхности конечного продукта [10] (табл. 1).

Исследования по определению оптимальных условий эффективного применения фосфатотитановых сорбентов по извлечению из раствора катионов Cs⁺ и Sr²⁺ проводили на образце состава TiOHPO₄·4.16H₂O. Извлечение осуществляли из высокосолевого многокомпонентного раствора, моделирующего технологические КО, образующиеся при эксплуатации водо-водяных энергетических реакторов, состава (г/л): Na⁺ – 55.8; K⁺ – 5, NO₃⁻ – 150; Cl⁻ – 7, SO₄²⁻ – 6.4, B₄O₇²⁻ – 25.1, Cs⁺ – 2.42×10^{-3} , Sr²⁺ – 21.2×10^{-3} (общее солесодержание 269.3, pH 7) [1].

Таблица 2. Извлечение катионов Cs⁺ и Sr²⁺ из раствора сорбентом состава TiOHPO₄·4.16H₂O в зависимости от Ж : Т при рН 5 и *t* = 25°С

Ж : Т	Остаточное содержание, мг/л		R, %	
	Cs ⁺	Sr ²⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺
50	0.92	8.90	62	58
100	1.31	10.62	46	50
150	1.62	12.51	33	41

Таблица 3. Извлечение катионов Cs⁺ и Sr²⁺ из раствора сорбентом состава TiOHPO₄·4.16H₂O в зависимости от равновесного значения рН (Ж : Т = 50, *t* = 25°С)

рН	Остаточное содержание, мг/л		R, %		K _d , мл/г	
	Cs ⁺	Sr ²⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺
2	0.44	20.83	82	—	225	—
3	0.58	15.84	76	25	159	17
5	0.92	8.90	62	58	82	69
7	1.36	1.74	44	92	39	559
8	1.65	1.06	32	95	23	950

В работе оценено влияние расхода сорбента (Ж : Т) на извлечение из раствора Cs⁺ и Sr²⁺ (табл. 2). При введении в раствор сорбента происходит понижение рН с 7 до равновесного значения, равного 5, вследствие замещения протонов HPO₄²⁻-групп на катионы металлов.

Установлено, что увеличение Ж : Т приводит к существенному снижению R катионов металлов при данном значении рН. Это, вероятно, связано с уменьшением содержания функциональных групп в единице объема образованной суспензии. Наиболее оптимальным соотношением фаз является Ж : Т = 50, при котором происходит максимальное извлечение катионов Cs⁺ и Sr²⁺ (табл. 2).

В работе проведены исследования по извлечению Cs⁺ и Sr²⁺ в зависимости от равновесных значений рН процесса сорбции. Для этого сначала в модельный раствор добавляли необходимое количество кислоты или щелочи. Затем вводили сорбент при постоянных Ж : Т, *t* и осуществляли перемешивание в течение 1 ч (табл. 3).

Найдено, что при рН 2 извлекаются катионы Cs⁺ (свыше 80%), а катионы Sr²⁺ не сорбируются. В данной области рН высока конкуренция ионов водорода при ионообменном процессе по отношению к катионам металлов, которая в значительной степени подавляет сорбцию катионов с большим эффективным радиусом — Sr²⁺ [9]. По мере увеличения равновесного значения рН извлечение Cs⁺ снижается, а извлечение Sr²⁺ — возрастает и достигает максимального значения при рН 8, о чем свидетельствуют значения R и K_d

(табл. 3). По-видимому, это связано со снижением конкуренции со стороны ионов водорода в отношении Sr²⁺, а также с усилением подвижности протонов HPO₄²⁻-групп сорбента. В результате избирательность сорбции в отношении катионов цезия со значительно меньшим эффективным радиусом по сравнению с радиусами других катионов металлов [11] существенно снижается. При этом повышается извлечение катионов металлов с большими эффективными радиусами, что согласуется с ранее полученными данными [11]. Кроме того, происходит гидролитическая деструкция образца с формированием TiO(OH)₂, который способен сорбировать катионы стронция с образованием титанатов [12, 13].

В работе исследовали влияние температуры на извлечение Cs⁺ и Sr²⁺ из раствора при оптимальных условиях (Ж : Т, рН). Для этого раствор нагревали до необходимой температуры, проводили корректировку значений рН, затем помещали в раствор сорбент, после чего репульпировали в течение 1 ч (табл. 4). Найдено, что повышение температуры сорбционного извлечения с 25 до 60°С практически не влияет на R Cs⁺ и Sr²⁺, значения K_d увеличиваются менее чем в два раза. Возможно, это связано с несущественным изменением эффективного радиуса катионов металлов вследствие их дегидратации в таких сложных многокомпонентных системах.

При экспериментально найденных оптимальных условиях применения фосфатотитановых ионитов (на примере TiOHPO₄·4.16H₂O) для модифицированного состава сорбента проведена

Таблица 4. Извлечение катионов металлов образцом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры (Ж : Т = 50, рН 2 для цезия и 8 для стронция)

$t, ^\circ\text{C}$	Остаточное содержание, мг/л		$R, \%$		$K_d, \text{мл/г}$	
	Cs^+	Sr^{2+}	Cs^+	Sr^{2+}	Cs^+	Sr^{2+}
25	0.44	1.06	82	95	225	950
45	0.34	0.89	86	95.8	306	1141
60	0.26	0.79	89	96.3	415	1292

сорбция Cs^+ и Sr^{2+} из модельного раствора. Процесс осуществляли при температуре 25°C , Ж : Т = 50, равновесном рН для Cs^+ – 2, для Sr^{2+} – 8 и репульсировании в течение 1 ч. Остаточное содержание в растворе Cs^+ – 0.18 мг/л, $R = 93\%$, $K_d = 622 \text{ мл/г}$; Sr^{2+} – 0.79 мг/л, $R = 96\%$, $K_d = 1292 \text{ мл/г}$. Вслед-

ствии большей подвижности протонов HPO_4^{2-} - групп модифицированного сорбента при рН 2 эффективнее сорбируется Cs^+ : R увеличивается на 10%, K_d – более чем в 2.5 раза. При равновесном значении рН 8 Sr^{2+} сорбируется практически так же, как и в случае немодифицированного состава ионита. Модифицированные образцы гидролитически более устойчивы [10], поэтому вклад в извлечение Sr^{2+} $\text{TiO}(\text{OH})_2$ минимален, в отличие от образца, не модифицированного катионами циркония.

В работе исследовано извлечение катионов металлов для обоих составов сорбентов при оптимальных условиях во времени (рис. 1 и 2). Для этого проводили корректировку рН модельного раствора, вводили сорбент и через каждые 10 мин отбирали аликвоту для определения остаточного содержания катионов металлов в растворе после отделения сорбента. При необходимости рН снова корректировали. Найдено, что в течение 30 мин ионообменного процесса основная часть обоих катионов металлов сорбируется всеми составами образцов. В кислой области модифицированный сорбент интенсивнее извлекает цезий из-за большей подвижности протонов функциональных групп, а в щелочной области характер кривых извлечения катионов стронция схож для обоих составов сорбентов. Показано, что при осуществлении ионообменного процесса в течение ~40 мин наступает полное химическое равновесие.

Таким образом, в работе проведена апробация фосфатотитановых сорбентов и показана возможность их применения для извлечения катионов цезия и стронция из сложных по химическому составу растворов, моделирующих составы КО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены свойства сорбционных материалов на основе оксигидрофосфатов титана(IV) по извлечению катионов цезия и стронция из многокомпонентных высокосолевых растворов, моделирующих составы КО, образующихся на атомных электростанциях при эксплуатации ядерных энергетических реакторов. Определены оптимальные условия применения сорбционных

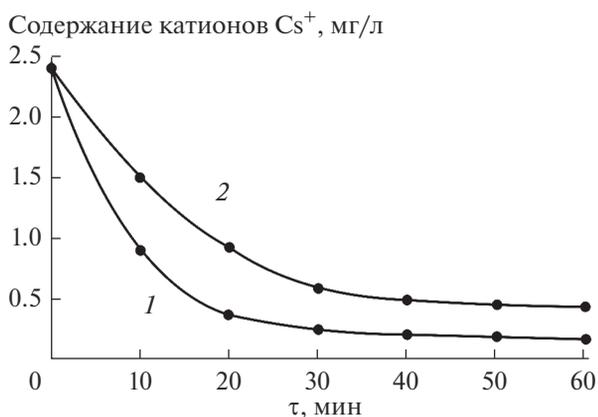


Рис. 1. Извлечение во времени катионов цезия из раствора сорбентами разного состава: 1 – $\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ при Ж : Т = 50, рН 2, $t = 25^\circ\text{C}$.

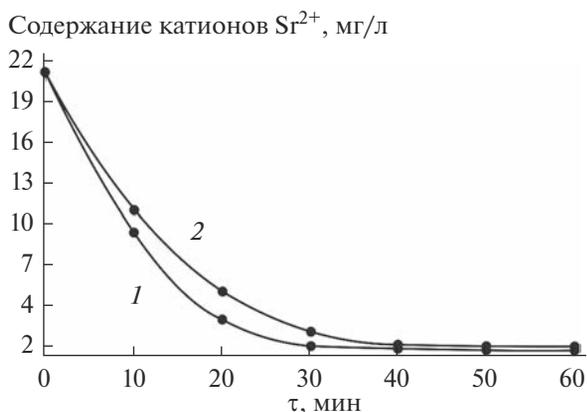


Рис. 2. Извлечение во времени катионов стронция из раствора сорбентами разного состава: 1 – $\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ при Ж : Т = 50, рН 8, $t = 25^\circ\text{C}$.

материалов в таких растворах: отношение жидкой и твердой фаз, pH и температура. Экспериментально найдено, что катионы цезия хорошо извлекаются в кислой области при pH 2, Ж : Т = 50 и 25°C; катионы стронция – при pH 8 и таких же отношениях фаз и температуре. Модифицированный цирконием образец эффективнее извлекает катионы цезия и несколько лучше катионы стронция по сравнению с немодифицированным сорбентом. Гранулометрический состав образцов обеспечивает высокую скорость процесса ионного замещения протонов HPO₄²⁻-групп на катионы металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W. et al.* Experimental and Modeling Investigations of Cesium and Strontium Adsorption onto Clay of Radioactive Waste Disposal // *Appl. Clay Sci.* 2016. № 132–133. P. 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005>
3. *Mansy M.S., Hassana R.S., Selima Y.T. et al.* Evaluation of Synthetic Aluminum Silicate modified by Magnesia for the Removal of ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co and ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu from Low-Level Radioactive Waste // *Appl. Radiat. Isot.* 2017. № 130. P. 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.042>
4. *Ярославцев А.Б.* Ионный обмен на неорганических сорбентах // *Успехи химии.* 1997. Т.66. № 7. С. 641–660.
5. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.* Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // *Матер. II Всерос. науч. конф. с междунар. участием “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов”.* Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2015. С. 418–421.
6. *Elghniji K., Saad M.E.K., Araissi M., Elaloui E., Mousaoui Y.* Chemical Modification of TiO₂ by H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ Anions Using the Sol-Gel Route with Controlled Precipitation and Hydrolysis: Enhancing Thermal Stability // *Mater. Sci.–Pol.* 2014. V. 32. № 4. P. 617–625. <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0237-6>
7. *Ortiz-Oliveros H.B., Flores-Espinosa R.M., Ordonez-Regil E., Fernandez-Valverde S.M.* Synthesis of α-Ti(HPO₄)₂·H₂O and Sorption of Eu (III) // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 236. P. 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.103>
8. *García-Glez J., Trobajo C., Khainakov S.A., Amghouz Z.* α-Titanium Phosphate Intercalated with Propylamine: an Alternative Pathway for Efficient Europium(III) Uptake into Layered Tetravalent Metal Phosphates // *Arab. J. Chem.* 2017. № 10. P. 885–894. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2016.07.013>
9. *Trublet M., Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O.N.* Mild Syntheses and Surface Characterization of Amorphous TiO(OH)(H₂PO₄)·H₂O Ion-Exchanger // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 183. P. 467–475. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.002>
10. *Иваненко В.И., Локшин Э.П., Аксенова С.В., Корнейков Р.И., Калинин В.Т.* Термодинамика гетерогенного катионного замещения на гидрофосфате титанила // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 4. С. 557–563.
11. *Корнейков Р.И., Иваненко В.И.* Извлечение катионов цезия и стронция из растворов ионитами на основе фосфатов титана(IV) // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 5. С. 528–532. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20050085>
12. *Корнейков Р.И.* Синтез и свойства сорбционных материалов на основе оксогидрофосфатов титана(IV): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2009. 23 с.
13. *Иваненко В.И., Якубович Е.Н., Владимирова С.В., Локшин Э.П.* Синтез порошков твердых растворов титанатов и цирконатов бария, стронция и свинца // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 9. С. 995–1002. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15090092>

УДК 536.413.2:537.31/.32:54–165:544.016

СТРУКТУРА, ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ © 2023 г. А. И. Клындюк¹, *, Я. Ю. Журавлева¹, Н. Н. Гундилович¹, Е. А. Чижова¹¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 29.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Твердофазным методом получены слоистые перовскиты $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, термические и электрические свойства. При $x \leq 0.4$ соединения имеют тетрагональную (пр. гр. $P4/mmm$), а при $0.6 \leq x \leq 1.0$ – кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и являются полупроводниками p -типа, характер электропроводности которых при повышенных температурах изменяется на металлический, что обусловлено выделением из образцов лабильного кислорода (δ) и сопровождается возрастанием температурного коэффициента линейного расширения от $(15.1–16.2) \times 10^{-6}$ до $(18.9–23.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Параметры элементарной ячейки и коэффициент термо-ЭДС твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ уменьшаются, а их электропроводность увеличивается с ростом степени замещения бария стронцием. Рассчитаны значения энергий активации процессов электропереноса, взвешенной подвижности и концентрации носителей заряда в этих фазах; показано, что эти характеристики немонотонно изменяются при изменении катионного состава образцов, проходя через экстремум в области структурного фазового перехода тетрагональная фаза \rightarrow кубическая фаза.

Ключевые слова: слоистые перовскиты, твердые растворы, термическая стабильность, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС

DOI: 10.31857/S0002337X23010086, EDN: OQDRRO

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные перовскиты $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R – редкоземельный элемент (РЗЭ)), образующиеся при замещении половины ионов РЗЭ ионами бария в перовскитных кобальтатах RCoO_3 с последующим упорядочением ионов РЗЭ и бария в направлении оси c (перпендикулярно слоям $[\text{CoO}_2]$), содержат ионы кобальта в различных степенях окисления (Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+}) и лабильный кислород (δ). Они характеризуются высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S), что обуславливает возможность их использования в качестве высокотемпературных термоэлектриков, катализаторов (и фотокатализаторов) окисления органических соединений, контейнеров кислорода, мембран для сепарации кислорода, а также катодов (воздушных электродов) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1–7].

Достоинством слоистых кобальтитов РЗЭ-бария как катодных материалов ТОТЭ является их высокая электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода [3], однако практическое использование этих соединений ограни-

чено высокими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ($\alpha \approx (15–29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2, 3]), которые значительно превышают величины ТКЛР обычно используемых в ТОТЭ твердых электролитов (ТЭ) ($\alpha \approx (10–13) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8]), что обуславливает низкую термомеханическую совместимость фаз $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и ТЭ.

Снизить ТКЛР двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ можно путем частичного замещения в его структуре ионов кобальта ионами других $3d$ -металлов [3, 9–16], а ионов бария – ионами стронция [10, 15, 17, 18], причем электрохимическая производительность образующихся при этом твердых растворов в ряде случаев значительно улучшается. Анализ литературных данных показывает, что комплексное замещение ионов в А- или/и В-позициях кристаллической структуры слоистых кобальтитов РЗЭ-бария зачастую более эффективно, чем монозамещение [10–12, 14–16]. Таким образом, получение комплексно замещенных твердых растворов на основе фаз $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и изучение их кристаллической структуры, термических, электрических и функциональных свойств с целью разработки новых материалов для воздушных

электродов ТОТЭ представляет серьезный научный и практический интерес. Ранее нами были исследованы структура и свойства твердых растворов, образующихся при замещении от 2 до 20 мол. % бария стронцием в $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ [19].

Целью настоящей работы было установление возможности формирования твердых растворов в широком диапазоне составов в квазибинарной системе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, а также изучение их структуры, термической стабильности, теплового расширения и электропроводных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы слоистых перовскитов состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0) получали твердофазным методом из Nd_2O_3 (НО–Л), BaCO_3 (“ч.”), SrCO_3 (“ч.”), Fe_2O_3 (ОСЧ 2–4), Co_3O_4 (“ч.”) и CuO (“ч.”), которые смешивали в необходимых стехиометрических соотношениях с помощью мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2), прессовали в таблетки диаметром 19 и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К [19]. После отжига образцы измельчали в агатовой ступке, повторно мололи и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые спекали на воздухе в течение 9 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером $4 \times 4 \times 2$ мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье-спектрометр Nexus Thermo Nicolet). Содержание лабильного кислорода (δ) в образцах определяли иодометрическим титрованием [20], учитывая присутствие в них переходных металлов в различных степенях окисления (Fe^{3+} , Co^{4+} , Co^{3+} , Cu^{2+}), которые в ходе титрования восстанавливались до Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} [21].

Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а ее пористость (Π) рассчитывали по формуле: $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_r) \times 100\%$, где ρ_r – теоретическая (рентгенографическая) плотность образцов. Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM–5610 LV, а также при помощи цифрового металлографического микроскопа ALTAMI MET 1D (Altami, РФ).

Термическую стабильность порошкообразных образцов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ исследовали при помощи термоаналитической системы

TGA/DSC–1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Термическое расширение спеченной керамики изучали с помощью кварцевого dilatометра DIL 402 PC на воздухе в области температур 300–1100 К [19]. Электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики измеряли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методике [22]. Значения среднего ТКЛР (α) и кажущихся энергий активации электропроводности (E_σ) и термо-ЭДС образцов (E_S) рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$, $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После заключительной стадии синтеза образцы $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ были в пределах погрешности РФА однофазными (рис. 1а) и имели структуру перовскита, рефлексы которой для составов с $0.0 \leq x \leq 0.4$ были проиндексированы в рамках тетрагональной (T) сингонии ($a = b \approx a_p$, $c \approx a_p$, пр. гр. $P4/mmm$ [13, 14, 16, 20]), а для составов с $0.6 \leq x \leq 1.0$ – в рамках кубической (C) сингонии ($a \approx b \approx c \approx a_p$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$ [2, 23]). Повышение симметрии структуры сложных оксидов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при $x > 0.6$ от тетрагональной до кубической подтверждается, в частности, превращением дублетов 100, 002; 110, 102; 200, 004; 212, 114; 220, 204; и 302, 106 в синглеты 100, 102, 200, 212, 204 и 302 соответственно (рис. 1а, 1б). Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ожидаемо уменьшались (табл. 1) при увеличении степени замещения бария стронцием (для к.ч. = $12 R_{\text{Ba}^{2+}} = 0.161$ нм, $R_{\text{Sr}^{2+}} = 0.144$ нм [24]). Структурный фазовый переход тетрагональная фаза → кубическая фаза, протекающий в интервале составов $0.4 < x < 0.6$, обусловлен, очевидно, тем, что в составах с высоким ($x > 0.4$) содержанием стронция, ионы которого по размерам близки к ионам неодима (для к.ч. = $12 R_{\text{Nd}^{3+}} = 0.127$ нм [24]), упорядочение катионов в А-подрешетке структуры перовскита становится термодинамически невыгодным. Зависимость $a_p = f(x)$ близка к линейной, из чего следует, что для образующихся в системе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ твердых растворов выполняется правило Вегарда.

Согласно результатам иодометрического титрования, содержание лабильного кислорода (δ) в двойных перовскитах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ немонотонно возрастает при увеличении степени замещения бария стронцием и достигает наибольшего значения – 0.88 – для составов с $x = 0.6, 0.8$ (табл. 1).

На ИК-спектрах поглощения порошкообразных образцов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ наблю-

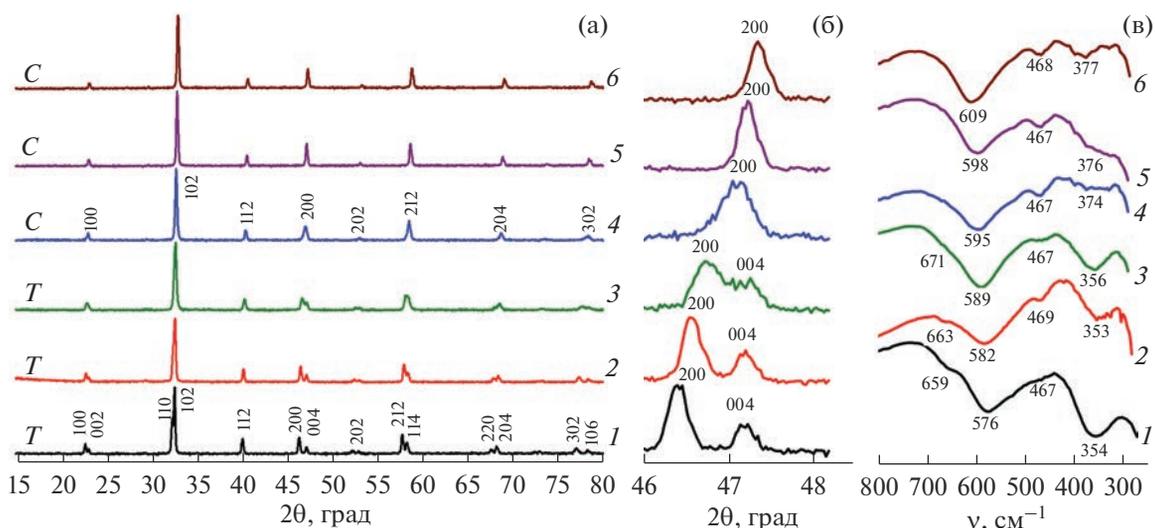


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а, б) и ИК-спектры поглощения (в) порошкообразных образцов твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6): T – тетрагональная, C – кубическая сингония.

дается ряд полос поглощения с экстремумами при $353\text{--}377\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $467\text{--}469\text{ см}^{-1}$ (ν_2), $576\text{--}609\text{ см}^{-1}$ (ν_3) и $659\text{--}671\text{ см}^{-1}$ (ν_4) (рис. 1в), которые, согласно [25], соответствуют валентным (ν_2 , ν_3) и деформационным (ν_1) колебаниям (Fe, Co, Cu)–O–(Fe, Co, Cu)-связей в слоях $[(\text{Fe, Co, Cu})\text{O}_2]$ (ν_1 , ν_2) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси c) (ν_3), а также колебаниям кислорода слоев $[(\text{Fe, Co, Cu})\text{O}_2]$ в направлении оси c (перпендикулярно этим слоям). С ростом x положения полос поглощения ν_1 , ν_3 , ν_4 смещаются в сторону больших значений волновых чисел, что указывает на усиление энергии металл–кислородных взаимодействий в структуре фаз $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при увеличении степени замещения бария стронцием. Результаты ИК-спектроскопии поглощения хорошо коррелируют с данными РФА, согласно которым замещение бария стронцием в $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

приводит к уменьшению параметров кристаллической структуры этой фазы.

Кажущаяся плотность спеченной керамики изменялась в пределах $4.77\text{--}6.18\text{ г/см}^3$ (табл. 2) и уменьшалась при замещении бария стронцием и стронция барием, достигая наименьших значений для образцов с $x = 0.20$, 0.40 . Минимальную пористость наблюдали для крайних составов серии ($\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$) (табл. 2), из чего можно заключить, что частичное замещение одного щелочноземельного элемента другим в структуре этих фаз отрицательно сказывается на спекаемости. Зерна керамики имели изометрическую форму, а их размер варьировался в пределах $3\text{--}4\text{ мкм}$, слабо изменяясь при изменении катионного состава материалов.

Согласно результатам термического анализа порошков $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, начиная с температур $T^* = 615\text{--}815\text{ К}$ наблюдалась незначительная потеря массы ($\approx 0.4\text{--}0.8\%$) (рис. 2а),

Таблица 1. Индекс кислородной нестехиометрии (δ), сингония, параметры (a , c , a_p), объем (V) и осевое отношение ($c/2a$) слоистых перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

x	δ	Сингония	a , нм	c , нм	V , нм ³	a_p , нм	$c/2a$
0	0.72	T	0.3909(1)	0.7706(1)	0.1178(1)	0.3890	0.9857
0.2	0.82	T	0.3899(1)	0.7703(1)	0.1171(1)	0.3883	0.9878
0.4	0.81	T	0.3884(1)	0.7690(1)	0.1160(1)	0.3871	0.9901
0.6	0.88	C	0.3857(1)	–	0.05739(2)	0.3857	–
0.8	0.88	C	0.3850(1)	–	0.05707(2)	0.3850	–
1.0	0.82	C	0.3839(1)	–	0.05659(2)	0.3839	–

Таблица 2. Значения кажущейся плотности (ρ_k), пористости (Π) и энергий активации процессов электропереноса (E_σ , $E_S = E_p$, E_m , E_n) спеченной керамики состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

x	ρ_k , г/см ³	Π , %	E_σ , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ	E_n , эВ
0	6.18	9.1	0.254	0.048	0.206	0.115
0.2	4.77	28.3	0.167	0.038	0.129	0.130
0.4	4.78	28.4	0.157	0.025	0.132	0.120
0.6	5.65	14.5	0.136	0.017	0.119	0.125
0.8	5.99	7.9	0.159	0.031	0.128	0.110
1.0	5.99	6.6	0.184	0.036	0.148	0.126

обусловленная выделением из образцов лабильного кислорода (δ) [16, 19]; при этом наименьшая потеря массы наблюдалась для состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. Величина T^* уменьшалась от 655 К для $x = 0.00$ и 815 К для $x = 1.00$ до 615 К для $x = 0.40$ (рис. 2в), что указывает на уменьшение энергии взаимодействия лабильного кислорода и его ближайшего окружения в слоях NdO_δ структуры двойных перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при частичном взаимозамещении в них бария и стронция. Следует отметить, что спекаемость и термическая стабильность образцов в системе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при изменении их катионного состава изменяются симбатно.

На температурных зависимостях относительного удлинения $\Delta l/l_0 = f(T)$ керамики $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ в диапазоне температур $T^\# = 630$ – 920 К наблюдается аномалия в виде излома (рис. 2б), сопровождающаяся резким возрастанием ТКЛР образцов, что обусловлено выделением из них лабильного кислорода и появлением, наряду с термическим, химического вклада в расширение керамики при нагревании. С ростом x величина $T^\#$ тетрагональных фаз $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ незначительно уменьшается, а кубических – резко возрастает, достигая для образца $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 920 К (рис. 2г). В интервале температур $T < T^\#$ величина ТКЛР керамики немонотонно изменялась в пределах $(15.1$ – $16.2) \times 10^{-6}$ К⁻¹, достигая наименьших значений ($\approx 15.1 \times 10^{-6}$ К⁻¹) для составов, лежащих вблизи структурного фазового перехода тетрагональная фаза – кубическая фаза, а при $T > T^\#$ – возрастала, причем зависимость была близка к линейной (рис. 2д). Таким образом, взаимозамещение бария и стронция в $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к снижению термического вклада в расширение образцов, при этом химический вклад возрастает.

Как видно из рис. 3а, 3б, твердые растворы $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ являются полупроводниками ($d\sigma/dT > 0$) p -типа ($S > 0$), характер электропроводности которых изменяется на металли-

ческий ($d\sigma/dT < 0$) вблизи $T_{\max} = 690$ – 1021 К, что сопровождается изменением характера температурной зависимости их коэффициента термо-ЭДС (от $dS/dT < 0$ при $T < T_{\min}$ до $dS/dT > 0$ при $T > T_{\min}$) и вызвано выделением из структуры этих слоистых оксидов лабильного кислорода. С ростом x значения электропроводности тетрагональных фаз $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ незначительно увеличивались, а кубических – резко возрастали, достигая максимального значения – 299 См/см при 1021 К – для состава $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (рис. 3а). Коэффициент термо-ЭДС двойных перовскитов в системе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ при увеличении степени замещения бария стронцием уменьшался, причем зависимость $S = f(x)$ была близка к линейной (рис. 3г). Температуры аномалий на зависимостях $\sigma = f(T)$, $S = f(T)$ для сложных оксидов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ в области тетрагональной фазы незначительно снижались, а в области кубической – сильно увеличивались с ростом x (рис. 3д, 3е), причем следует отметить симбатность зависимостей $T_{\max} = f(x)$, $T_{\min} = f(x)$ и $T^\# = f(x)$ (рис. 2г).

Температурные зависимости электротранспортных свойств материалов системы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, являющихся поляронными проводниками [14, 16, 19], описываются выражениями $\sigma = (A/T)\exp(-E_\sigma/kT)$ и $S = (k/e)(-E_S/kT + B)$, в которых $E_\sigma = E_S + E_m$ и E_S – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно, при этом E_S представляет собой энергию возбуждения носителей заряда (поляронов), а E_m – энергию активации их переноса [26]. Как видно из представленных в табл. 2 данных, характеристики электропереноса (E_σ , E_S и E_m) в керамических образцах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ немонотонно изменяются при изменении их состава, причем наименее затруднен электротранспорт в твердом растворе $\text{NdBa}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, лежащем вблизи границы структурного фазового перехода тетрагональная фаза → кубическая фаза. Тот факт, что для изученных материалов $E_\sigma > E_S$ ($E_m > 0$), позволяет заключить, что носителями заряда в них являются поляроны малого радиуса.

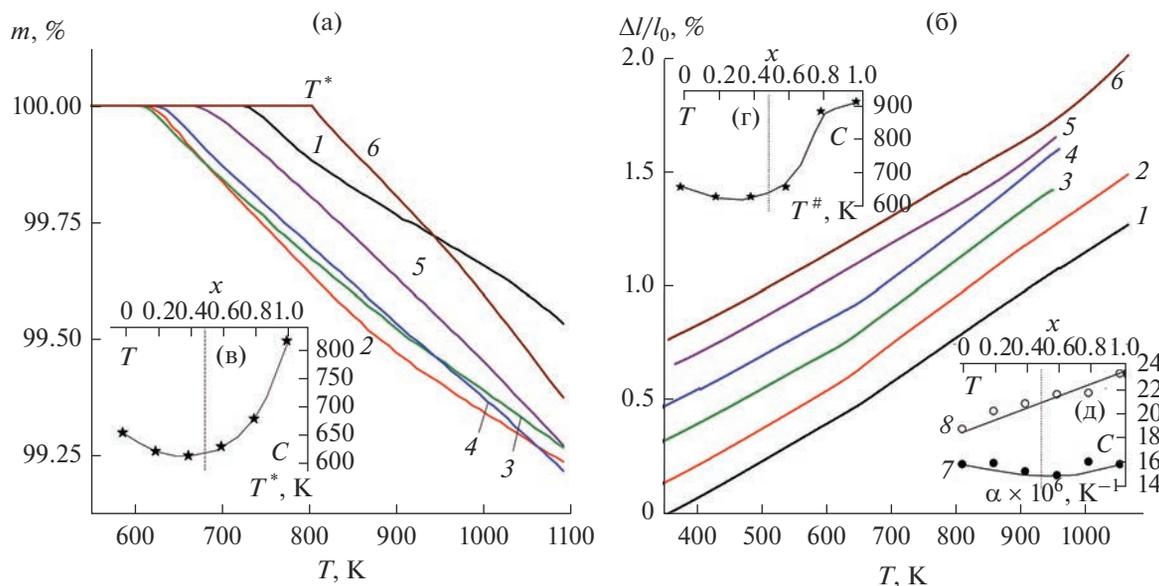


Рис. 2. Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения (б) слоистых перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6) (для наглядности дилатометрические кривые смещены друг относительно друга на 0.1%); на вставках даны концентрационные зависимости температур начала потери массы (T^*) (в), излома на дилатометрических кривых ($T^\#$) (г) и ТКЛР керамики (д) при температурах $T < T^\#$ (7) и $T^\# < T$ (8) (вертикальная штриховая линия разделяет области существования слоистых перовскитов с тетрагональной (Т) и кубической (С) структурами).

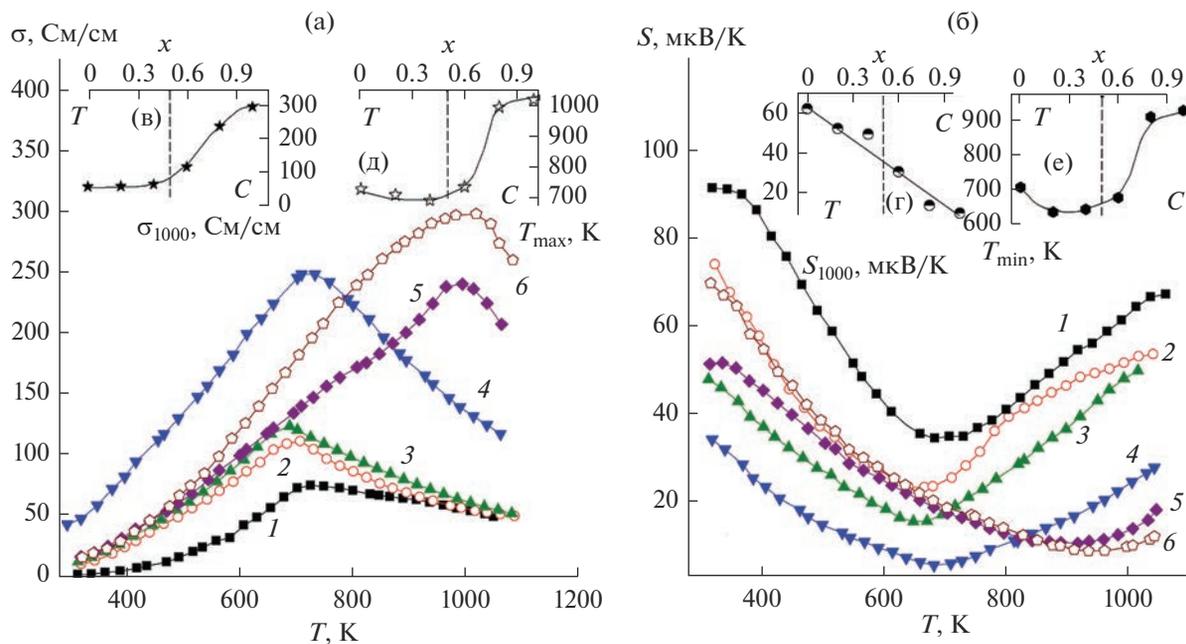


Рис. 3. Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамических образцов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6) при температуре 1000 К (в, г), а также концентрационные зависимости температур экстремумов на зависимостях $\sigma = f(T)$ (T_{\max}) (д) и $S = f(T)$ (T_{\min}) (е).

С использованием экспериментальных зависимостей $\sigma = f(T)$ и $S = f(T)$ по методике [27] были вычислены значения взвешенной подвиж-

ности носителей заряда (μ), а также их концентрация (n). Величина μ материалов в фазах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ в интервале темпе-

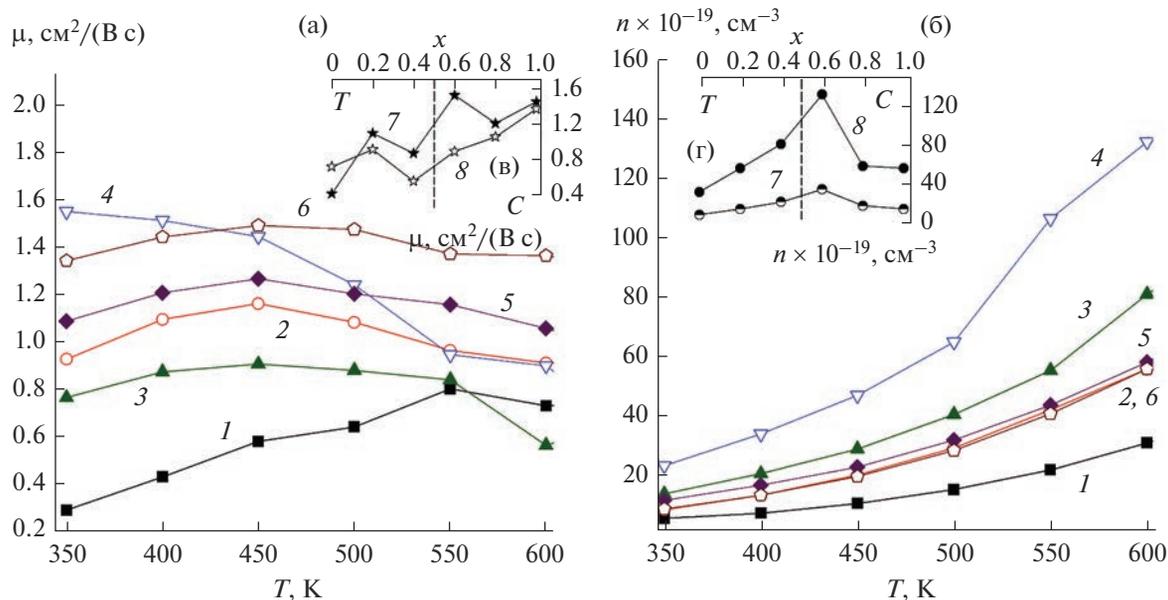


Рис. 4. Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости взвешенной подвижности (μ) (а, в) и концентрации носителей заряда (n) (б, г) в твердых растворах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6) при температурах 400 (7) и 600 К (8).

ратур 350–600 К изменялась в пределах ≈ 0.3 – $1.6 \text{ см}^2/(\text{В с})$, в целом увеличивалась с ростом температуры, что характерно для поляронного механизма проводимости, и при увеличении степени замещения бария стронцием (рис. 4а, 4в). Концентрация носителей заряда варьировалась в пределах $(5\text{--}130) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, экспоненциально возрастала при увеличении температуры и немонотонно изменялась с ростом x , достигая наибольших значений для состава $\text{NdBa}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (рис. 4б, 4г). Значения кажущейся энергии активации носителей заряда (E_n), рассчитанные по уравнению $n = n_0 \exp(-E_n/kT)$, изменялись в пределах 0.110–0.130 эВ (табл. 2) и в целом слабо зависели от катионного состава керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезированы двойные перовскиты $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$), исследованы их структура, кислородная нестехиометрия, термическая стабильность, тепловое расширение и электротранспортные свойства.

В области составов $0.4 < x < 0.6$ структура фаз $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ изменяется от тетрагональной до кубической. Параметры кристаллической структуры и коэффициент термо-ЭДС сложных оксидов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ уменьшаются, а содержание в них лабильного кислорода и удельная электропроводность возрастают при замещении бария стронцием. Изученные материа-

лы являются полупроводниками p -типа, характер электропроводности которых при повышении температуры изменяется на металлический вследствие выделения из образцов лабильного кислорода (δ), что сопровождается возрастанием ТКЛР керамики от $(15.1\text{--}16.2) \times 10^{-6}$ до $(18.9\text{--}23.5) \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Энергозатраты при электропереносе, термический вклад в расширение слоистых перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ и их термическая стабильность минимальны, а концентрация носителей заряда максимальна для составов, лежащих в области структурного фазового перехода тетрагональная фаза \rightarrow кубическая фаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taskin A., Lavrov A. Origin of the Large Thermoelectric Power in Oxygen-Variable $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}$) // Phys. Rev. 2006. V. 73. P. 1211101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.121101>
2. Kim J.-H., Manthiram A. Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 4. P. B385–B390. <https://doi.org/10.1149/1.2839028>
3. Kim J.-H., Manthiram A. Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Perovskite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells: An Overview and Perspective // J. Mater. Chem. 2015. V. 3. P. 24195–24210. <https://doi.org/10.1039/C5TA06212H>
4. Han B., Li Y., Chen N., Deng D., Xinxin X., Wang Y. Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{and Sm}$) // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2015. V. 3. P. 17–25.

5. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshekin D.A., Sednev A.L., Sereda V.V., Zuev A.Y. Double Perovskites REBaCo_{2-x}M_xO_{6-δ} (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd; M = Fe, Mn) as Energy-related Materials: An Overview // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. P. 923–940. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1103>
6. Hanif M.B., Rauf S., Motola M., Babar Z.U.D., Li C.-J. Recent Progress of Perovskite-based Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells and Performance Optimizing Strategies for Energy Storage Applications // Mater. Res. Bull. 2022. V. 146. P. 111612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603>
7. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S., Medvedev D.A. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Materials. 2022. V. 15. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
8. Kharton V., Marques F., Atkinson A. Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: a Brief Review // Solid State Ionics. 2004. V. 174. № 1–4. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>
9. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Mikhailova K.N. Structure, Nonstoichiometry and Thermal Expansion of NdBa(Co,Fe)₂O_{5+δ} Layered Perovskites // Solid State Ionics. 2011. V. 188. № 1. P. 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021>
10. Zhang S.-L., Chen K., Zhang A.-P., Li C.-X., Li C.-Y. Effect of Fe Doping on the Performance of Suspension Plasma-Sprayed PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ} Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 11648–11655. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.438>
11. Jin F., Li Y., Wang Y., Chu X., Xu M., Zhai Y., Zhang Y., Fang W., Zou P., He T. Evaluation of Fe and Mn co-Doped Layered Perovskite PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{2/3}O_{5+δ} as a Novel Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 22489–22496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.018>
12. Lin Y., Jin F., Yang X., Nik B., Li Y., He T. YBaCo₂O_{5+δ}-based Double Perovskite Cathodes for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells with Simultaneously Improved Structural Stability and Thermal Expansion Properties // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 344–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.214>
13. Cordaro G., Donazzi A., Pelosato R., Mastropasqua L., Cristiani C., Sora I.N., Dotelli G. Structural and Electrochemical Characterization of NdBa_{1-x}Co_{2-y}Fe_yO_{5+δ} as Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 024502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab628b>
14. Klyndyuk A.I., Mosiałek M., Kharitonov D.S., Chizhova E.A., Socha R., Zimovska M., Komenda A. Structural and Electrochemical Characterization of YBa(Fe,Co,Cu)O_{5+δ} Layered Perovskites as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Int. J. Hydrogen. Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16977–16988. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.141>
15. Yang Q., Tian D., Liu R., Wu H., Chan nY., Ding Y., Lu X., Lin B. Exploiting Rare-Earth-Abundant Layered Perovskite Cathodes of LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} (Ln = La and Nd) for SOFC // Int. J. Hydrogen. Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5630–5642. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.031>
16. Klyndyuk A.I., Kharytonau D.S., Mosiałek M., Chizhova E.A., Komenda A., Socha R.S., Zimovska M. Double Substituted NdBa(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} Layered Perovskites as Cathode Materials for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells – Correlation between Structure and Electrochemical Properties // Electrochim. Acta. 2022. V. 41. P. 140062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140062>
17. Xue J., Shen Y., He T. Performance of Double-Perovskite YBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} as Cathode Material for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Int. J. Hydrogen. Energy. 2011. V. 36. P. 6894–6898. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.090>
18. Yao C., Yang J., Zhang H., Chen S., Lang X., Meng J., Cai K. Evaluation of A-Site Deficient PrBa_{0.5-x}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} Layered (x = 0, 0.04, and 0.08) as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. P. 160759. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160759>
19. Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya.Yu., Gundilovich N.N. Crystal Structure, Thermal and Electrotransport Properties of NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} (0.02 ≤ x ≤ 0.20) Solid Solutions // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. № 3. P. 20218301. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.3.01>
20. Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Kiselev E.A. Phase Equilibria, Crystal Structure and Oxygen Content of Intermediate Phases in the Y–Ba–Co–O System // J. Solid State Chem. 2013. V. 202. P. 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.037>
21. Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. Структура и физико-химические свойства твердых растворов NdBa_{1-x}Ca_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} (0.00 ≤ x ≤ 0.40) // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1874–1880. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>
22. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы BiFeO₃–NdMnO₃ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 322–327. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020098>
23. Kim Y.N., Kim J.-H., Manthiram A. Effect of Fe Substitution on the Structure and Properties of LnBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (Ln = Nd and Gd) Cathodes // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 6411–6419. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.100>
24. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
25. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G., Iliev M.N., Mitros C., Psycharis V., Pissas M. Raman- and Infrared Active Phonons in YBaCuFeO₅: Experimental and Lattice Dynamics // Phys Rev. B. 1993. V. 47. P. 15201–15207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15201>
26. Момм Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.
27. Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M., Gurunatham R., Snyder B.H., Niu C. Weighted Mobility // Adv. Mater. 2020. V. 35. P. 2001537. <https://doi.org/10.1002/adma.202001537>

УДК 536.63

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТА $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ В ОБЛАСТИ 320–1000 К

© 2023 г. Л. Т. Денисова¹*, Н. А. Галияхметова¹, Ю. Ф. Каргин²,
Е. О. Голубева¹, В. В. Белецкий¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 14.08.2022 г.

Обжигом на воздухе стехиометрических смесей CaCO_3 , Sm_2O_3 и GeO_2 в интервале температур 1423–1473 К получен германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. С использованием рентгеновской дифракции порошка методом минимизации производной разности установлено, что кристаллическая структура $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P2_1/c$, 293 К) является моноклинной с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9779(8) \text{ \AA}$, $b = 6.92859(7) \text{ \AA}$, $c = 18.8907(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$. Высокотемпературная теплоемкость образцов германата кальция-самария измерена в интервале температур 320–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ на основании полученной экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23010062, EDN: OPLLTW

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксидные соединения с общей формулой $\text{M}^{\text{I}}\text{R}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}_{10}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ge}, \text{Si}$) привлекают внимание исследователей возможностями их практического применения в качестве оптических преобразователей, кристаллофосфоров, материалов для твердотельных лазеров и бесконтактного измерения температуры [1–8]. При этом основные исследования направлены на изучение их кристаллической структуры и оптических свойств. Тем не менее, многие физико-химические свойства таких материалов не изучены. Практически отсутствуют сведения о теплофизических свойствах. К настоящему времени имеется единственная работа [1], в которой приведены данные о термической стабильности $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (первое имеет конгруэнтный, а второе – инконгруэнтный характер плавления). Диаграммы состояния систем $\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ полностью не построены. Для их компьютерного моделирования требуются надежные сведения о термодинамических свойствах образующихся соединений, которых в литературе нет. К таким материалам относятся и $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, для которого какие-либо сведения о структуре и свойствах отсутствуют.

Принимая это во внимание, представлялось необходимым провести синтез германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и исследовать его структуру и термодинамические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ синтезировали твердофазным методом с использованием в качестве исходных компонентов CaCO_3 (99.9%), Sm_2O_3 (99.99%) и GeO_2 (99.99%). Исходные смеси компонентов, соответствующие стехиометрии $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, перетирали в агатовой ступке (60 мин), а затем помещали в полиэтиленовые контейнеры, вакуумировали и запаивали. После этого заготовки прессовали на изостатическом прессе YLJ-CIP-20B ($P = 200 \text{ МПа}$, $\tau = 5 \text{ мин}$). Полученные образцы обжигали на воздухе в тиглях с крышкой при температурах: 1423 К (10 ч), 1443 К (10 ч) и 1473 К (10 + 10 + 5 ч). Скорость повышения температуры до заданной составляла 250 К/ч. После этого образцы перетирали и снова прессовали.

Порошковые рентгенограммы при комнатной температуре сняты в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов $2\theta = 9^\circ - 110^\circ$ с шагом 0.013° на дифрактомет-

Таблица 1. Кристаллографические данные $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

Симметрия, пр. гр.	Моноклинная, $P2_1/c$
Температура, К	298
$a, b, c, \text{Å}$	6.9779(8), 6.92859(7), 18.8907(2)
β , град	108.3280(8)
$V, \text{Å}^3$	866.98(2)
Z	4
$d, \text{г/см}^3$	5.506
R -факторы	$R_{DDM} = 0.067, R_{exp} = 0.048, R_{Bragg} = 0.027$

ре PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel с графитовым монохроматором. Параметры решетки определены с помощью программы ИТО [9]. Кристаллическая структура определена методом минимизации производной разности (МПР) [10]. При этом учтены эффекты преимущественной ориентации, анизотропного уширения пиков, шероховатости и смещения поверхности образца.

Теплоемкость полученного германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ измеряли с использованием термoанализатора STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана нами ранее [11, 12]. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические данные, структурные параметры и основные межатомные расстояния $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ представлены в табл. 1–3. Экспери-

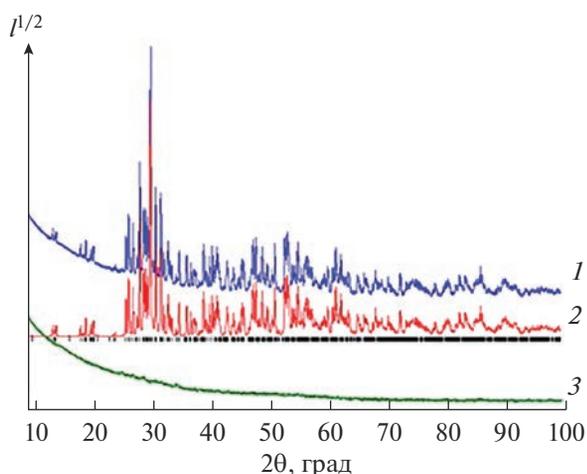


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ после уточнения методом минимизации производной разности.

ментальные и расчетные рентгенограммы после уточнения МПР приведены на рис. 1. Все наблюдаемые пики на рентгенограмме порошка германата кальция-самария индицируются с высокой точностью на основе моноклинной элементарной ячейки с $a = 6.9779(8) \text{Å}$, $b = 6.92859(7) \text{Å}$, $c = 18.8907(2) \text{Å}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$ (в хорошем согласии с результатами наших рентгеноструктурных исследований), что указывает на его однофазную природу.

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ показано на рис. 2. Видно, что при увеличении температуры от 320 до 1000 К значения C_p закономерно возрастают, а на зависимости $C_p = f(T)$ отсутствуют различного рода экстремумы. Это может свидетельствовать о том, что у $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в этом интервале температур полиморфные превращения отсутствуют. Полученные экспериментальные результаты с достаточной хорошей точностью описываются уравнением Майера–Келли [13]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Для исследованного германата оно имеет следующий вид (Дж/(К моль)):

$$C_p = (383.3 \pm 0.4) + (31.33 \pm 1.50) \times 10^{-3}T - (68.48 \pm 1.42) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9975, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 1.4%.

Для сравнения на рис. 2 приведены также результаты по теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14]. Из этих данных следует, что более сложное оксидное соединение $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ имеет большие значения молярной теплоемкости по сравнению с $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Из-за отсутствия опубликованных данных по теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ сравнение полученных результатов проводили с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям: аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [15, 16] использовали данные для оксидов CaO , Sm_2O_3 и GeO_2 [15] (НК₁) и проводили расчет на основании сведений о теплоемкости CaO , GeO_2

Таблица 2. Координаты атомов, тепловые параметры и заполняемость позиций $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

Атом	x	y	z	$U_{iso}, \text{Å}^2$	Заполнение
Sm1	0.03182(19)	0.90342(17)	0.41392(7)	0.0173(7)	0.633(3)
Ca1	0.03182(19)	0.90342(17)	0.41392(7)	0.0173(7)	0.367(3)
Sm2	0.58293(19)	0.23758(16)	0.41484(8)	0.0160(6)	0.542(3)
Ca2	0.58293(19)	0.23758(16)	0.41484(8)	0.0160(6)	0.458(3)
Sm3	0.13378(13)	0.13138(14)	0.25244(6)	0.0143(5)	0/825(3)
Ca3	0.13378(13)	0.13138(14)	0.25244(6)	0.0143(5)	0.175(3)
Ge1	0.0986(3)	0.3715(2)	0.42659(9)	0.0185(7)	1
Ge2	0.4495(3)	0.2291(2)	0.07236(9)	0.0151(7)	1
Ge3	0.6572(2)	0.1227(2)	0.23935(10)	0.0157(7)	1
O1	0.0126(10)	0.0740(10)	0.1258(5)	0.0126(9)	1
O2	0.0610(11)	0.7163(10)	0.0435(4)	0.0126(9)	1
O3	0.1514(11)	0.4587(9)	0.2175(5)	0.0126(9)	1
O4	0.1897(10)	0.8127(9)	0.2746(4)	0.0126(9)	1
O5	0.2198(12)	0.2054(11)	0.3811(4)	0.0126(9)	1
O6	0.3037(10)	0.0587(10)	0.0058(4)	0.0126(9)	1
O7	0.3028(11)	0.4195(10)	0.0864(4)	0.0126(9)	1
O8	0.4832(12)	0.1779(9)	0.2849(5)	0.0126(9)	1
O9	0.5227(10)	0.0584(9)	0.1455(5)	0.0126(9)	1
O10	0.6322(11)	0.3184(10)	0.0394(5)	0.0126(9)	1

[15], $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14] (HK_2)); инкрементным методом Кумока (ИМК) [17]; методом Келлога (К) [18]; групповых вкладов (ГВ) [19]. Полученные результаты приведены в табл. 4. Сравнение данных, представленных в табл. 4, показывает, что лучшее согласие с экспериментом дает метод НК.

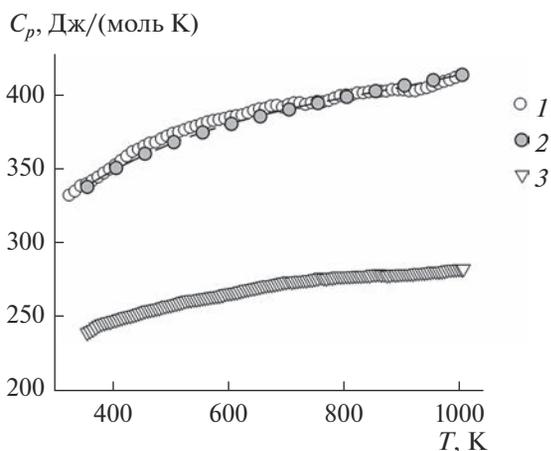


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (экспериментальные данные (1), расчет методом Неймана-Коппа HK_2 (2) и $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3)).

Рассчитать температурную зависимость теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ можно методами НК и ГВ. Кривые на рис. 2 показывают, что расчет $C_p = f(T)$ методом НК₂ дает хорошее совпадение с экспериментальными данными (практически такой же результат получен и для НК₁). Для метода ГВ (на рис. 2 не показано) совпадение наблюдается только для низких температур ($T < 400$ К). Затем, по мере роста температуры, наблюдается превышение рассчитанных величин над экспериментальными (чем выше температура, тем больше различие). Подобное поведение изменения теплоемкости отмечено как самими авторами метода ГВ [19], так и в работе [20], в которой этот метод использован для прогнозирования зависимости $C_p = f(T)$ в случае сложных оксидных соединений. Необходимые данные для расчета методом НК температурной зависимости теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ взяты из литературы: CaO [21], Sm_2O_3 [22], GeO_2 [23], $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14].

С использованием уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 3. Межатомные расстояния в $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (Å)

Sm1–O1 ⁱ	3.392(7)	Sm3–O4 ^{viii}	2.258(6)
Sm1–O2 ⁱ	2.469(7)	Sm3–O4 ^{vii}	2.492(7)
Sm1–O2 ⁱⁱ	2.531(8)	Sm3–O5	2.370(8)
Sm1–O3 ⁱ	2.439(8)	Sm3–O8	2.342(8)
Sm1–O5 ⁱⁱⁱ	2.644(8)	Ge1–O1 ⁱ	1.751(7)
Sm1–O7 ⁱ	2.336(8)	Ge1–O2 ^{vii}	1.764(8)
Sm1–O10 ^{iv}	2.307(7)	Ge1–O5	1.798(9)
Sm2–O2 ^v	2.363(8)	Ge1–O6 ^{vi}	1.782(6)
Sm2–O5	2.421(8)	Ge2–O6	1.791(7)
Sm2–O6 ^{iv}	2.660(7)	Ge2–O7	1.740(8)
Sm2–O7 ^v	2.346(7)	Ge2–O9	1.768(8)
Sm2–O8	2.367(8)	Ge2–O10	1.701(9)
Sm2–O9 ^{iv}	2.501(7)	Ge3–O3 ^v	1.748(7)
Sm2–O10 ^{vi}	2.302(9)	Ge3–O4 ^v	1.767(7)
Sm3–O1	2.308(9)	Ge3–O8	1.738(9)
Sm3–O3	2.376(7)	Ge3–O9	1.782(8)
Sm3–O3 ^{vii}	2.535(8)		

Примечание. Элементы симметрии: (i) $-x, y + 1/2, -z + 1/2$; (ii) $x, -y + 3/2, z + 1/2$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$; (v) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$; (vi) $x, -y + 1/2, z + 1/2$; (vii) $-x, y - 1/2, -z + 1/2$; (viii) $x, y - 1, z$.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости для германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ при 298 К с рассчитанными разными методами

C_p , Дж/(К моль)										
Эксп.	НК ₁	Δ , %	НК ₂	Δ , %	ИМК	Δ , %	К	Δ , %	ГВ	Δ , %
315.6	314.1	-0.5	318.5	+0.9	326.1	+3.3	318.9	+1.0	319.7	+1.3

Таблица 5. Термодинамические свойства $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

T , К	C_p , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж/(К моль)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(К моль)
320	326.5	—	—	—
350	338.4	9.98	29.81	1.29
400	353.1	27.29	76.01	7.78
450	363.6	45.22	118.2	17.75
500	371.6	63.61	157.0	29.6
550	377.9	82.35	192.7	42.97
600	383.1	101.4	225.8	56.84
650	387.5	120.6	256.7	71.04
700	391.3	140.1	285.5	85.34
750	394.7	159.8	312.6	99.60
800	397.7	179.6	338.2	113.7
850	400.5	199.5	362.4	127.6
900	403.1	219.6	385.4	141.3
950	405.5	239.8	407.2	154.7
1000	407.8	260.2	428.1	167.9

Примечание. $\Delta G/T^* = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ об- жигом на воздухе в интервале 1423–1473 К сте- хиометрических смесей CaCO_3 , Sm_2O_3 и GeO_2 . Рентгенографически, методом МПР, для синте- зированных однофазных поликристаллических порошков $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ установлено, что его кри- сталлическая структура (пр. гр. $P2_1/c$, 293 К) явля- ется моноклинной с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9779(8) \text{ \AA}$, $b = 6.92859(7) \text{ \AA}$, $c = 18.8907(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$. В области темпе- ратур 320–1000 К измерена теплоемкость образ- цов германата кальция-самария. На основе экс- периментальной зависимости $C_p = f(T)$ рассчита- ны термодинамические функции $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamane H., Tanimura R., Yamada T. et al. Synthesis and Crystal Structure of $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ and $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.023>
2. Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al. Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0-2$) // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.002>
3. Липина О.А., Сураат Л.Л., Мелкозерова М.А. и др. Синтез, кристаллическая структура и люминесцент- ные свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ln}^{3+}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ // Опти- ка и спектроскопия. 2014. Т. 116. № 5. С. 751–756. <https://doi.org/10.7868/S0030403414050134>
4. Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al. Synthesis and Structural Study of a New Group of Trigermanates, $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{La}-\text{Yb}$) // Cryst. Eng. Commun. 2015. P. 1–12. <https://doi.org/10.1039/c5ce00063g>
5. Липина О.А., Сураат Л.Л., Тютюник А.П. и др. Инфра- красная люминесценция $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, Er^{3+} // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 4. С. 562–568. <https://doi.org/10.7868/S0030403416100147>
6. Липина О.А., Сураат Л.Л., Бакланова Я.В. и др. Терми- ческое расширение и люминесцентные свойства три- ортогерманатов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0-0.6$) // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 363–368. <https://doi.org/10.1134/S1063783418020154>
7. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Y. et al. Upconver- sion Luminescence and Ratiometric Temperature Sensing Behavior of $\text{ER}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ Germanate // Mendeleev Commun. 2021. Т. 31. № 1. С. 113–115. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.035>
8. Липина О.А., Сураат Л.Л., Меленцова А.А. и др. $\text{BaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{BaYb}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$: люми- несцентные свойства, перспективы использова- ния для бесконтактного определения температуры // ФТТ. 2021. Т. 63. № 7. С. 944–949. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.07.51046.050>
9. Visser J.W. A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 89–95.
10. Solovyov L.A. Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
11. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Вы- сокотемпературная теплоемкость и термодинами- ческие свойства $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
12. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Тепло- емкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975–981. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17090111>
13. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representa- tion of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
14. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Синтез и исследование высокотемпературной теп- лоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // Неорган. мате- риалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 181–184. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
15. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estima- tion of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermo- chim. Acta. 2003. V. 395. P. 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
16. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Appli- cation of Neumann-Kopp Rule for Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // Thermochem. Acta. 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
17. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оцен- ки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
18. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Metallurgia, 1982. 392 с.
19. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yar- bra S.L. Prediction of Heat Capacities of Solid Inor- ganic Salts from Group Contributions // Ind. Eng. Chem. Tes. 1996. V. 35. P. 343–348.
20. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method // Ceram.-Silic. 2002. V. 46. № 1. P. 29–32.
21. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Хи- мия, 1978. 360 с.
22. Zhang Y., Jung I.-H. Critical Evaluation of Thermo- dynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$ and Y) // CALPHAD: Comp. Coupling Phase Diag. Thermochem. 2017. V. 58. P. 169–203. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
23. Тананаев И.В., Шпурт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 451 с.

УДК 546.776

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{:Er}^{3+}$

© 2023 г. Н. М. Кожевникова*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 05.10.2022 г.

Принята к публикации 06.10.2022 г.

Синтезирован люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{:Er}^{3+}$ в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, который кристаллизуется в шеелитоподобной структуре (пр. гр. $C2/c$), изучены его спектрально-люминесцентные свойства. Полученный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: фазовые равновесия, система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, тройной молибдат $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X23010128, **EDN:** OUBGXO

ВВЕДЕНИЕ

В развитии современных технологий важной задачей является поиск путей синтеза материалов с улучшенными функциональными характеристиками. Ряд молибдатов и вольфраматов с неупорядоченной шеелитоподобной структурой, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, являются эффективными люминесцентными и лазерными материалами. Обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, они привлекают внимание исследователей благодаря уникальным оптическим свойствам и возможностям практического применения в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, лазерные устройства [1–19].

Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных элементов катионами различной природы и размеров, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее полости. Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, в основном локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и ла-

зерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что способствует интенсивным теоретическим и экспериментальным исследованиям этой группы неорганических соединений [1–8, 14–16].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений $\text{M}(\text{Ca})\text{SrLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$) [4, 14–19]. Люминесцентные и физико-химические свойства литиевых тройных молибдатов с шеелитоподобной структурой исследованы недостаточно. Возможность различных комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в субсолидусной области системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{:Er}^{3+}$ с шеелитоподобной структурой и исследование его люминесцентных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом Li_2MoO_4 , BaMoO_4 и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ из Li_2CO_3 , BaO , Gd_2O_3 и MoO_3 в интервале температур 400–750°C с многократной промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Время про-

каливания при каждой температуре составляло 100–120 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах. Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK_α -излучение). Рентгенограммы рассчитывали с использованием программ “Рентген”. Колебательные спектры поликристаллических образцов $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ с $\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}$ зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области (1.06 нм). Геометрия рассеяния – на отражение, разрешение 3–5 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Изотопозамещенные по литию (^6Li) образцы получали с использованием в качестве исходного реагента Li_2CO_3 с содержанием основного изотопа 90.5%.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры 10°C/мин, навеска 0.3–0.4 г.

Для введения различных концентраций ионов активаторов оксид гадолиния в $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ эквимольно заменялся на оксид эрбия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол. % Er_2O_3 .

Спектры люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ зарегистрированы при УФ-возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь), источник излучения – ксеноновая дуговая лампа ДКсШ 150-1М. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали лазерный диод InGaAs, $\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм. Спектры люминесценции измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000 с погрешностью ± 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ изучено в области 400–900°C. В ограниченной двойной системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ установлено образование молибдатов состава 1 : 1, 1 : 5, построенных на шеелитовой основе [1, 2, 4, 14]. Двойные молибдаты $\text{LiR}(\text{MoO}_4)_2$ имеют неупорядоченную тетрагональную структуру шеелита (пр. гр. $I4_1/a$). Для $\text{LiR}_5(\text{MoO}_4)_8$ (пр. гр. $P\bar{1}$) характерна слоистая структура, построенная из слоев М-восьмивершинников ($\text{M} = 0.75\text{R} + 0.25\text{Li}$), соединяющихся по общим ребрам и имеющих общие вершины с обрамляющими их MoO_4 -тетраэдрами.

В системе $\text{BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ синтезирован молибдат $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ с широкой областью гомогенности, принадлежащий к триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$) [2, 15], в которой образуются с незначительными видоизменениями сотоподобные слои. Атомы Mo имеют тетраэдрическую координацию, атомы Gd располагаются в центре восьмивершинников, атомы Ba имеют координацию 10 и располагаются между слоями, образованными полиэдрами Mo и Gd [2, 14, 15].

Исследование системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах – $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Ba}(\text{MoO}_4)_2$ является эвтектической. На второй стадии изучали выявленные квазибинарные разрезы, что позволило провести триангуляцию системы (рис. 1).

Наиболее подробно (через 1–2 мол. %) изучено взаимодействие на разрезе $\text{BaMoO}_4\text{--LiGd}(\text{MoO}_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ при 700–750°C. Для достижения равновесия необходимо прокалывать реакционные смеси в течение 120–140 ч с промежуточной гомогенизацией.

В системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ фазовые равновесия при 800°C характеризуются следующими квазибинарными разрезами: $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_7\text{Gd}_5(\text{MoO}_4)_8\text{--Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{--LiGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{--BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--LiGd}(\text{MoO}_4)_2$. С помощью РФА установлено, что в тройном молибдате $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ растворяется 17 мол. % BaMoO_4 , растворимость тройного молибдата в $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ не превышает 4 мол. %. Растворимость $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ в $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ составляет 11 мол. %, в $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ растворяется не более 9 мол. % $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$.

Рентгенограммы $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (рис. 2) индцированы в моноклинной сингонии с использованием параметров элементарной ячейки монокристалла $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$. Структура $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ расшифрована методом тяжелого атома с использованием трехмерной функции Патерсона и с последующими расчетами карт электронной плотности $\rho(xyz)$ и $\Delta\rho(xyz)$ для локализации более легких атомов O и Li. Уточнение структуры в анизотропном приближении с одновременным уточнением фактора заполнения позиций гадолиния привело к $R = 0.044$. Был рассчитан локальный баланс валентных усилий с учетом заполнения позиций. Полученные данные хорошо

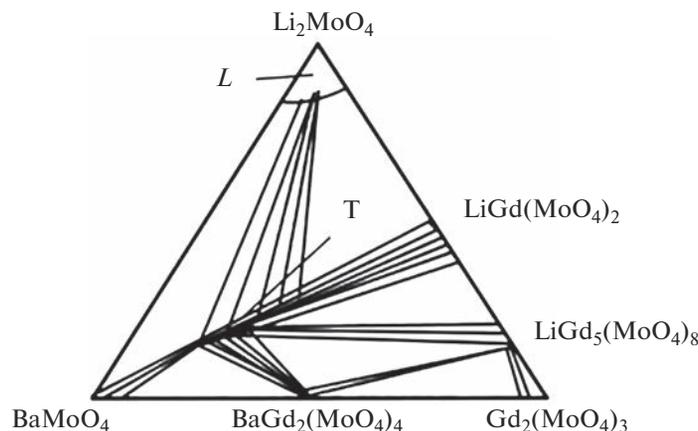


Рис. 1. Фазовые соотношения в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 800°C (Т – $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$).

согласуются со стехиометрическим составом соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, качество баланса валентности D_0 имеет значение 2.10% [2, 4]. Плавится $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ инконгруэнтно при 990°C , не претерпевая полиморфных превращений.

Молибдат $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ принадлежит к структурному типу моноклинно искаженного шеелита (пр. гр. $C2/c$, $Z = 2$) в структуре которого реализуются сотоподобные слои из Gd-восьмивершинников, к обеим сторонам слоя присоединяются Mo-тетраэдры через общие кислородные вершины. Атомы лития в структуре $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ занимают различные кристаллографические позиции, треть атомов лития статистически располагается по позициям редкоземельного элемента с к.ч. = 8. Оставшиеся 2/3 атомов лития локализованы в частной позиции на оси второго порядка с октаэдрической координацией по кислороду. При этом происходит упорядоченное или частичное упорядоченное заселение этих позиций, которое не приводит к новой сверхструктуре, хотя и возникает новая структура. Кристаллохимическая формула соединения записана в виде $\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.8}\text{Gd}_{0.15})_2(\text{Gd}_{0.675}\text{Ba}_{0.075}\text{Li}_{0.25})_4(\text{MoO}_4)_8$ [2, 4]. Параметры элементарной ячейки $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ равны: $a = 5.238(1)$, $b = 12.758(2)$, $c = 19.151(2)$ Å, $\beta = 91.13(2)^\circ$, $V/Z = 639.1$ Å³. Соединение изоструктурно двойному молибдату бария-гадолиния $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [2, 4, 16].

Измеренные значения колебательных частот длинноволновой области ИК-спектров $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ приведены в табл. 1. Согласно результатам теоретико-группового анализа колебаний кристалла $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, из общего числа 144 мод, соответствующих полному колебательному представлению, только 24 нормальных колебания отвечают движениям атомов трех ка-

тионных подрешеток и описываются следующими неприводимыми представлениями:

– для катионов лития, расположенных на осях второго порядка (в октаэдрах),

$$\Gamma_{\text{Li}} = 1A_g + 2B_g + 1A_u + 2B_u;$$

– для катионов бария и гадолиния на осях второго порядка (позиция M1)

$$\Gamma_{\text{M1}} = 1A_g + 2B_g + 1A_u + 2B_u;$$

– для катионов лития, бария и гадолиния в общих позициях (позиция M2 в восьмивершинниках)

$$\Gamma_{\text{M2}} = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u.$$

Эти колебания активны в ИК-спектрах поглощения или КР с соблюдением правила альтернативного запрета и должны иметь частоты ниже

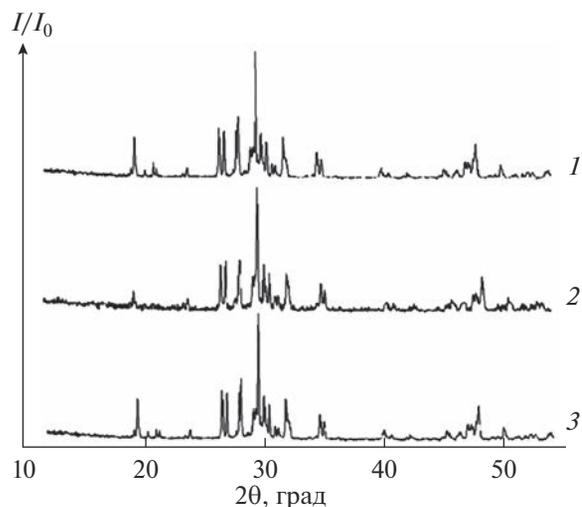


Рис. 2. Дифрактограммы: $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (1), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ (2), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (3).

Таблица 1. Частоты колебаний в длинноволновой области ИК-спектров поглощения

$\nu, \text{см}^{-1}$			Отнесение
${}^6\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$	${}^6\text{Li}_2\text{NaBa}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$	
456	454	455	$\delta(\text{MoO}_4)$
418	416	417	$\delta(\text{MoO}_4)$
384	384	384	$\delta(\text{MoO}_4)$
352	350	344	$T_{\text{Li}} + T_{\text{Na}}$
325	319	319	T_{Li}
307	297	290	$T_{\text{Li}} + T_{\text{Na}}$
290	286	—	T_{Li}
—	265	265	$T_{\text{Mo}} + T_{\text{Ba}}$
263	258	258	T_{Li}
232	227	231	T_{Li}
—	—	216	T_{Na}
—	—	204	T_{Na}
186	186	—	$T_{\text{Mo}} + T_{\text{Ba}}$
164	—	164	R
156	156	156	R
90	92	90	T_{Ba}

500 см^{-1} . Кроме того, в этой же области спектра должны наблюдаться 44 полосы, относящиеся к деформационным, либрационным и трансляционным колебаниям MoO_4 -групп [19, 20].

Зарегистрированные спектры ${}^6\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, ${}^6\text{Li}_2\text{NaBa}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ в

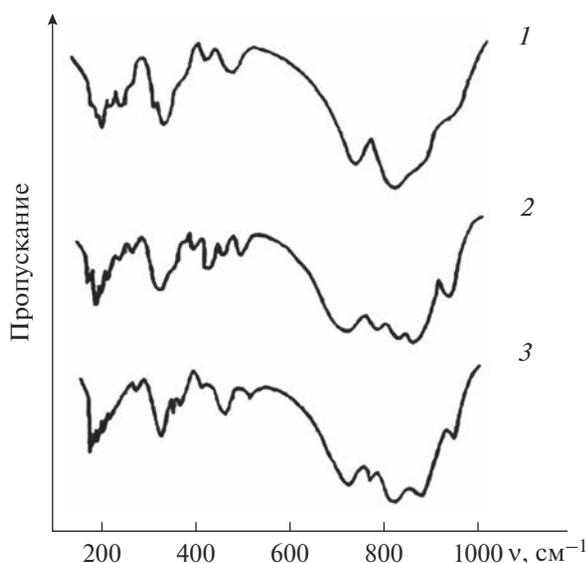


Рис. 3. ИК-спектры $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (1), $\text{Li}_2\text{NaBa}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (2), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (3).

своей высокочастотной области ($950\text{--}650 \text{ см}^{-1}$) проявляют большое сходство (рис. 3). Полосы поглощения этой области спектра, относящиеся к валентным колебаниям MoO_4 -групп, плохо разрешены. Это является следствием реализации описанного способа размещения в кристалле катионов по кристаллографическим позициям и связанной с этим статистики в искажении тетраэдрических анионных группировок [2, 4, 13–19].

Определенный интерес представляет длинноволновая область спектров, т.к. именно здесь расположены частоты колебаний катионных подрешеток, позволяющие судить о характере распределения катионов по позициям кристаллической решетки. В области деформационных колебаний MoO_4 -групп и колебаний катионных подрешеток (ниже 500 см^{-1}) в спектре $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ зарегистрировано до 14 полос поглощения. Последнее намного меньше ожидаемого числа колебаний. Такие различия между результатами теоретико-группового анализа и экспериментально зарегистрированным числом колебаний обусловлены, по-видимому, незначительным расщеплением по фактор-группе внутренних (деформационных) и внешних колебаний MoO_4 -групп. В то же время спектры рассматриваемого соединения в данной области очень близки к спектрам двойного молибдата $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [2, 4, 20]. Это свидетельствует о том, что колебания катионных

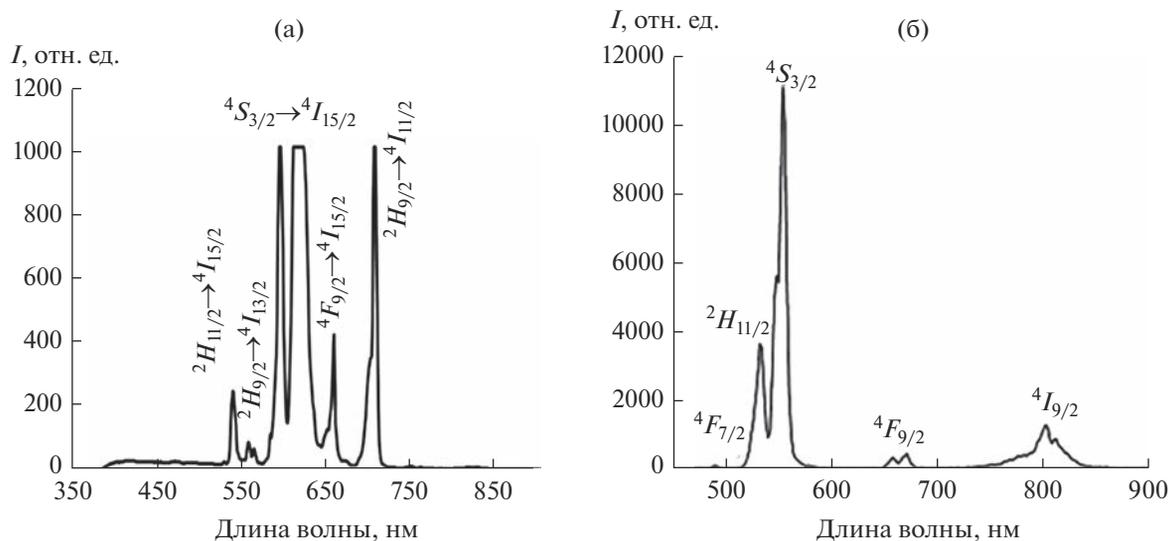


Рис. 4. Спектры люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$ при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (а), 977 нм (б).

подрешеток близки между собой и с деформационными колебаниями тетраэдров MoO_4 .

Частоты внешних колебаний MoO_4 -групп и колебаний подрешеток тяжелых катионов имеют примерно те же значения, что и в случае $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$.

К либрационным колебаниям MoO_4 -групп отнесены полосы с частотами 164 и 156 см^{-1} , к колебаниям атомов подрешетки бария — 90 см^{-1} . Трансляционные колебания молибдена перемешаны с колебаниями атомов подрешетки гадолиния и имеют частоты 265 и 186 см^{-1} .

Помимо этого, в длинноволновой области спектров исследованных соединений зарегистрированы две дополнительные полосы: 307–297 и 263–258 см^{-1} , демонстрирующие изотопический эффект. Отнесение полос колебаний атомов подрешеток щелочных элементов проведено по сдвигу полос при изотопозамещении по литию или при замене лития на натрий. Наиболее сильные сдвиги зафиксированы для двух групп полос поглощения: 325–319, 307–297, 290–286 см^{-1} и 263–258, 232–227 см^{-1} .

Первая группа полос отнесена к колебаниям катионов лития в октаэдрических позициях, а вторая — в восьмивершинниках. Именно среди этих групп и лежат две дополнительные по сравнению с $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ полосы спектра, что хорошо согласуется с известными данными по ИК-спектрам $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$ [2, 4, 20].

Отнесение полос колебаний атомов лития проведено при замещении лития на натрий. При изоморфном замещении в ячейке одного атома Li на Na в ИК-спектрах появляются две новые полосы поглощения при 216 и 204 см^{-1} . Эти значения частот соответствуют колебаниям катионов натрия

в восьмивершинниках. Однако наряду с этим сохраняются полосы 263–258 и 232–227 см^{-1} в тех же позициях. В то же время снижается интенсивность полосы 352–344 см^{-1} и увеличивается интегральная интенсивность формирующейся группы полос в области 350–320 см^{-1} , что подтверждает распределение катионов лития и натрия по двум различным кристаллографическим позициям.

Легирование люминесцентного материала $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ ионами эрбия является эффективным способом воздействия на повышение интенсивности люминесценции ИК- и фотолюминофоров с шеелитоподобной структурой. Активация люминофоров ионами Er^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую ап-конверсионную люминесценцию, позволяет повышать КПД оптических квантовых генераторов. Спектральный состав стационарной люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм определяется полосами, соответствующими оптическим переходам в ионах Er^{3+} (рис. 4а). Увеличение содержания Er^{3+} до 5 мол. % приводит к появлению нескольких групп узких эрбиевых полос излучения в зеленой (535–610 нм) и красной (660–705 нм) областях видимого спектра. Наиболее простую и четко выраженную структуру имеют полосы излучения в области 590–610 нм, соответствующие переходу ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Слева и справа от этих зеленых полос наблюдаются более слабые полосы излучения в областях 535–538 и 556–560 нм, обусловленные переходами ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ соответственно. В красной области спектра происхождение полос обусловлено переходами ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, спектр которых простирается от 660

до 705 нм и имеет более сложную структуру, что связано с расщеплением возбужденного состояния $^4F_{9/2}$ на 5 мультиплетов.

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$ обладает эффективной ап-конверсионной люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции может быть объяснено следующим образом. В соответствии с известной схемой [7–15, 19] после двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня $^4F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней $^4H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм. На рис. 4б показан спектр антистоксовой люминесценции от 450 до 850 нм. Наблюдаются 4 интенсивные полосы около 531, 552, 660, 800 нм. Полосы 531 и 552 нм соответствуют переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Излучение при 660 нм обусловлено переходом $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, при 800 нм – $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Слабая синяя полоса при 490 нм связана с переходом $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, характерной чертой Er^{3+} является узость полос люминесценции. В процессе возбуждения антистоксовой люминесценции обычно происходит последовательное поглощение двух ИК-фотонов с одинаковой энергией, дающее последовательность переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней иона-активатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$, принадлежащий к слоистой шеелитоподобной структуре (пр. гр. $C2/c$). Изучение люминесцентных характеристик показало, что увеличение содержания Er^{3+} до 5 мол. % приводит к появлению нескольких групп узких эрбиевых полос излучения в зеленой (535–610 нм) и красной (660–705 нм) областях видимого спектра.

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ обладает эффективной ап-конверсионной люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции может быть объяснено заселением возбужденных уровней $^4H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм.

Люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-

излучения в видимое, в цветных дисплеях, в био-медицинской диагностике, в оптической связи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Глинская Л.А. и др. Кристаллоструктурное исследование тройных молибдатов состава $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ (R=Gd,Tm) // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 3. С. 126–130.
3. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>
4. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
5. Раскина М.В., Морозов В.А., Павленко А.В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 89–97. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010122>
6. Кожевникова Н.М. Синтез ап-конверсионного люминофора в системе $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$, легированного эрбием // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 181–188. doi: 10.31857/S0002337X21010097
7. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
8. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучений в области 0.8–1.3 мкм // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
9. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
10. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
11. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
12. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.

13. *Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
14. *Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V.* Luminescence Materials Based on Re Molybdates // *J. Rare Earth*. 1991. V. 2. P. 845–849.
15. *Грузинцев А.Н.* Антистоксовая люминесценция $Y_2O_3:Er^{3+}$ // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
16. *Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю.* Ап-конверсионный люминофор в системе Li_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Y_2(MoO_4)_3$, легированный эрбием // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 3. С. 299–304.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20030082>
17. *Кожевникова Н.М.* Синтез и люминесцентные свойства люминофора $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$ шеелитоподобной структуры // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 6. С. 650–654.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19060095>
18. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бармту К. (Barthou C.), Беналлул П. (Benalloul P.)* Инфракрасная люминесценция соединений $Y_2O_2S:Er^{3+}$ и $Y_2O_3:Er^{3+}$ // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
19. *Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю.* Люминесценция ионов Er^{3+} в кристаллах $Li_3BaCaGd_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$ шеелитоподобной структуры // *Матер. Всерос. науч. конф. с международным участием “III Байкальский материаловедческий форум”*. Улан-Удэ. 2018. Т. 1. С. 18–19.
20. *Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичёв В.В.* Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.

УДК 666.3.016:622.785:549.432:546.87

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЛАВЛЕННОГО MgO С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ТВЕРДОГО δ^* - V_2O_3 В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО

© 2023 г. Т. В. Бермешев¹ *, В. П. Жереб¹, Л. С. Тарасова², М. П. Бундин¹,
А. С. Ясинский¹, О. В. Юшкова¹, Д. С. Ворошилов¹, В. М. Беспалов¹,
П. О. Юрьев¹, А. С. Самойло¹, Е. В. Мазурова³, Д. В. Хлыстов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук,
Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: irbis_btv@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 19.08.2022 г.

Изучено влияние температуры, времени спекания, состава и количества введенного метастабильного связующего δ^* - V_2O_3 на прочностные свойства синтезируемой из литого MgO керамики. Показана возможность синтеза плотной керамики с твердостью до 67–68 НРС с использованием метастабильного δ^* - V_2O_3 без механических нагрузок. Уникальной особенностью представленных в работе материалов является связывание исходных частиц керамики за счет высокой химической активности метастабильных фаз и продуктов их распада “в момент перехода” – локального повышения температуры при экзотермическом распаде метастабильных состояний.

Ключевые слова: периклаз, керамика, метастабильное связующее, висмутсодержащие соединения, твердость

DOI: 10.31857/S0002337X23010049, EDN: OPHZYG

ВВЕДЕНИЕ

Метастабильные висмутсодержащие оксидные материалы (МВОМ) [1, 2], обладая избытком энергии Гиббса, при нагревании, ударно-волновом нагружении или ином энергетическом воздействии претерпевают распад с изменением структуры (монотропное превращение), сопровождающийся экзотермическим эффектом. Энергонасыщенность таких материалов связана с наличием одной или нескольких метастабильных фаз с кристаллической структурой, отличающейся от структуры стабильных фаз в бинарных или многокомпонентных оксидных системах, содержащих оксид висмута. Эта особенность отличает такие метастабильные соединения от прочих энергонасыщенных материалов, в которых метастабильность достигает, например, за счет избыточной поверхностной энергии при диспергировании вещества.

МВОМ получают кристаллизацией метастабильного расплава при относительно низких температурах. Их отличает низкая температура плавления,

высокая устойчивость при комнатной температуре, высокая реакционная способность в момент распада, простота получения. В системах на основе V_2O_3 получен целый ряд материалов, обладающих уникальными пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, а также оптические материалы, сверхпроводники и др.

Оксид висмута (V_2O_3) уже давно применяется в качестве добавки в различных технологиях синтеза керамических материалов. Низкая вязкость в жидком состоянии, высокая жидкотекучесть, относительно низкая температура плавления (825°C), нетоксичность и превосходная реакционная способность (идеальный высокотемпературный растворитель в расплавленном состоянии, что позволяет ему реагировать со всеми известными веществами) делают его весьма перспективным связующим материалом.

В частности, известно много работ по получению варисторной керамики ZnO с добавкой V_2O_3 . В работе [3] по функциональному назначению

оксид висмута относят к межзерненным добавкам, способным влиять на свойства получаемого материала (напряжение пробоя, зернограничный барьер). В этом же качестве его применяют для получения высоковольтной варисторной керамики, используя метод сжигания с последующим спеканием [4].

Известно применение оксида висмута в качестве связующего и для получения керамики на основе оксида магния (MgO). В работе [5] Bi_2O_3 применяется в качестве связующего при жидкофазном спекании, в работе [6] – в сольвентно-термическом методе, а в [7] – золь-гель-методе.

Возможность применения не просто оксида висмута, а МВОМ впервые была продемонстрирована в работе [1] в качестве твердых порошковых связующих для синтеза высокоплотной керамики различного назначения (высокоплотные инертные высокотемпературные керамические материалы, бесвинцовая пьезокерамика, варисторы и др.). При этом основной особенностью и главным преимуществом применения материалов этого типа является высокая химическая активность метастабильных фаз и продуктов их распада “в момент перехода” (эффект Хедвалла [8]) – локального повышения температуры (вплоть до реализации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) при экзотермическом распаде метастабильных состояний, что обеспечивает связывание исходных частиц керамики еще до появления жидкой фазы.

Одними из наиболее изученных и предпочтительных бинарных систем, на основе которых можно получать оксидные висмутсодержащие метастабильные связующие, являются $Bi_2O_3-GeO_2$ [1, 2, 9, 10] и $Bi_2O_3-SiO_2$ [1, 2, 11, 12]. При этом силикатная система наиболее предпочтительна, т.к. содержит более доступный оксид кремния. В системе $Bi_2O_3-SiO_2$ в области метастабильного равновесия присутствуют два метастабильных соединения, имеющих довольно широкую область существования: $\delta-Bi_2O_3$ с гранецентрированной кубической решеткой и структурой типа флюорита и $\eta-Bi_2SiO_5$ со структурой типа Ауривиллиуса (рис. 1). Условия термического распада этих соединений также были изучены в работе [1] (рис. 2), где доказано, что на температуры и последовательность распада метастабильных фаз влияют скорость их нагревания и исходный состав.

Однако подробно влияние температуры и времени спекания, а также состава и количества введенного связующего на прочностные характеристики получаемой керамики не было исследовано.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния температуры, времени спекания, состава и количества введенного метастабильного связующего на прочностные свойства керамики, синтезируемой из литого MgO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы: оксид висмута(III) в α -модификации квалификации “ос. ч.”; оксид кремния в аморфном состоянии квалификации “ос. ч.”; периклаз технической чистоты (по данным элементного анализа – 3–5 мас. % примесей) [13].

Синтез метастабильного твердого связующего $\delta^*-Bi_2O_3$ проводили с помощью медленного (6–10 К/мин) охлаждения из расплава состава Bi_2O_3 : SiO_2 78 : 22 мол. %.

Периклаз предварительно дробили и измельчали, после чего смешивали и перетирали в яшмовой ступке с метастабильной фазой $\delta^*-Bi_2O_3$ в требуемых пропорциях (количество введенного связующего составляло 3–10 мас. %). Полученные смеси компактировали холодным прессованием с использованием ручного гидравлического пресса с нагрузкой 1000 Н. Спекание проводилось при температурах от 650 до 900°C без нагрузки. Время выдержки составляло 5 ч с учетом медленного нагрева и охлаждения во избежание растрескивания керамики при резком перепаде температур.

Макроструктуру поверхности образцов изучали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Исследование микроструктуры выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки и полировки (химическое травление не применялось). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_{α} -излучение). Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ проводили на настольном микроскопе HITACHI TM4000. Микротвердость измеряли на микротвердометре МТМ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пример макроструктуры керамики, спеченной в присутствии метастабильной фазы $\delta^*-Bi_2O_3$, приведен на рис. 3. Образец имеет характерный желтый цвет с вкраплениями довольно крупных частиц оксида магния и некоторого количества частиц, имеющих красноватый оттенок. Визуально частицы плотно прилегают друг к другу, образуя плотный керамический материал. При этом в образце присутствуют и довольно крупные поры,

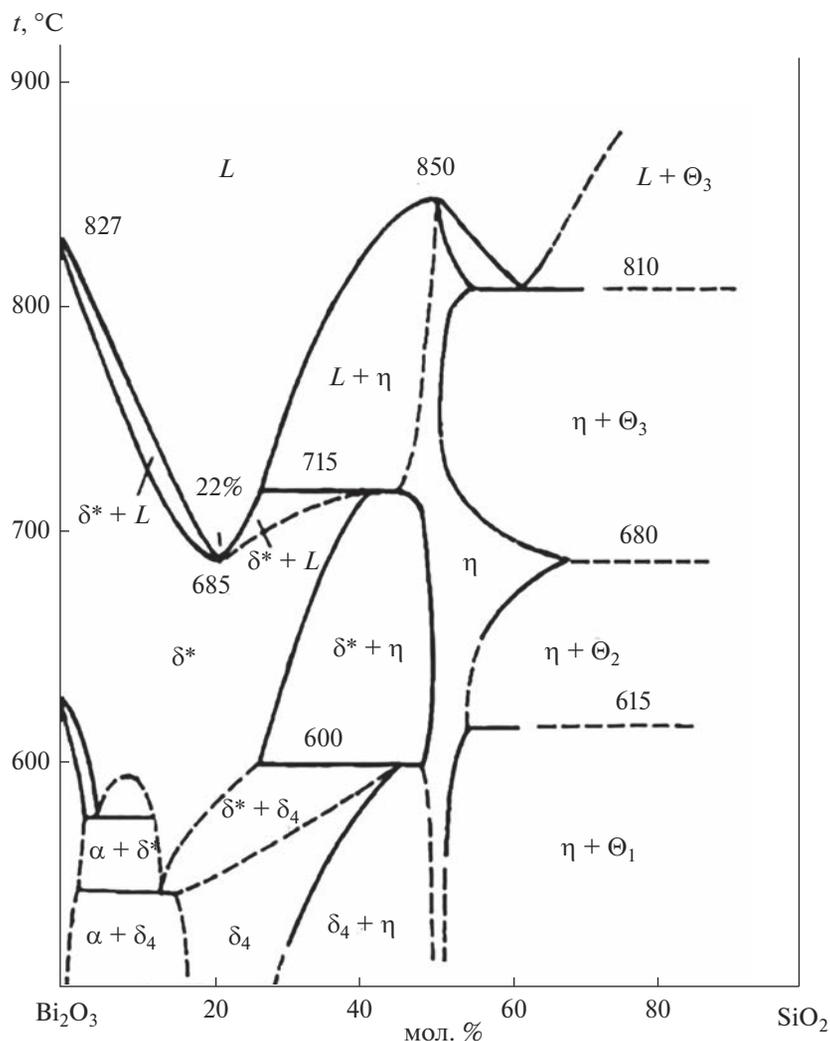


Рис. 1. Фазовая диаграмма стабильного и метастабильного равновесий системы Bi_2O_3 - SiO_2 , построенная по результатам охлаждения из зоны B [1].

хорошо заметные даже невооруженным глазом (рис. 3а). При спекании под давлением (рис. 3б) крупные поры в образце отсутствуют.

Микроструктура керамики с 3 мас. % δ^* - Bi_2O_3 показывает наличие большого количества разных по размеру частиц, спеченных в единый конгломерат (рис. 4а). При большем увеличении заметны следы светлых тонких образований как по границам зерен MgO , так и на их поверхности (рис. 4б). Учитывая, что шлиф является произвольным срезом через хаотично расположенные частицы материала, можно предположить, что данные образования являются результатом взаимодействия частиц периклаза и связующего. В материале также в большом количестве наблюдаются темные участки, которые можно принять за поры, одна-

ко, учитывая разброс в размерах исходных частиц периклаза, особенности керамического материала и пробоподготовки, возможно часть этих образований является результатом частичного выкрашивания образца при его шлифовке.

Также следует отметить, что в образце часто присутствуют довольно крупные (до 90 мкм) металлические включения, хорошо заметные по характерному металлическому блеску и отражению света при наблюдении в оптическом микроскопе (рис. 4в, 4г).

РФА полученной керамики показывает, что образец содержит 97–98 мас. % MgO и смесь из β - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (рис. 5) [14]. Точное количество связующего, особенно при небольшом его содержании, довольно сложно определить РФА.

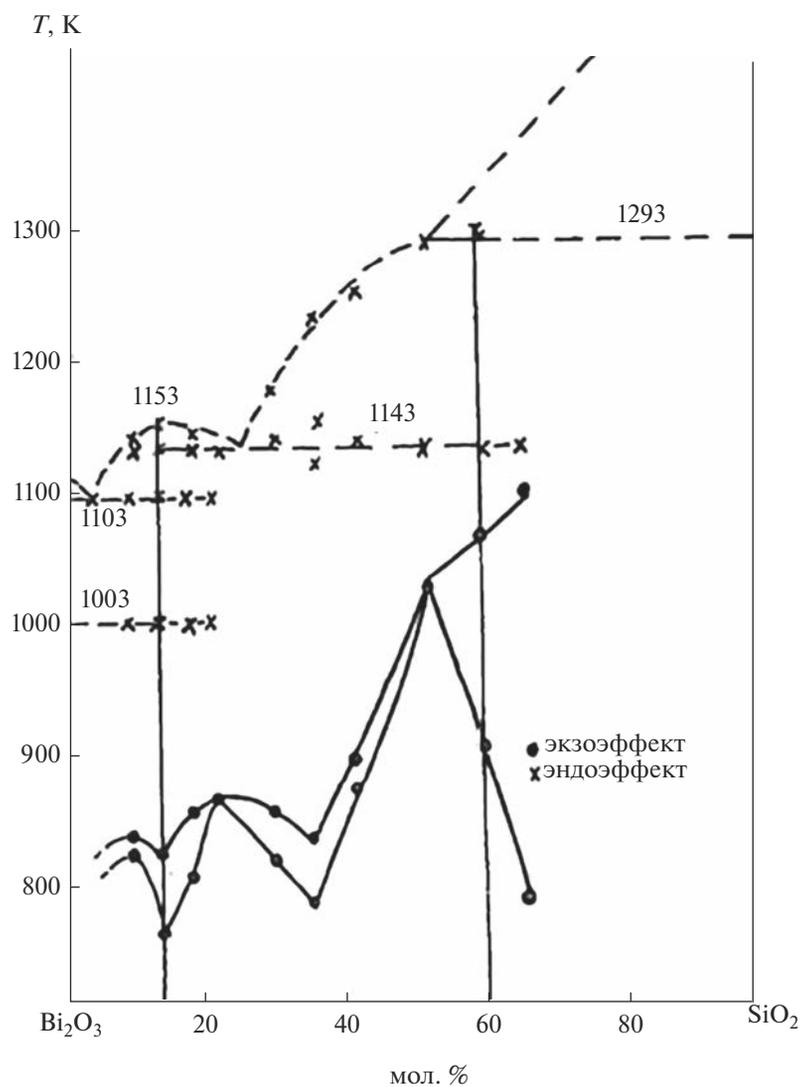


Рис. 2. Влияние фазового и компонентного составов метастабильных образцов на температуру их распада в системе Bi_2O_3 - SiO_2 (скорость нагревания 6 К/мин) [1].

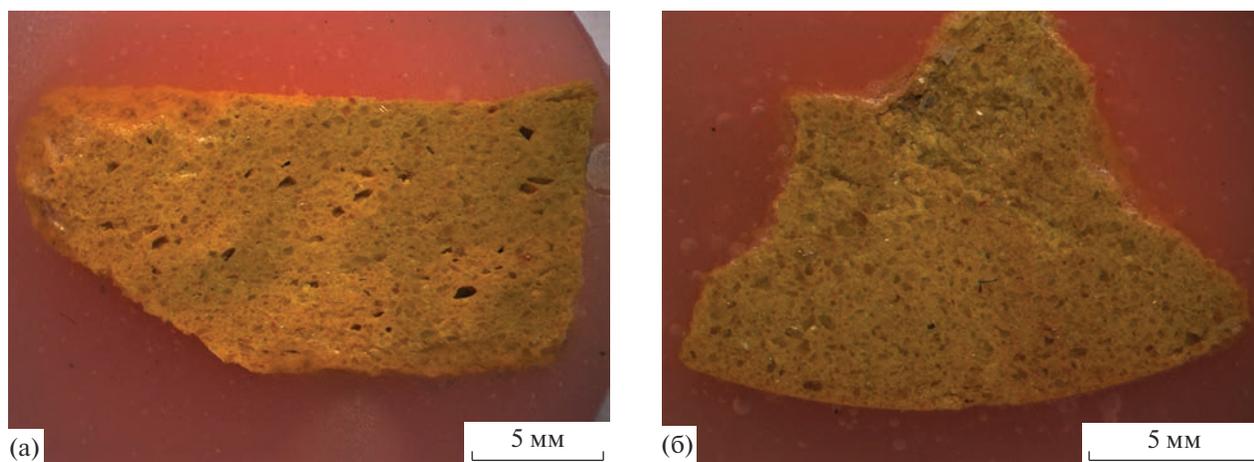


Рис. 3. Макроструктура образцов керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 , спеченной без давления (а) и под давлением (б).

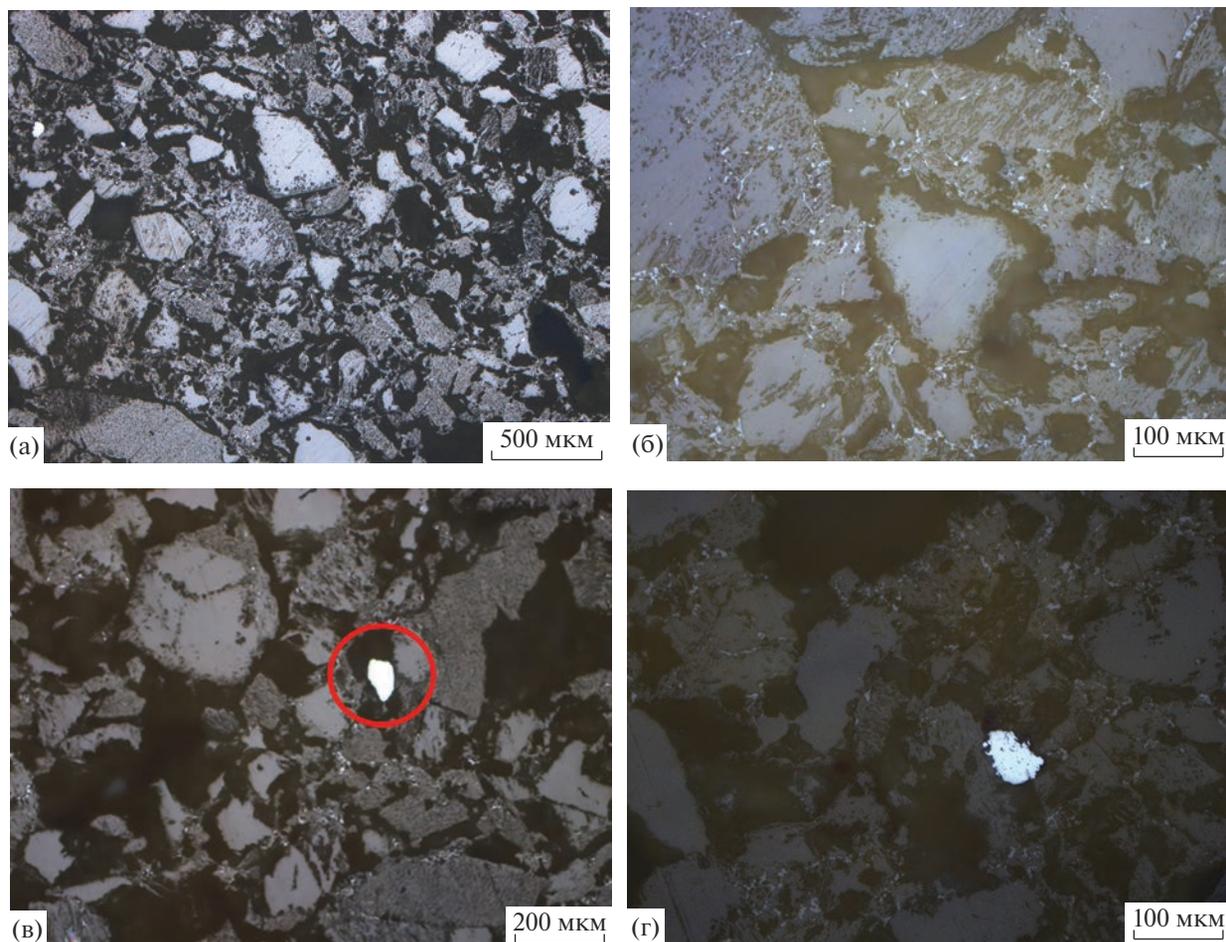


Рис. 4. Микросъемка образца спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 : общий вид (а, б); металлические включения на (в, г) — обведены красными кругами.

В данном случае видны слабые рефлексы указанных фаз. Наличие стабильного соединения $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ объясняется распадом δ^* - Bi_2O_3 при нагреве выше 600°C на смесь из $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Отсутствие же последнего на дифрактограмме и наличие β - Bi_2O_3 можно объяснить тем, что при распаде δ^* - Bi_2O_3 активно провзаимодействовал с MgO. Во время спекания керамики, по-видимому, часть метастабильной фазы активно взаимодействует с окружающими ее частицами оксида магния, меняя свой химический состав и не полностью превращаясь в продукты распада (стабильные соединения). Учитывая, что химический состав связующего (22 мол. % SiO_2) находится в области, богатой оксидом висмута (рис. 1), согласно диаграмме стабильного равновесия (рис. 2), при распаде обязательно будет образовываться большое количество $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, которое проявится на дифрактограмме. Наличие же β - Bi_2O_3 в керамике объясняется сложными фазовыми превращения-

ми при взаимодействии как с самим оксидом магния, так и с содержащимися в нем примесными элементами, благодаря которым данная фаза может не только появляться, но и активно стабилизироваться. Собственно фаза δ^* - Bi_2O_3 , используемая нами в качестве связующего компонента, также стабилизирована 22 мол. % SiO_2 , что обеспечивает ее сохранение до комнатных температур при синтезе и дальнейшее использование.

Изучение полученной керамики с помощью РЭМ показывает наличие значительного количества пор. Однако крупные темные участки, видимые на микроструктуре в оптическом микроскопе, оказались “рельефом”, который, по-видимому, образовался в результате частичного выкрашивания при пробоподготовке.

В образцах также хорошо заметны области взаимодействия частиц периклаза при помощи связующего (рис. 6, красные стрелки). Они представлены в виде своеобразных “швов” — светлых утолщений по границам более темных и

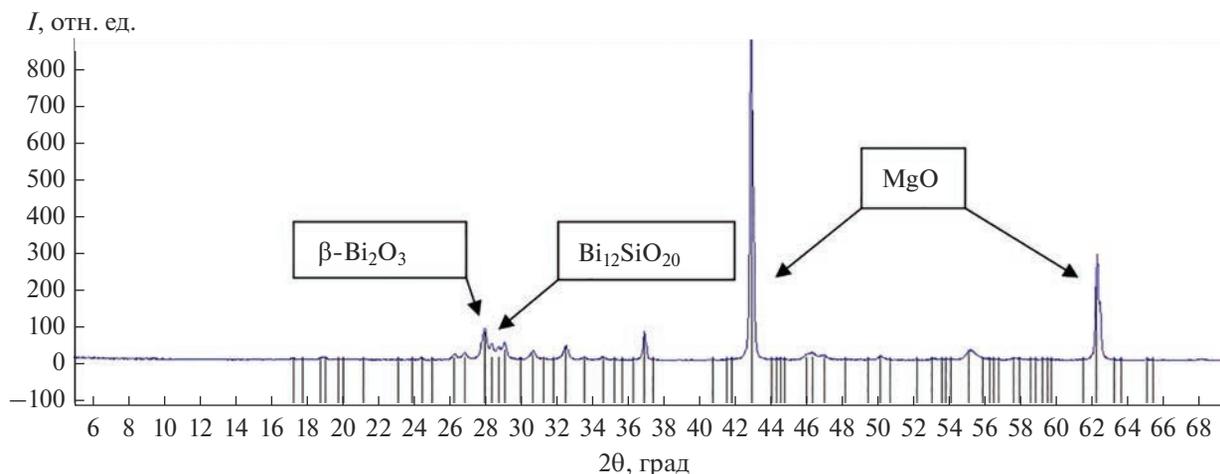


Рис. 5. Дифрактограмма образца спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 .

крупных частиц MgO — и выглядят как продукты взаимодействия MgO и связующего. Схожие по форме, но более светлые образования располагаются как по границам крупных и более мелких частиц оксида магния, так и на их поверхности (срез материала при шлифовке). Они также могут находиться и в “швах”.

При изучении цветового контраста по распределению элементов в материале (рис. 7б–7д) хорошо заметно, что в подобных светло-серых и серых участках сосредоточено много висмута и кремния. Это означает, что в данных участках мы действительно видим результат взаимодействия MgO и связующего δ^* - Bi_2O_3 .

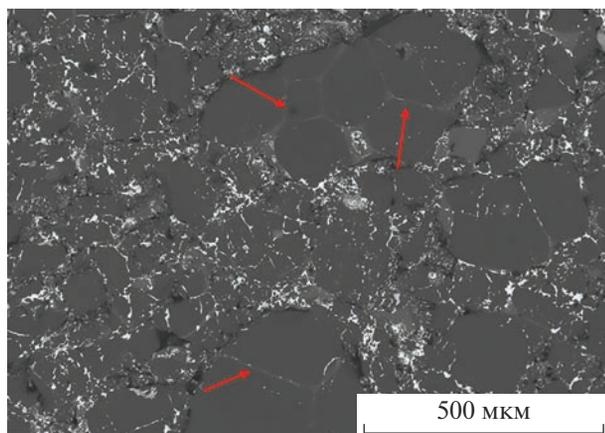


Рис. 6. Микрофотография образца спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 (стрелками обозначены участки взаимодействия частиц MgO между собой при помощи связующего).

При измерении твердости синтезируемых материалов было установлено, что при добавлении уже 3 мас. % связующего (δ^* - Bi_2O_3) удается получить довольно твердые керамические образцы. На рис. 8 видно, что при добавлении в периклаз 3 мас. % δ^* - Bi_2O_3 после спекания при 800°C образуется керамика с твердостью 508.5 HV , или около 49.7 HRC . Медленный нагрев с печью обеспечивает отсутствие жидкой составляющей при спекании. То есть δ^* - Bi_2O_3 , согласно диаграмме стабильного равновесия, при медленном нагреве сначала будет распадаться до смеси стабильных фаз $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и только потом плавиться (900°C — плавление $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, 1030°C — плавление $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Однако поскольку температура спекания существенно ниже (800°C), жидкости в объеме образца не будет. Таким образом, взаимодействие периклаза и δ^* - Bi_2O_3 осуществляется только за счет процессов распада последнего. И, как видно из полученных результатов, только благодаря этому эффекту удается получить довольно твердый материал. Это объясняется тем, что при температурах 600°C и выше происходит распад метастабильного δ^* - Bi_2O_3 , во время которого его кристаллическая структура приобретает высокую лабильность и он активно взаимодействует с поверхностью частиц плавленого оксида магния.

При использовании в качестве связующего чистого Bi_2O_3 , благодаря его высокой реакционной способности в расплаве (идеальный высокотемпературный растворитель, взаимодействующий со всеми известными веществами, плавление при 825°C) и высокой жидкотекучести, происходит частичное или полное растворение мелких частиц спекаемого материала и неравномерное

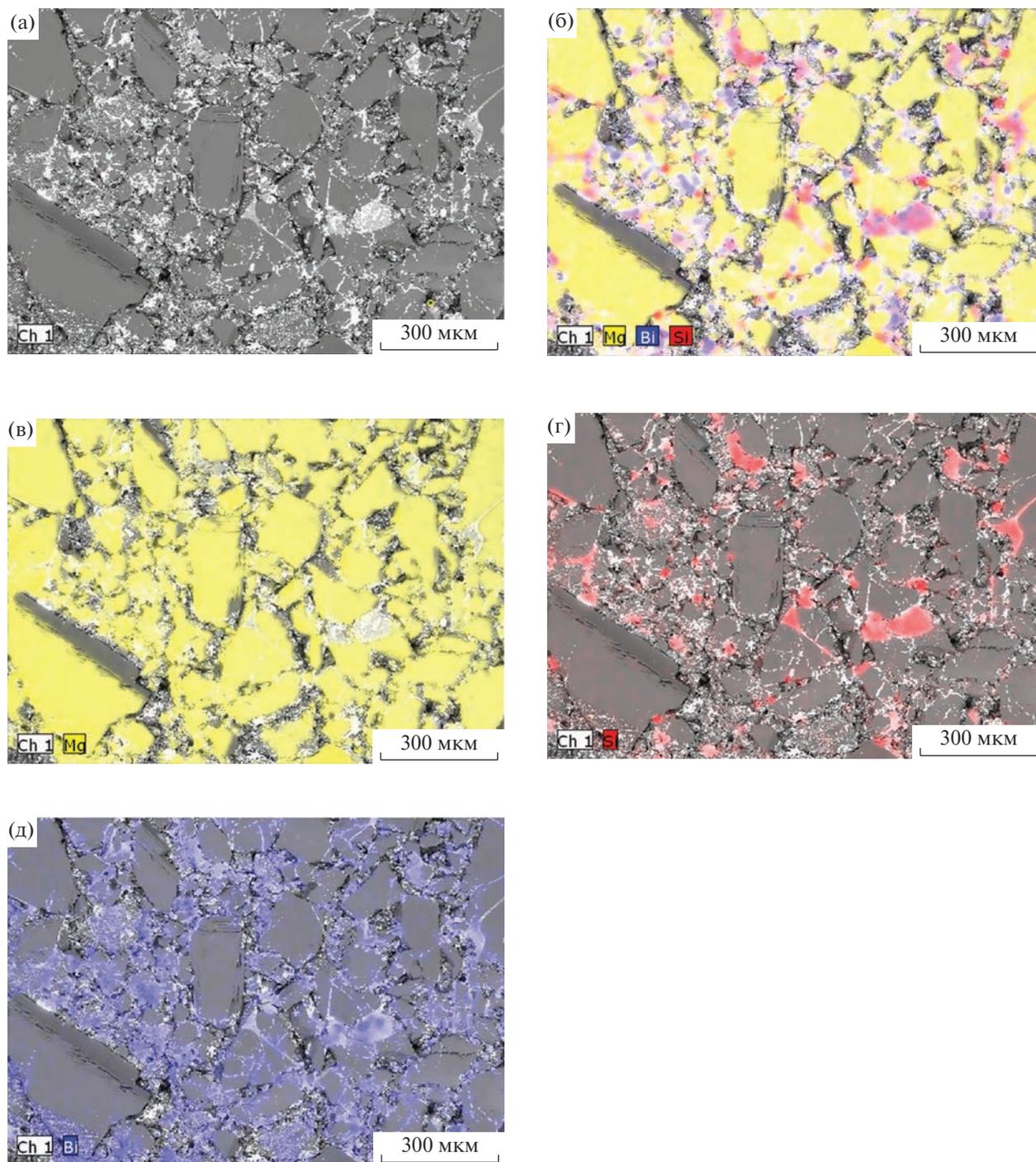


Рис. 7. РЭМ-изображения спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 ; а – общий вид; б – картирование по распределению Mg, Bi и O; в–д – картирование по распределению каждого из химических элементов в отдельности.

взаимодействие с крупными частицами. Расплав также может вытекать из образца, обедняя собой его верхние слои и обогащая нижние. Все это ведет к высокой неоднородности керамических материалов, а также к их “приплавлению” к подложке,

на которой ведется синтез. Повышение температуры спекания до температуры вблизи плавления $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при использовании в качестве связующего метастабильного δ^* - Bi_2O_3 не только не приводит к таким негативным последствиям, но и

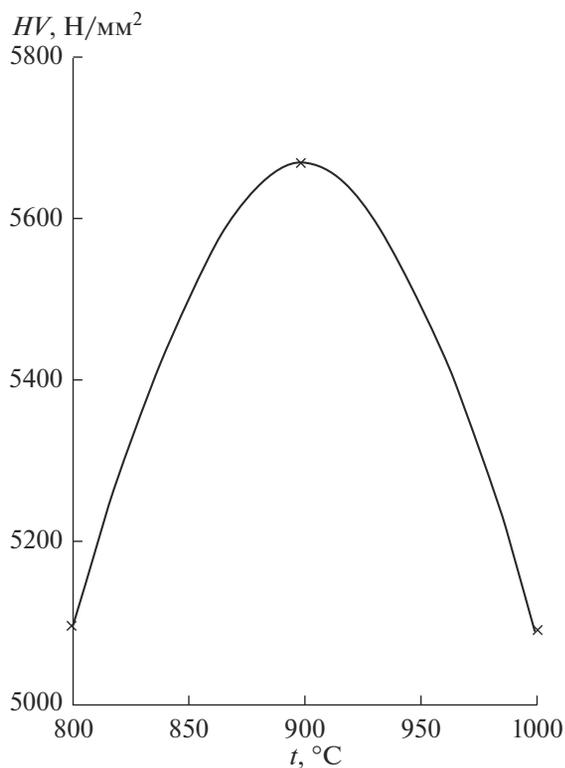


Рис. 8. Зависимость твердости образца керамики из MgO с использованием связующего δ^* -Bi₂O₃ от температуры синтеза: длительность синтеза 5 ч, содержание связующего 3 мас. %.

обеспечивает еще более глубокое взаимодействие связующего и периклаза. Это объясняется тем, что к моменту достижения 900°C большая часть связующего уже провзаимодействовала с периклазом (эффект “припекания”), образовав прочные связи, и даже возможное локальное образование жидкой фазы не приведет к ее вытеканию и неоднородности материала. На рис. 8 хорошо видно, что именно при температуре спекания 900°C твердость материала достигает максимальных значений: 565 HV (~53.5 HRC).

Однако при дальнейшем повышении температуры (вплоть до 1000°C, рис. 8) расплав уже гарантированно появляется в образце, да еще и в больших объемах, растворяет богатые оксидом висмута “припеченные” участки материала и приводит к тем же самым негативным последствиям, к которым приводит использование расплавленного чистого Bi₂O₃: частичному вытеканию, его смещению вниз по объему образца. И как следствие подобного процесса возникает неоднородность образца, взаимодействие с подложкой, падение уровня прочностных свойств керамики, что и видно на рис. 8.

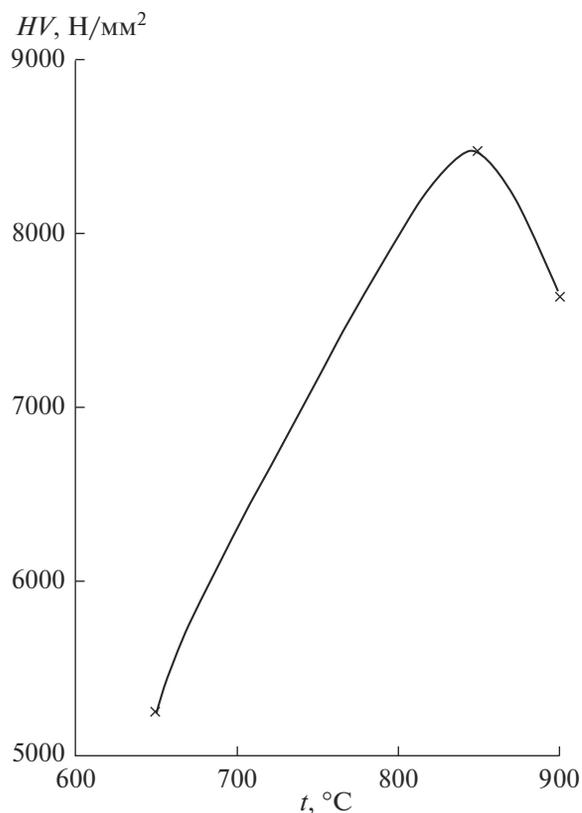


Рис. 9. Зависимость твердости образца керамики из MgO с использованием связующего δ^* -Bi₂O₃ от температуры синтеза: длительность синтеза 5 ч, содержание связующего 5 мас. %.

При увеличении содержания связующего в образце до 5 мас. % температурная зависимость может несколько смещаться, показывая наилучшие результаты прочностных свойств керамики при более низкой температуре синтеза – 850°C (рис. 9). Однако общий уровень твердости, даже с учетом некоторого падения при 900°C, намного выше, чем при 3 мас. % связующего.

На основании вышерассмотренных фактов оптимальной температурой спекания керамики была выбрана температура 900°C. Были также проведены исследования по выбору оптимального содержания связующего. Испытания показали (рис. 10), что вплоть до 10 мас. % δ^* -Bi₂O₃ твердость керамики будет непрерывно возрастать, достигая значений 905.5 HV (~67–68 HRC). Введение в керамику большего содержания метастабильного связующего не рассматривалось ввиду его довольно высокой стоимости, а также из-за высокой вероятности охрупчивания синтезируемой керамики.

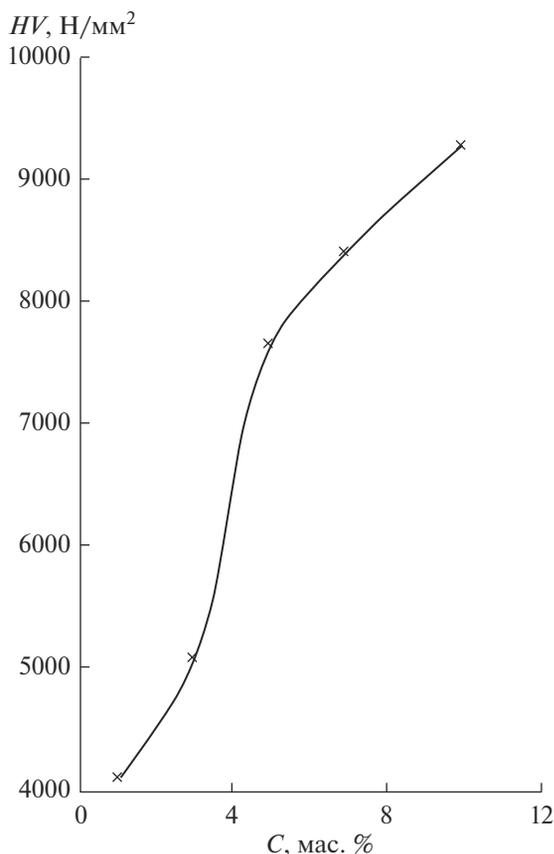


Рис. 10. Зависимость твердости образца керамики из MgO от содержания связующего δ^* - Bi_2O_3 : время синтеза 5 ч, температура синтеза 900°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры, времени спекания, состава и количества введенного метастабильного связующего δ^* - Bi_2O_3 на прочностные свойства синтезируемой из литого MgO керамики. Показано, что оптимальными параметрами синтеза являются: температура 900°C , время выдержки 5 ч (с учетом медленного нагрева и охлаждения), количество введенного δ^* - Bi_2O_3 3–10 мас. %.

Показано, что при указанных условиях синтеза, без использования механических нагрузок, удается получить плотную керамику с твердостью до 67–68 HRC.

Уникальной возможностью представленных в работе материалов является возможность связывания исходных частиц керамики за счет высокой химической активности метастабильных фаз и продуктов их распада “в момент перехода” — локального повышения температуры (вплоть до реализации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) — при экзотермическом распаде метастабильных состояний.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания по науке Сибирского федерального университета, проект № ФСР3-2020–0013.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”.

Использовано оборудование Центра коллективного пользования “Научоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья” ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
2. Zhreb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorg. Mater. 2003. V. 39. № 2. P. S121–S145. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000008890.41755.90>
3. Tan D.Q., Irwin P.C., Youns A. Electronic Device and Method: Патент № 8217751 США. 2012.
4. Громов О.Г., Савельев Ю.А., Тихомирова Е.Л., Данилин А.Н., Колобов В.В., Локишин Э.П., Калинин В.Т. Получение высоковольтной варисторной керамики ZnO // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 572–575. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15050048>
5. Jonghe L.C., Srikanth V. Liquid-Phase Sintering of MgO– Bi_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 7. P. 356–358. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05941.x>
6. Li E.-J., Xia K., Yin S.-F., Dai W.-L., Luo S.-L., Au C.-T. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Bi_2O_3 –MgO Composites // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 125. № 1–2. P. 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.013>
7. He H., Chen D., Zhao Z. Research on the Preparation of Bi_2O_3 –MgO Composite Material and its Photocatalytic Activity // Ind. Water Treatment. 2015. V. 35. № 4. P. 53–55.
8. Hedvall J.A. Reaktionen im festen Zustand. Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes // Angew. Chem. 1936. V. 49. № 49. P. 875–879.
9. Тананаев И.В., Скорилов В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системе Bi_2O_3 – SiO_2 (GeO_2) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2024–2028.
10. Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава

- $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ при различных условиях охлаждения // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060162>
11. Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Модель строения расплавов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ЭО}_2$ (где Э – Si, Ge) // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2028–2032.
 12. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И. Расплавление в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1462–1470.
 13. Крылова В.В. Особенности образования и распределения примесей в плавленом периклазе: Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. Новосибирск: Объединенный ин-т геол., геофиз. и минералогии СО РАН, 1992. 18 с.
 14. Djordjevic N. Influence of Bi_2O_3 on Sintering and Crystallization of Cordierite Ceramics // Sci. Sintering. 2005. V. 37. № 3. P. 189–197. <https://doi.org/10.2298/SOS0503189D>