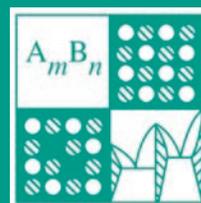


Том 59, Номер 4

ISSN 0002-337X
Апрель 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 4, 2023

Структурные характеристики и фотоэлектрические свойства химически осажденных пленок PbS, легированных йодом	
<i>Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, В. И. Воронин, А. В. Поздин, Е. С. Борисова, И. А. Анохина</i>	363
Структуро- и фазообразование в системах Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N при осаждении покрытий ионно-плазменным вакуумно-дуговым методом	
<i>В. С. Сергеевнин, Д. С. Белов, И. В. Блинков, А. П. Демиров, А. В. Черногор, И. В. Щетинин</i>	374
Атомно-слоевое осаждение алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием триметилалюминия, оксотетрахлорида молибдена и воды	
<i>А. М. Максумова, И. С. Бодалёв, С. И. Сулейманов, Н. М.-Р. Алиханов, И. М. Абдулагатов, М. Х. Рабаданов, А. И. Абдулагатов</i>	384
Синтез и спектрально-люминесцентные свойства медьсодержащих материалов на основе моноклинного PbCd ₂ V ₆ O ₁₂	
<i>Т. Н. Хамаганова</i>	394
Влияние изоморфных замещений в трикальцийфосфате Ca ₃ (PO ₄) ₂ на микроструктурные и химические свойства получаемых из него фосфатных цементов	
<i>Ш. А. Мусоев, А. В. Кнотько</i>	399
Термическая стабильность и люминесцентные свойства церийсодержащего трикальцийфосфата	
<i>Ю. О. Никитина, Н. В. Петракова, С. А. Козюхин, В. П. Сиротинкин, А. А. Коновалов, Ю. Ф. Каргин, С. М. Баринов, В. С. Комлев</i>	408
Лазерная аморфизация кристаллической фазы в объеме термостабильного литиевоалюмосиликатного ситалла	
<i>А. С. Наумов, С. В. Лотарев, А. С. Липатьев, Г. Ю. Шахгильдян, С. С. Федотов, Е. В. Лопатина, И. А. Каратеев, В. Н. Сигаев</i>	419
Влияние комплексов эрбия на антистоксовую люминесценцию керамики Y ₂ O ₂ S:Er	
<i>А. Н. Грузинцев</i>	425
Синтез композита на основе ZrN азотированием смеси циркон + алюминий в режиме горения	
<i>О. Г. Крюкова, Т. А. Крылова</i>	432
Тройные интерметаллиды R ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), Pr ₂₁ Ru _{8.2} In ₅ и Gd ₆ Ru ₂ In с большим содержанием редкоземельных элементов	
<i>Д. В. Седельников, Ж. М. Куренбаева, Е. В. Мурашова</i>	438
Микроструктура и ударная вязкость игольчатого феррита в сварных соединениях низколегированной стали по результатам множественных испытаний на ударный изгиб	
<i>М. М. Кантор, В. В. Судьин, В. А. Боженков, К. А. Солнцев</i>	451
Расчет базисной линии теплоемкости вещества в модели двухфазной области при отсутствии фазовых и других переходов	
<i>С. В. Терехов</i>	468

УДК 546.22/.24

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ

© 2023 г. Л. Н. Маскаева^{1, 2, *}, В. Ф. Марков^{1, 2}, В. И. Воронин³,
А. В. Поздин¹, Е. С. Борисова¹, И. А. Анохина⁴

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

²Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620062 Россия

³Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

⁴Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.08.2022 г.

После доработки 23.10.2022 г.

Принята к публикации 23.10.2022 г.

Установлено ингибирующее действие йодида аммония NH_4I на кинетику роста пленки сульфида свинца при варьировании его исходной концентрации в растворе в пределах 0.05–0.40 М. Введение ингибитора способствует уменьшению размеров зерен, увеличению до ~13% частиц нанодиапазона и до 3.7 ат. % йода в составе пленок PbS в зависимости от условий синтеза. По результатам рентгеновских исследований установлено, что синтезированные слои сохраняют кубическую структуру $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). При повышении концентрации ингибирующей добавки в растворе наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки сульфида свинца от 0.59315(1) до 0.59442(3), что связано с замещением серы йодом в кристаллической решетке PbS. Максимум спектральной чувствительности и “правая” граница фотоответа пленок PbS сдвигаются в коротковолновую область – с 2.5 до 2.2 мкм и с 3.0 до 2.8 мкм соответственно, что может быть следствием образования широкозонной фазы PbI_2 . Низкотемпературными исследованиями пленок, осажденных в присутствии 0.15 и 0.25 моль/л NH_4I , определены значения термической ширины запрещенной зоны, составившие 0.46 и 0.51 эВ при энергии активации примесных акцепторных уровней соответственно 0.135 эВ и 0.153 эВ. Легированные йодом пленки PbS имеют относительно высокую вольт-ваттную чувствительность к ИК-излучению за счет инверсии зон проводимости ($n \rightarrow p$) при аномально малых значениях постоянной времени.

Ключевые слова: сульфид свинца, тонкие пленки, химическое осаждение, легирование, йодид аммония, спектральная характеристика, термическая ширина запрещенной зоны, вольт-ваттная чувствительность

DOI: 10.31857/S0002337X23040061, EDN: VTOPPB

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид свинца PbS – узкозонный полупроводник (0.41 эВ при 300 К), регистрирующий излучение в инфракрасном диапазоне (0.4–3.0 мкм), до сих пор вызывает повышенный интерес, благодаря его успешному технологическому применению. Перспективность использования сульфида свинца обусловлена его уникальными функциональными свойствами (электрофизическими и фотоэлектрическими), которые можно регулировать, изменяя размер и форму зерен. Это обеспечивает сульфиду свинца потенциальные преимущества в

различных приложениях, включая ИК-детекторы [1], сенсоры для определения токсичных соединений в воздухе и тяжелых металлов в водной среде [2, 3], преобразователи солнечной энергии [2, 4–9] и светоизлучающие диоды [10]. Исследовательские работы по синтезу тонкопленочного сульфида свинца интенсивно развиваются не только из-за указанных приложений, но и ввиду возможности применения в качестве фотоактивного слоя в перовскитных фотоэлектрических элементах на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [11, 12], устройствах на основе p – n -переходов, таких как светодиоды [13], компоненты памяти [14] и фотодетекторы [15, 16].

Из известных физических и химических методов получения пленок сульфида свинца по своей простоте, эффективности и возможности дозированного легирования в процессе роста выделяется технология химического осаждения, не требующая высоких температур и давлений.

Обзор литературы показал, что важную роль в приобретении фотопроводящих свойств химически осажденными слоями сульфида свинца с управляемыми характеристиками играют примеси, которые могут входить в решетку сульфида свинца и играть роль доноров или акцепторов. Например, при окислении PbS адсорбированный на микродефектах кристаллитов кислород поглощается зернами слоев за счет химического связывания с образованием кислородсодержащих соединений ($2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, PbO , PbSO_4 , $n\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, PbSO_3) [17, 18], выступающих в полупроводнике как акцепторная примесь.

Введение кислородсодержащих примесей в пленку PbS может быть реализовано добавкой в реакционный раствор окислителей [19, 20], например, сульфата натрия Na_2SO_3 [21], пероксида водорода H_2O_2 [22, 23], пиросульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [24], смеси пероксодисульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 [25, 26].

Сульфид свинца в соответствии с фазовой диаграммой Pb–S обладает нестехиометрией из-за незначительного избытка атомов свинца по отношению к сере [27] и в связи с этим является полупроводником *n*-типа. С точки зрения представлений о механизме фотопроводимости в поликристаллических пленках PbS обязательными условиями высокой фоточувствительности являются инверсия типа проводимости от электронной к дырочной, а также высокая степень компенсации примесных уровней в объеме кристаллитов [24, 28].

В подавляющем большинстве публикаций, посвященных синтезу пленочного сульфида свинца методом химического осаждения, вопрос о применении легирующих галогенидсодержащих примесей не обсуждается. В качестве исключения можно указать работу, в которой рассмотрено легирование пленок сульфида свинца бромидом калия KBr и установлено изменение проводимости с *n*-типа на *p*-тип [29]. В результате авторами была получена экстремальная зависимость фоточувствительности от концентрации бромида калия. Однако исследователи, несмотря на то что используется для химического осаждения реакционная смесь содержит значительно превышающую концентрацию окислителя в виде сульфата натрия Na_2SO_3 (0.08 моль/л) по сравнению с концентрацией бромида калия KBr $(1.4\text{--}8.4) \times 10^{-4}$ моль/л, акцентируют внимание на отсутствии брома в пленках PbS, не упоминая об образовании кислородсодержащих соединений. Хотя именно последние, по мнению [21], обязательно образуются в слое в

присутствии Na_2SO_3 , обеспечивая изменение типа проводимости пленок PbS. Возникает вопрос, какое именно соединение, KBr или Na_2SO_3 , явилось причиной инверсии зон проводимости в тонкопленочном сульфиде свинца. Неоднозначность установленного в [29] эффекта, а также влияния галогенидсодержащих соединений на морфологию, кристаллические характеристики слоев PbS и величину фоточувствительности тонкопленочных слоев сульфида свинца требует дальнейшего изучения.

Настоящая работа посвящена изучению связи между фотоэлектрическими свойствами, морфологией, составом и кристаллической структурой химически осажденных пленок PbS в присутствии легирующей добавки йодида аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки PbS получали на предварительно обезжиренных подложках из ситалла марки СТ-50-1 и фотостекла химическим осаждением из реакционной смеси, в состав которой входили ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, водный раствор аммиака NH_4OH , тиомочевина $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ и варьируемое количество йодида аммония NH_4I от 0.05 до 0.40 моль/л, по методике, подробно описанной в [30]. Химическое осаждение проводили в течение 90 мин в термостате марки ТС-ТБ-10 при 353 К с точностью поддержания температуры синтеза $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Толщину полученных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4М с погрешностью 10%.

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Scanning Electron Microscope Tescan Vega 4 LMS с энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDS) Oxford Xplore EDS – AZtecOne. Точность определения элементного состава пленок составляла около 10%. Размер частиц определяли с помощью программного продукта Measur-eq с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Origin.

Рентгеновские исследования осажденных пленок проводили в интервале углов 2θ от 20° до 80° с шагом 0.01° и временем сканирования 10 с в точке на дифрактометре Bruker-8 в CuK_α -излучении. Уточнение структурных параметров пленок проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвельда [31, 32] с использованием программы Fullprof [33]. Для разделения вкладов размера зерен и деформации в изучаемых пленках в ширину дифракционных отражений использовали уравнение Уильямсона–Холла [34]

$$\beta \cos \theta = 0.9\lambda/D + 4\epsilon \sin \theta, \quad (1)$$

где D – средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), принимаемого за средний размер частиц, β – полуширина рефлекса в радианах, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, $\varepsilon = \Delta d/d$ – деформация, d – межплоскостное расстояние.

Относительные спектральные характеристики фоточувствительности снимали с использованием двойного монохроматора SPM-2 на частоте модуляции излучения 400 Гц. Одночастотный измерительный канал представлял собой повторение части измерительного канала с источником смещения установки УФИ-1 [35]. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа накаливания КГМ-12-100, режим работы которой был стабилизирован по току с точностью $\pm 0.2\%$. Запись спектров осуществлялась в автоматическом режиме в диапазоне длин волн 0.4–3.0 мкм с шагом 0.05 мкм.

Низкотемпературные исследования пленок проводили в вакууме с остаточным давлением 0.1 Па в интервале 213–333 К с использованием термоэлектрического охладителя, работающего на эффекте Пельтье.

Фоточувствительные свойства пленок изучались с использованием изготовленных на их основе чувствительных элементов (5×5 мм²) с электрохимически нанесенными никелевыми омическими контактами. Измерение вольт-ваттной чувствительности синтезированных пленок проводили на специализированном стенде К.54.410 с источником ИК-излучения в виде АЧТ (абсолютно черного тела) с температурой 573 К при облученности чувствительного элемента 1×10^{-4} Вт/см², частоте модуляции излучения 800 Гц и напряжении смещения 50 В. Фотоотклик регистрировали в виде падения напряжения на согласованном нагрузочном сопротивлении.

Тип проводимости осажденных пленок определяли по знаку термо-ЭДС при создании градиента температур в области зондовых контактов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и элементный состав. Объектом исследования служили пленки сульфида свинца, полученные химическим осаждением из аммиачно-цитратной реакционной ванны при варьировании концентрации йодида аммония от 0 до 0.4 моль/л. С повышением концентрации легирующей добавки наблюдалось уменьшение толщины образующегося слоя PbS с ~500 до 130 нм, наглядно демонстрирующее ингибирующее действие NH₄I. Это обусловлено уменьшением концентрации свободных ионов Pb²⁺ в связи с образованием в водном растворе комплексных и малорастворимых соединений свинца (PbI⁺, PbI₂, PbI₃⁻, PbI₄²⁻, PbOH₂,

Pb(OH)₂) [36]. Одновременно существует вероятность уменьшения концентрации сульфид-ионов S²⁻, вызванная замедлением скорости гидролитического разложения тиомочевина при понижении pH реакционной смеси из-за введения NH₄I.

По результатам электронно-микроскопических исследований выяснилось значительное влияние вводимой йодсодержащей добавки на морфологию и гранулометрический состав осаждаемых пленок. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения слоев PbS, осажденных в течение 90 мин из реакционной ванны в отсутствие добавки NH₄I (а) и при ее содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), 0.2 (д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения частиц по размерам. Хорошо видно, что полученные слои имеют различную микроструктуру, а характер распределения в них зерен по размерам является мономодальным. Пленка индивидуального сульфида свинца (рис. 1а) характеризуется плотноупакованной структурой и состоит из хорошо ограниченных кристаллитов со средним размером 400–800 нм (~60%), имеющих преимущественную ориентацию (111). Присутствие 0.05 моль/л NH₄I в реакторе не изменяет форму зерен, но приводит к уменьшению их размеров до 200–500 нм (~74% от общего числа) и появлению ~3% частиц нанодиапазона (рис. 1б). Повышение концентрации допанта до 0.10 моль/л сопровождается увеличением числа зерен с меньшим размером (150–350 нм) до 80% и ростом доли наночастиц до 7% (рис. 1в). Дальнейшее увеличение концентрации йодида аммония до 0.15 (г), 0.20 (д) и 0.25 моль/л (е) способствует формированию более однородных тонкопленочных слоев, состоящих на 80, 70 и 55% из зерен средних размеров 150–300 нм и до 10, 11 и 13% наночастиц соответственно.

Таким образом, в результате введения в реакционную смесь NH₄I происходит изменение формы зерен и уменьшение их размеров с увеличением доли наночастиц и формированием довольно однородной микроструктуры слоя.

Проведенный энергодисперсионный элементный анализ показал, что в тонкопленочных слоях, легированных йодом PbS(I), содержится 48.5–51.7 ат. % свинца и 47.4–47.9 ат. % серы, т.е. присутствует незначительный избыток металла по сравнению с халькогеном, аналогично нелегированной пленке PbS, включающей 52.5 ат. % свинца и 47.5 ат. % серы (табл. 1). При повышении концентрации йодида аммония в растворе с 0.05 до 0.25 моль/л в пленках сульфида свинца наблюдается девятикратное увеличение содержания йода – от 0.4 до 3.7 ат. %. При этом обращает на себя внимание изменение электронного типа проводимости на дырочный начиная с 0.01 моль/л NH₄I в растворе.

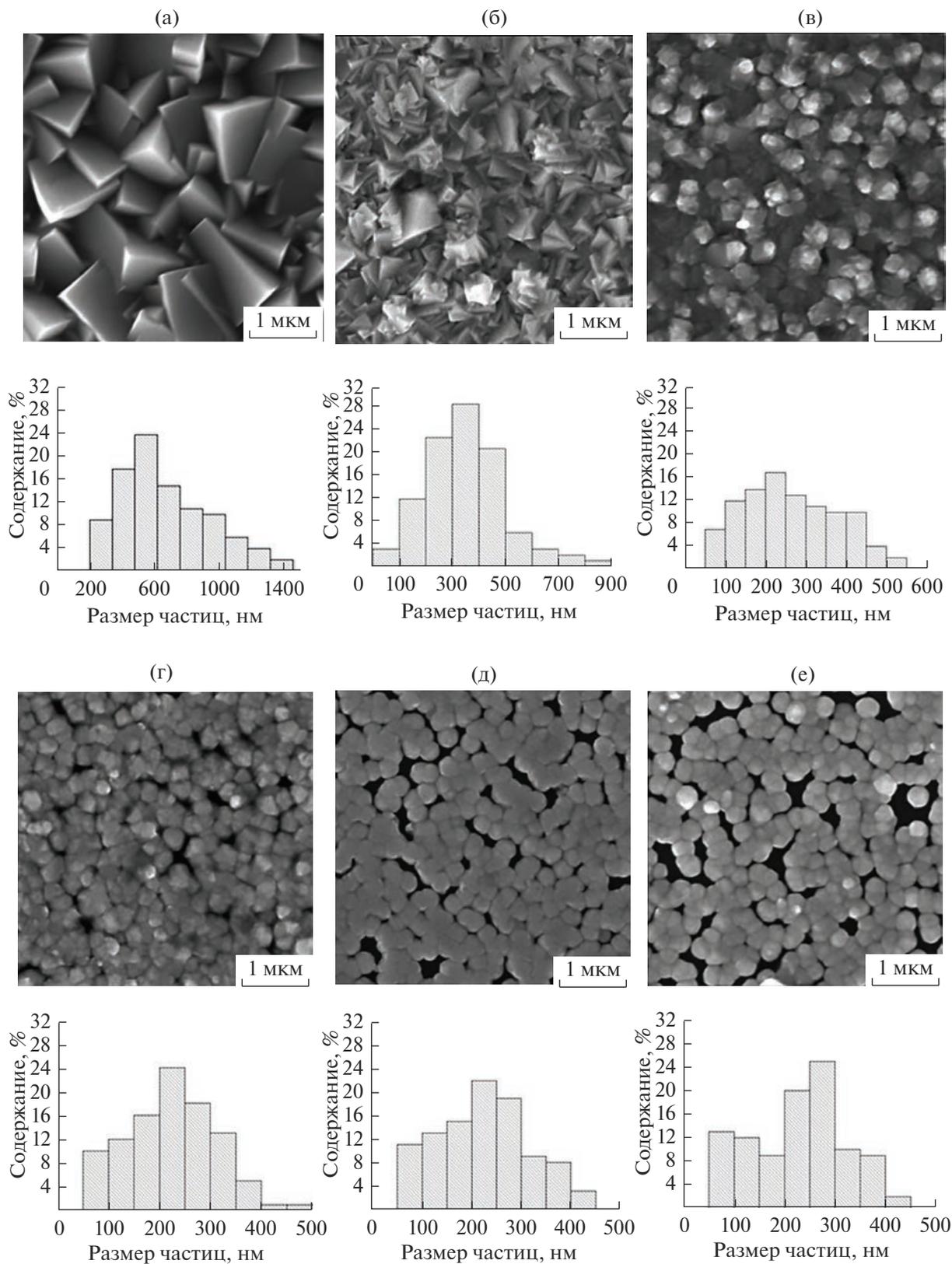


Рис. 1. Электронные микрофотографии пленок PbS в отсутствие добавки NH_4I (а) и при ее содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), 0.2 (д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения в них частиц по размерам.

Таблица 1. Результаты элементного анализа и определения типа проводимости пленок PbS(I), осажденных при 353 К из аммиачно-цитратной реакционной смеси в течение 90 мин, в зависимости от концентрации NH₄I

Пленка	Содержание элемента, ат. %			Тип проводимости
	Pb ± 0.5	S ± 0.5	I ± 0.3	
PbS	52.5	47.5	–	<i>n</i>
PbS (0.05 M NH ₄ I)	51.7	48.0	0.4 ± 0.1	<i>n</i>
PbS (0.10 M NH ₄ I)	51.1	47.7	1.2 ± 0.2	<i>p</i>
PbS (0.15 M NH ₄ I)	49.9	47.4	2.7 ± 0.3	<i>p</i>
PbS (0.20 M NH ₄ I)	49.1	47.9	3.0 ± 0.3	<i>p</i>
PbS (0.25 M NH ₄ I)	48.9	47.7	3.4 ± 0.3	<i>p</i>
PbS (0.30 M NH ₄ I)	48.5	47.8	3.7 ± 0.4	<i>n/p</i>

Таблица 2. Параметр решетки a_{B1} , толщина пленок h , количество зерен с преимущественной ориентацией (200)_{B1}, параллельной плоскости подложки ($T_{(200)}$), среднее количество микродеформаций $\langle \Delta d/d \rangle$ и размер ОКР D в пленках PbS(I), осажденных на подложки из фотостекла

[NH ₄ I], моль/л	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
h , нм	430	330	210	170	160	120
a_{B1} , нм	0.59315(1)	0.59370(1)	0.59410(1)	0.59428(2)	0.59432(2)	0.59442(3)
$T_{(200)}$, %	13.7	22.8	18.0	15.9	13.3	15.8
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	13.6	15.7	17.3	18.9	21.2	20.2
D , нм	249	145	114	90	97	65

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что по мере повышения концентрации допанта в реакционной смеси происходит увеличение содержания йода при снижении содержания свинца и незначительном колебании концентрации серы в пленках.

Кристаллическая структура. Важнейшими параметрами пленок PbS, определяющими их фоточувствительные свойства при варьировании концентрации йодида аммония в реакционной смеси, наряду с морфологическими особенностями являются их структурные характеристики, т.е. тип кристаллической решетки, размеры зерен, дефектность структуры и внутренние микронапряжения. На рентгенограммах пленок сульфида свинца, легированных йодом PbS(I), приведенных на рис. 2а, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для кубической гранцентрированной решетки типа NaCl ($B1$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Обращает на себя внимание значительное уменьшение интенсивности рефлексов с повышением концентрации NH₄I в реакционной смеси, обусловленное снижением толщины осаждаемых пленок примерно в 4 раза.

Для оценки изменений на рентгенограммах был выполнен полнопрофильный анализ Ритвельда с использованием пакета программ FullProf, что су-

щественно повысило точность и надежность результатов.

На рис. 2б приведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы для пленки PbS(I), осажденной на стекле из реакционной смеси, содержащей 0.05 моль/л NH₄I, и ее теоретического профиля, рассчитанного по известной модели кристаллической решетки $B1$ путем варьирования ряда структурных характеристик. Видна хорошая сходимость экспериментальных данных с расчетом, выполненным с учетом всех индивидуальных особенностей структурного состояния пленки PbS(I). Подобный анализ был выполнен для всех рентгенограмм обсуждаемых пленок PbS(I). Его результаты в зависимости от концентрации NH₄I в реакционной смеси приведены в табл. 2.

Смещение рефлекса (311)_{B1} в область меньших углов 2θ (вставка на рис. 2б) сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки a_{B1} обсуждаемых пленок PbS(I) от 0.59315(1) до 0.59442(3) нм с повышением концентрации йодида аммония в реакционной ванне. Одной из наиболее вероятных причин этого может быть замещение сульфид-ионов S²⁻ радиусом 0.184 нм большими по размеру ионами I⁻ (0.220 нм) и образованием PbI₂ в кристаллической решетке PbS. Однако рефлексы примесной фазы на рентгенограммах не обнаружены в связи с содержанием

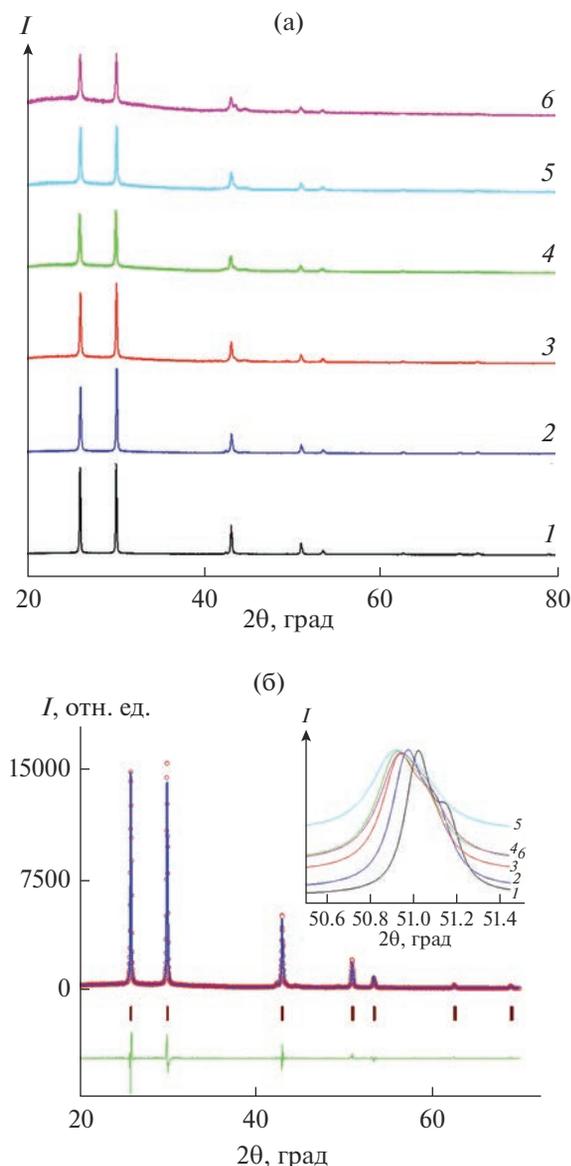


Рис. 2. Экспериментальные рентнограммы пленок $\text{PbS}(I)$, осажденных в присутствии 0.05 (1), 0.10 (2), 0.15 (3), 0.20 (4), 0.25 (5), 0.30 моль/л NH_4I (6) (а); экспериментальные (кружки) и расчетные (оггибающие линии) рентнограммы пленок PbS , осажденных в присутствии 0.15 моль/л NH_4I (нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом, штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы $B1$); на вставке показано смещение отражения от грани $(311)_{B1}$ в область меньших углов 2θ (б).

этой фазы ниже погрешности измерений ($\sim 2\%$), что не позволило оценить количество PbI_2 в структуре сульфида свинца.

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентнограммах всех пленок, были уширены за счет как уменьшения ОКР, так и наличия микродеформаций в объеме зерен. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение от-

ражений для оценки среднего размера зерен и микродеформаций выполнено с использованием традиционного подхода на примере рентнограммы пленки $\text{PbS}(I)$, полученной из реакционной ванны с содержанием 0.15 моль/л NH_4I (рис. 3). На вставке показана зависимость физического уширения от угла в виде $\beta(2\theta) \cos\theta$ от $\sin\theta$. Наклон этих зависимостей указывает на наличие микродеформаций в зернах, а отсекаемый отрезок на оси ординат ($\sin\theta = 0$) дает их размер. Наличие микродеформаций обусловлено тем, что ионы йода, замещающая серу или внедряясь в кристаллическую решетку PbS , являются дефектами, что способствует возникновению и росту микронапряжений от 13.6×10^{-4} до $(20.2\text{--}21.2) \times 10^{-4}$. Одновременно наблюдается монотонное уменьшение ОКР (D) от 249 до 65 нм.

Согласно проведенному анализу, в пленках происходит процесс разбиения объема зерен на ОКР или микродомены с изотропной формой. Их размер, как правило, меньше диаметра зерен, определяемого растровой электронной микроскопией (рис. 1), хотя зависимость от концентрации NH_4I в растворе сохраняется. Отметим, что растровой электронной микроскопией определяется латеральный размер зерен, т.е. в плоскости пленки, а рентгеновской дифракцией – размер на основе объемной формы зерен. Исходя из этого размер ОКР ограничен толщиной пленки, тогда как латеральный размер зерна не ограничен, поэтому форму зерен можно представить в виде сплюснутого вдоль вертикальной оси эллипсоида или шара.

Еще одним параметром, влияющим на интенсивность дифракционных отражений, является частичная ориентация зерен плоскостью $(200)_{B1}$ относительно подложки (текстурированность). Как видно из табл. 2, коэффициент текстурированности $T_{(200)}$ увеличивается от 13.7 до 22.8% и затем монотонно понижается до $\sim 13\text{--}15\%$.

Таким образом, проведенные исследования показывают существенное изменение морфологии, состава и кристаллической структуры пленок PbS , синтезированных в присутствии различных концентраций йодида аммония.

Фотоэлектрические свойства. Основными параметрами фотодетекторов, определяющими их практическое использование, являются диапазон спектральной чувствительности, вольт-ваттная чувствительность, темновое сопротивление и постоянная времени. В работе была проведена оценка этих характеристик для пленок PbS , осажденных при варьировании концентрации NH_4I в реакционном растворе от 0 до 0.4 моль/л, с использованием изготовленных на их основе чувствительных элементов размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$.

На рис. 4 приведены относительные спектральные характеристики фоточувствительности

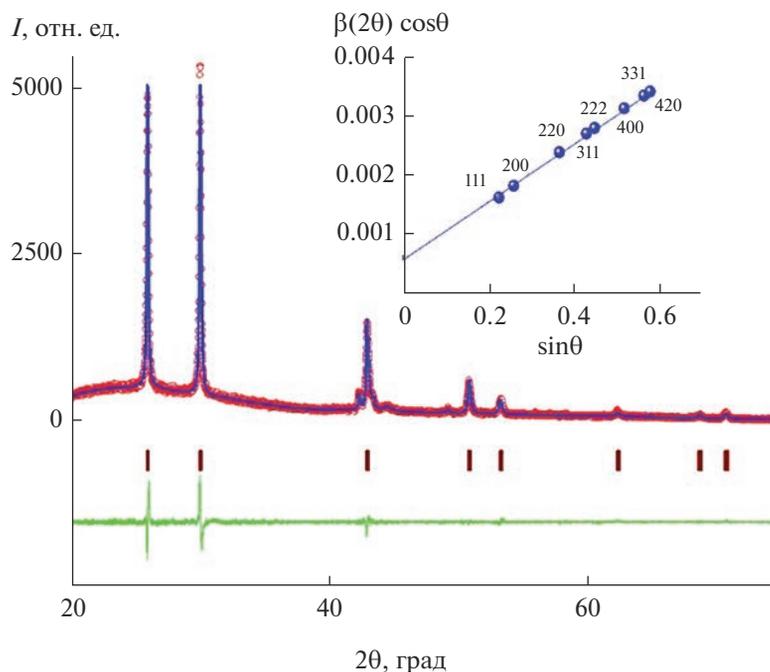


Рис. 3. Экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентгенограммы пленки PbS, осажденной из реакционной смеси с концентрацией NH_4I 0.15 моль/л (нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом, штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1); на вставке показана зависимость $\beta(2\theta) \cos\theta$ от $\sin\theta$.

пленок, полученных при содержании в растворе 0.15 и 0.25 моль/л NH_4I . По сравнению с нелегированным сульфидом свинца обращает на себя внимание сдвиг в коротковолновую область максимума кривой спектральной чувствительности с 2.5 до 2.3 и 2.2 мкм соответственно и ее “правой” границы с 3.0 до 2.8 мкм с увеличением в растворе концентрации NH_4I . Выявленные изменения спектральной характеристики являются следствием влияния вошедших в состав пленок широкозонных примесных фаз PbI_2 и PbOHl , косвенным подтверждением присутствия которых является установленное содержание в пленках 2.7 и 3.4 ат. % йода, а также относительно слабая растворимость указанных соединений в водных средах.

Приведенные температурные зависимости проводимости для пленок $\text{PbS}(I)$, осажденных при концентрациях 0.15 и 0.25 моль/л NH_4I в реакционной смеси, в интервале 183–303 К, линейны соответственно до температур 217 и 208 К. Выявленные при этих температурах изломы характеризуют энергию активации образовавшихся примесных уровней. С учетом угловых коэффициентов линейных участков собственной и примесной проводимости по формуле $\Delta E_g = 2k \tan\phi$ были рассчитаны термическая ширина запрещенной зоны ΔE_g и энергия активации примесных уровней. Здесь k – постоянная Больцмана (8.62×10^{-5} эВ/К), а ϕ – угол наклона прямого участка изменения электропроводности пленки.

Найденные величины ΔE_g соответственно составили 0.46 и 0.51 эВ, а рассчитанная величина энергии активации примесных уровней акцепторного характера в случае добавки в реакционную смесь 0.15 NH_4I моль/л составила ~ 0.135 эВ. При увеличении концентрации иодида аммония до 0.25 моль/л величина энергии активации примесной смеси составила ~ 0.153 эВ. Отличие найденных на-

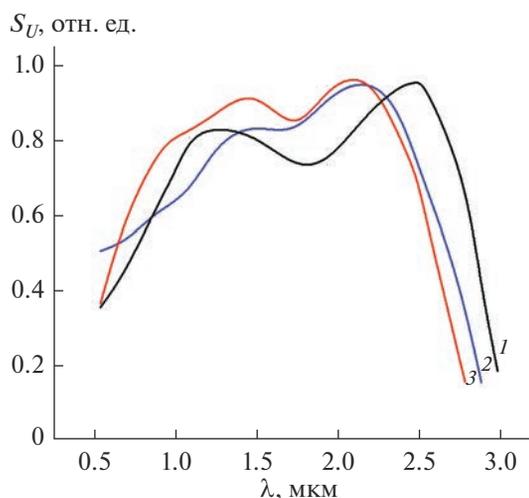


Рис. 4. Спектральные характеристики фоточувствительности пленок PbS, осажденных при введении в реакционную смесь 0.00 (1), 0.15 (2), 0.25 моль/л NH_4I (3).

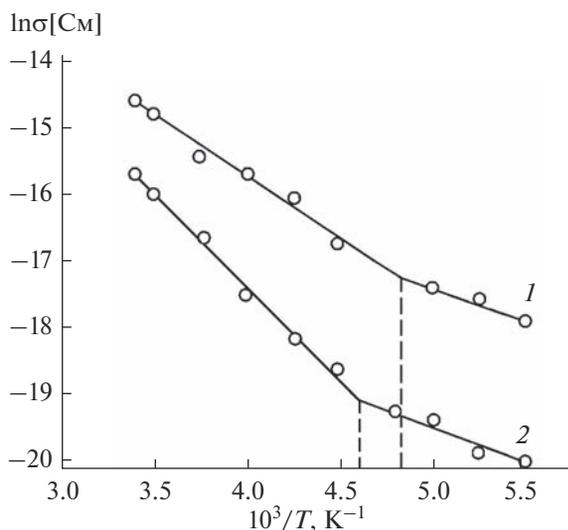


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости пленок PbS(1), осажденных из реакционной смеси, содержащей 0.15 (1), 0.25 моль/л NH_4I (2) (пленки осадились при 353 К в течение 90 мин).

ми значений ширины запрещенной зоны ΔE_g от справочных (0.41–0.42 эВ [37, 38]) связано, как уже упоминалось выше, с присутствием в пленках образовавшихся в процессе синтеза примесных йодид- и, возможно, кислородсодержащих фаз, имеющих широкозонную природу. Так, для PbI_2 ширина запрещенной зоны $E_{g(290\text{K})}$ составляет 2.4 эВ [39], для PbO , являющегося полупроводником с шириной не прямой запрещенной зоны E , для тетрагональной модификации – 1.9–2.0 эВ, а для орторомбической модификации – 2.4–2.7 эВ [40, 41]. Присутствие кислорода в поверхностном слое было установлено нами ранее [42] же-спектроскопией при послойном травлении химически осажденных пленок CdS-PbS , а наличие PbI_2 доказано рентгенографическими исследованиями в пленке-аналоге PbSe , где его содержание достигало 11–12 ат. % [43]. В нашем случае йодид свинца рентгеновским анализом не обнаружен в связи с его малым количеством.

На рис. 6 приведены зависимости вольт-ваттной чувствительности, темнового сопротивления и постоянной времени полученных пленок от содержания NH_4I в реакционной смеси. Видно, что для вольт-ваттной чувствительности отмечается выраженный максимум, составляющий около 1100 В/Вт, соответствующий концентрации йодида аммония, равной 0.25 моль/л. Как известно, увеличение времени жизни основных носителей и повышение фоточувствительности непосредственно связано с неупорядоченностью и искажением кристаллической структуры PbS за счет возникающих в кристаллической решетке микронапряжений при замещении серы йодом,

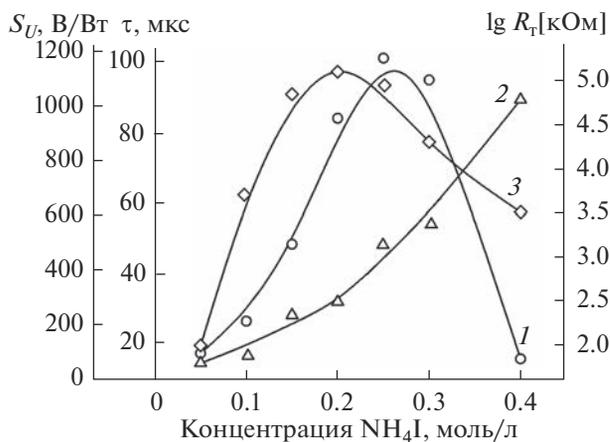


Рис. 6. Зависимости вольт-ваттной чувствительности S_U (1), темнового сопротивления R_T (2) и постоянной времени τ (3) пленок $\text{PbS}(1)$ от концентрации NH_4I в реакционной смеси.

что и наблюдается в нашем случае. В частности, при содержании 0.25 моль/л NH_4I в реакционной ванне в пленке были обнаружены максимальные микронапряжения (21.2×10^{-4}).

В известной нам литературе информация о значительном сенсibiliзирующем действии введенной в раствор добавки йодидной соли на химически осажденные пленки сульфида свинца не найдена. Обращают на себя внимание также относительно низкие значения постоянной времени полученных пленок (≤ 100 мкс), учитывая то, что для коммерческих образцов ИК-детекторов на основе PbS этот параметр в несколько раз выше и обычно составляет от 200 до 400 мкс [44].

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что выявленные особенности фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца, допированных йодсодержащей добавкой, связаны с изменениями концентрации и времени жизни основных носителей заряда в полупроводниковом слое. Как уже отмечалось выше, нелегированные осажденные пленки PbS имеют n -тип проводимости из-за избытка атомов свинца. Осаждение пленок PbS из растворов, содержащих NH_4I , изменяет тип их проводимости с n на p . Попробуем дать этому объяснение.

Из литературы известно явление самокомпенсации носителей, выявленное у халькогенидов свинца при их легировании галогенами [43–47]. Количественная интерпретация этого явления в настоящее время отсутствует. Вероятно, при легировании действием галогенидов может проявляться отличающийся от описанных в литературе механизм фотосенсибилизации. До настоящего времени применительно к химически осажденным пленкам PbS этот механизм не рассматривался, не оценивалась также и его связь с фотоэлек-

трическими характеристиками. Однако полученные нами результаты по сенсibiliзирующему действию йодид-ионов находят наиболее убедительное объяснение именно с этих позиций. Авторы работы [45], например, при введении в кристалл PbTe электроактивной примеси явление самокомпенсации объясняют значительным ростом концентрации собственных дефектов (например, вакансий свинца), компенсирующих донорное действие вакансий примеси. В работах [46, 47] продемонстрирована глубокая компенсация PbSe на примере его легирования хлором.

В нашем случае самокомпенсационный механизм в пленках PbS при допировании их йодом реализуется, по-видимому, за счет образования точечных дефектов в виде примеси внедрения в межузельном пространстве и создания комплексов вакансия–примесь. Йодид-ионы до достижения ими определенной концентрации в слое, учитывая для нелегированных образцов PbS *n*-тип проводимости, будут занимать положения атомов замещения, ликвидируя имеющиеся вакансии сульфидной серы. Увеличение их концентрации будет сопровождаться в т. ч. внедрением в межузельное пространство и приводит к образованию в кристаллической фазе комплексов йодид-ионов со свинцом Pb–I₂, фактически создающих вакансии свинца. Их образование объясняется наличием в указанных комплексах двух анионов на один катион металла в отличие от ионного соотношения катионов и анионов в основной матрице. В результате допированные йодид-ионами пленки PbS приобретают *p*-тип проводимости при некотором избытке дырок. Вероятно, в этом случае происходит оптимизация концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое, обеспечивающая относительно высокие значения фототовета синтезированных пленок [48].

Таким образом, благодаря введению йодида аммония в реакционную смесь при химическом осаждении PbS без дополнительных операций сенсibiliзации возможно получение пленок сульфида свинца с относительно высокими фотоэлектрическими характеристиками и их регулирование в определенных пределах, что обеспечивает создание высокоэффективных детекторов ИК-излучения для решения конкретных практических задач. Кроме того, химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные йодом, могут быть использованы в качестве защитного слоя для перовскитных структур, разрабатываемых для преобразователей солнечного излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическим осаждением из цитратно-аммиачной реакционной ванны на ситалле и фотостекле в присутствии 0.0–0.4 моль/л йодида аммония синтезированы пленки PbS(I) толщиной

до ~500 нм. Показано, что введение в реакционную смесь NH₄I приводит к изменению формы зерен с увеличением содержания наночастиц до 13%. EDX-анализом установлено содержание 48.5–51.7 ат. % свинца, 47.4–47.9 ат. % серы и до 3.7 ат. % иода в слоях. PbS(I) обладают кубической решеткой B1 (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*).

С повышением концентрации NH₄I в растворе наблюдаются снижение интенсивности рефлексов и увеличение параметра решетки с 0.59315(1) до 0.59442(3) нм при уменьшении ОКР с 249 до 65 нм. С увеличением добавки NH₄I в растворе происходит уменьшение относительной интенсивности пиков излучения со снижением доли кристаллической фазы.

Осажденные пленки PbS(I) не требуют дополнительных операций фотосенсибилизации и отличаются относительно высокой (до 1100 В/Вт) вольт-ваттной чувствительностью к ИК-излучению при аномально низких значениях постоянной времени ($\tau \leq 100$ мкс).

Низкотемпературными исследованиями электропроводности пленок установлены значения термической ширины запрещенной зоны 0.46 и 0.51 эВ в присутствии 0.15 и 0.25 моль/л NH₄I при энергии активации примесных акцепторных уровней соответственно 0.135 и 0.153 эВ. Увеличение добавки йодида аммония в реакционную смесь приводит к сдвигу максимума и “правой” границы фототовета спектральных характеристик пленок в коротковолновую область спектра на 0.2–0.3 мкм, что является следствием влияния присутствующих в пленках йодид- и кислородсодержащих широкозонных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khanzode P.M., Halge D.I., Narwade V.N., Dadge J.W., Bogle K.A.* Highly Photoresponsive Visible Light Photodetector Using Nano PbS Thin Film on Paper // *Optik*. 2021. V. 226. P. 165933. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165933>
2. *Pentia E., Draghici V., Sarau G.* Structural, Electrical, and Photoelectrical Properties of Cd_xPb_{1-x}S Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. G729. <https://doi.org/10.1149/1.1800673>
3. *Ounissi A., Ouddai N., Achour S.* Optical Characterisation of Chemically Deposited Pb_(1-x)Cd_xS Films and a Pb_{1-x}Cd_xS(n)/Si(p) Heterojunction // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2007. V. 37. P. 241–245. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007034>
4. *Rakovics V.* Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline CdS and CdPbS Layers and Investigation of Their Photoconductivity // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 900. P. 87. <https://doi.org/10.1557/PROC-0900-O03-30>
5. *Nichols P.L., Liu Z., Yin L., Turkdogan S., Fan F., Ning C.Z.* Cd_xPb_{1-x}S Alloy Nanowires and Hetero-

- structures with Simultaneous Emission in Mid-Infrared and Visible Wavelengths // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 909–916.
<https://doi.org/10.1021/nl503640x>
6. *Hernandez-Borja J., Vorobiev Y.V., Ramirez-Bon R.* Thin Film Solar Cells of CdS/PbS Chemically Deposited by an Ammonia-Free Process // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. V. 95. P. 1882–1888.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.012>
 7. *Jähnig F., Bozyigit D., Yarema O., Wood V.* Research Update: Comparison of Salt and Molecular-Based Iodine Treatments of PbS Nanocrystal Solids for Solar Cells // *APL Mater.* 2015. V. 3. P. 020701.
<https://doi.org/10.1063/1.4907158>
 8. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // *Аналит. химия.* 2001. Т. 56. С. 846.
 9. *Зарубин И.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Зарубина Н.В., Кузнецов М.В.* Химический сенсор на основе гидроксидически осажденной пленки PbS для определения свинца в водных растворах // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. С. 266–272.
<https://doi.org/10.7868/S0044450217030197>
 10. *Sukhovatkin V., Musikhin S., Gorelikov I., Cauchi S., Bakueva L., Kumacheva E., Sargent E.H.* Room-Temperature Amplified Spontaneous Emission at 1300 nm in Solution-Processed PbS Quantum-Dot Films // *Opt. Lett.* 2005. V. 30. P. 171–173.
<https://doi.org/10.1364/OL.30.000171>
 11. *Zheng X., Lei H., Yang G., Ke W., Chen Z., Ma J., Guo Q., Yao F., Zhang Q., Xu H., Fang G.* Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells via a High Mobility p-Type PbS Buffer Layer // *Nano Energy.* 2017. V. 38. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.040>
 12. *Xie L., Zhang T., Zhao Y.* Stabilizing the MAPbI₃ Perovskite via the in-situ Formed Lead Sulfide Layer for Efficient and Robust Solar Cells // *J. Energy Chem.* 2020. V. 47. P. 62–65.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.023>
 13. *Sim K., Jun T., Bang J., Kamioka H., Kim J., Hiramatsu H., Hosono H.* Performance Boosting Strategy for Perovskite Light-Emitting Diodes // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. P. 031402.
<https://doi.org/10.1063/1.5098871>
 14. *Xu Z., Liu Z., Huang Y., Zheng G., Chen Q., Zhou H.* To Probe the Performance of Perovskite Memory Devices: Defects Property and Hysteresis // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 5810–5817.
<https://doi.org/10.1039/C7TC00266A>
 15. *Dong Y., Zou Y., Song J., Song X., Zeng H.* Recent Progress of Metal Halide Perovskite Photodetectors // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 11369–11394.
<https://doi.org/10.1039/C7TC03612D>
 16. *Chen J., Zhou S., Jin S., Li H., Zhai T.* Crystal Organometal Halide Perovskites with Promising Optoelectronic Applications // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 11–27.
<https://doi.org/10.1039/C5TC03417E>
 17. *Blount G.H., Schreiber P.J., Smith D.K., Yamada R.T.* Variation of the Properties of Chemically Deposited Lead Sulfide Film with the Use of an Oxidant // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 978.
<https://doi.org/10.1063/1.1662381>
 18. *Espevik S., Wu C., Bube R.H.* Mechanism of Photoconductivity in Chemically Deposited Lead Sulfide Layers // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 3513.
<https://doi.org/10.1063/1.1660763>
 19. *Schwarzenbach V.G., Flaschka H.* Die Komplexeometrische Titration. Berlin: F. Enke, 1965. P. 339.
 20. *Douketis C., Wang Z., Haslett T.L., Moskovits M.* Fractal Character of Cold-Deposited Silver Films Determined by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 11022.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11022>
 21. *Kul M.* Characterization of PbS Film Produced by Chemical Bath Deposition at Room Temperature // *Eskişehir Technical University // J. Sci. Technol.* B. 2019. V. 7. P. 46–58.
<https://doi.org/10.20290/aubtdb.465445>
 22. *Ashkhotov O.G., Ashkhotova I.B.* Kinetics of Electron-Stimulated Oxygen Adsorption on the Lead Surface // *Phys. Solid State.* 2012. V. 54. P. 1687–1687.
<https://doi.org/10.1134/S1063783412080045>
 23. *Hangyo M., Nakashima S., Hamada Y., Nishio T., Ohno Y.* Raman Scattering From the Misfit-Layer Compounds SnNbS₃, PbNbS₃, and PbTiS₃ // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 11291.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11291>
 24. *Perez R.G., Tellez G.H., Rosas U.P., Torres A.M., Tecoralco J.H., Lima L.C., Moreno O.P.* Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath // *J. Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 3. P. 1.
 25. *Sherwin R., Clark R.J.H., Lauck R., Cardona M.* Effect of Isotope Substitution and Doping on the Raman Spectrum of Galena (PbS) // *Solid State Commun.* 2005. V. 134. P. 565–570.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.02.026>
 26. *Torriani I.S., Tomyiama M., Bilac S., Rego G.B., Cisneros J.I., Ardžekko Z.P.* The Influence of H₂O₂ on the Crystalline Orientation of Chemically Deposited PbS Thin Films // *Thin Solid Films.* 1981. P. 77. P. 347–350.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90328-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90328-X)
 27. *Naşcu C., Vomir V., Pop I., Ionescu V., Grecu R.* The Study of Lead Sulphide Films. VI. Influence of Oxidants on the Chemically Deposited PbS Thin Films // *Mater. Sci. Eng. B.* 1996. V. 41. P. 235–240.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01611-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01611-X)
 28. *Gudaev O.A., Malinovskiy V.K., Paul E.E., Treshikhin V.A.* The Percolation Conductivity and Characteristic Scale of Potential Inhomogeneity in Polycrystalline Films // *Solid State Commun.* 1989. V. 72. P. 791–794.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(89\)90910-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90910-1)
 29. *Larramendi E.M., Calzadilla O., Gonzalez-Arias A., Hernandez E., Ruiz-Garcia J.* Effect of Surface Structure on Photosensitivity in Chemically Deposited PbS Thin Films // *Thin Solid Films.* 2001. V. 389. P. 301–306.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00815-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00815-X)
 30. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 218.
 31. *Rietveld H.M.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // *J. Appl.*

- Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65e71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
32. *Bush D.L., Post J.E.* A Survey of Using Programs for the Rietveld Profile Refinement // *Rev. Mineral.* 1990. V. 20. P. 369.
<https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.4.12>
33. *Rodriges-Carvajal J.* The Complete Program and Documentation can be Obtained // *Phys. B.* 1993. V. 192. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-1)
34. *Williamson G.K., Hall W.H.* X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram // *Acta. Metall.* 1953. V. 1. P. 22–31.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
35. *Мухамедьяров Р.Д., Стук В.И., Блинов О.Ю.* Установка для измерения пороговых параметров фотоприемников // *ПТЭ.* 1976. Т. 19. С. 234.
36. *Martell A.E., Hancock R.D.* Metall Complexes in Aqueous Solutions. N.Y.; London: Plenum Press, 1996. P. 253.
37. *Scanlon W.W.* Recent Advances in the Optical and Electronic Properties of PbS, PbSe, PbTe and Their Alloys // *J. Phys. Chem. Solid.* 1959. V. 8. P. 423–428.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)
38. *Zemmel J.N., Jensen J.D., Schoolar R.B.* Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. P. 330.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A330>
39. *Аматов Д.В., Михалевич В.Г., Тамеев А.Р., Саитов Ш.Р., Казанский А.Г.* Формирование двухфазной структуры в металлоорганическом перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *ФТП.* 2020. Т. 54. С. 543–546.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2020.06.49382.935>
40. *Radhakrishnamn S., Kamalasanacn M.N., Mehendru P.C.* Sensitization of Photoconductivity in Tetragonal Lead Monoxide // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. P. 1912–1916.
<https://doi.org/10.1007/BF00554982>
41. *Keezer R.C., Bowman D.L., Becker J.H.* Electrical and Optical Properties of Lead Oxide Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. P. 2062.
<https://doi.org/10.1063/1.1656489>
42. *Maskaeva L.N., Vaganova I.V., Markov V.F., Voronin V.I., Belov V.S., Lipina O.A., Mostovshchikova E.V., Miroshnikova I.N.* A Nonlinear Evolution of the Structure, Morphology, and Optical Properties of PbS–CdS Films with Cadmium Nitrate in the Reaction Mixture // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 10600–10614.
<https://doi.org/10.1039/D1CP00775K>
43. *Maskaeva L.N., Yurk V.M., Markov V.F., Kuznetsov M.V., Voronin V.I., Muhamediarov R.D., Zyrianov G.V.* Composition, Structure and Functional Properties of Nanostructured PbSe Films Deposited Using Different Antioxidants // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020. V. 108. P. 104867.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104867>
44. *Butkevich V.G., Bochkov V.D., Globus E.R.* Photodetectors and Photodetectors Based on Polycrystalline and Epitaxial Chalcogenides of Lead Layers. // *Appl. Phys.* 2001. V. 6. P. 66–112.
45. *Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Дереза А.Ю.* Особенности самокомпенсации донорного действия галогенов в теллуриде свинца // *ФТП.* 1985. Т. 19. С. 1857–1860.
46. *Житинская М.К., Немов С.А., Прошин В.И.* Глубокая самокомпенсация в системе PbSe(Cl, Se_{изб}) // *ФТП.* 1990. Т. 24. С. 1116–1118.
47. *Немов С.А., Житинская М.К., Прошин В.И.* Особенности механизма самокомпенсации легирующего действия примеси хлора в PbSe // *ФТП.* 1991. Т. 25. С. 114–117.
48. *Неустроев Л.Н., Осипов В.В.* О природе аномальных свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS // *ФТП.* 1987. Т. 21. С. 2159–2163.

УДК 621.45.038.7

СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Ti–Al–Mo–N И Ti–Al–Mo–Ni–N ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПОКРЫТИЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

© 2023 г. В. С. Сергевнин¹, Д. С. Белов¹ *, И. В. Блинков¹,
А. П. Демиров¹, А. В. Черногор¹, И. В. Щетинин¹

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: dm.blv@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2022 г.

После доработки 29.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Методом *arc*-PVD получены покрытия Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N, характеризующиеся наноструктурой и слоистой архитектурой. Установлены значения параметров осаждения (давления реакционного газа-азота и отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку, определяющего энергию напыляемых частиц), позволяющие формировать двухфазное нитридное (TiN, Mo₂N) для системы Ti–Al–Mo–N и нитридно-металлическое (TiN, Mo₂N, Ni) для системы Ti–Al–Mo–Ni–N покрытия. Введение Ni в состав покрытия Ti–Al–Mo–N приводит к снижению среднего размера зерна нитридных фаз с 35 до 12 нм и периода модуляции с 50 до 35 нм за счет ограничения роста зародышей нитридных фаз. Одновременно с этим происходит снижение двухосных макронапряжений с $\sigma = -2.51$ ГПа для образца Ti–Al–Mo–N до $\sigma = -0.67$ ГПа для образца Ti–Al–Mo–Ni–N.

Ключевые слова: наноструктура, многослойность, период модуляции, макронапряжения, *arc*-PVD, нитридно-металлическое покрытие, рост зародышей

DOI: 10.31857/S0002337X23040115, **EDN:** VUJVBS

ВВЕДЕНИЕ

Сложность решения проблемы повышения износостойкости за счет нанесения на поверхность защитных покрытий во многом связана с тем, что износ материала в конкретных условиях является многопараметрической величиной, которая определяется видом изнашивания (молекулярно-механическое, коррозионно-механическое и др.); характеристиками среды (температурой, химической агрессивностью); наличием в зоне контакта трущихся деталей абразивных частиц или смазывающих материалов; реализуемой нагрузкой (как ее величиной, так и условиями приложения – будет ли она постоянна или знакопеременна). Таким образом, проблема создания покрытий, способных защищать материал основы в нестабильных условиях трения, остается открытой и актуальной [1]. Одним из подходов решения данной проблемы может быть подбор компонентов и фаз на их основе в составе покрытия, обеспечивающих комплекс свойств, повышающих эффективность при меняющихся видах изнашивания [2]. С этой точки зрения интерес представляют покрытия на основе систем Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N, в которых твердая основа TiN

обеспечит высокую твердость и износостойкость материала [3]; введение Al в нитрид титана дополнительно повысит его твердость и коррозионную стойкость [4, 5]; добавление Mo-содержащих фаз обеспечит высокие трибологические характеристики за счет формирования в процессе трения фаз Магнели, функционирующих в роли твердой смазки [6]; добавление никеля приведет к наноструктурированию нитридной фазы покрытия и, как следствие, повышению его физико-механических характеристик [7, 8]. Формирование мультислойной архитектуры при этом должно наделять покрытие высокими показателями вязкости разрушения и трещиностойкости [9–11].

Целью работы являлось изучение влияния параметров осаждения ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N на состав и структуру, определяющие их функциональные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение покрытий проводилось на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления с использованием двухкатодной (для оса-

ждения покрытий Ti–Al–Mo–N) и трехкатодной (для осаждения покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N) испарительных систем. В первом случае использовались катоды из молибдена и сплава Ti–Al (95 мас. % Ti + 5 мас. % Al); во втором случае к этим двум добавлялся катод из сплава Ti–Ni (50 ат. % Ni + 50 ат. % Ti). Были получены образцы покрытий на подложках из твердых сплавов ВК6 и Т15К8 при меняющихся параметрах напыления U_b и $p(N_2)$. Значение тока испаряющей дуги (I) оставалось неизменным и подбиралось с учетом необходимости обеспечения стабильного горения дуги и отсутствия в составе покрытий значительно количества капельной фазы.

Морфологию покрытий изучали с применением растрового электронного микроскопа JSM-6610LV, он же использовался для определения толщины покрытий путем исследования поперечных изломов образцов. Параллельно с микроскопическими исследованиями проводился элементный анализ поверхностного слоя при помощи приставки для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Уточнение количественного элементного состава, а также определение энергии связи элементов фаз для последующего фазового анализа в полученных покрытиях осуществлялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке PHI 5500 ESCA (Perkin-Elmer, США). Возбуждение фотоэмиссии производилось с применением Al K_{α} -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 300 Вт. Фазовый состав покрытий исследовали на дифрактометре Ultima 4 (Rigaku, Япония) в режиме асимметричной съемки при угле скольжения $\alpha = 5^\circ$. Использовалось излучение CuK_{α} . Полученные дифрактограммы анализировались с помощью программы EVA (Bruker-AXS) и базы данных ICDD в формате PDF-2.

Макронапряженное состояние в покрытиях оценивалось методом $\sin^2\psi$, описанным в [12–14] и позволяющим измерять напряжения при постоянной глубине проникновения рентгеновских лучей в образец. Это возможно при съемке в асимметричной геометрии. Метод основывается на том, что каждое получаемое отражение имеет свой собственный угол выхода из симметричного положения: $\psi = 2\theta - \alpha$, где θ – угол дифракции, α – угол между падающим лучом и образцом. По сдвигу каждой дифракционной линии можно рассчитать свой период решетки

$$a_{\psi}(HKL) = a_0 \sigma f(\psi) + a_0, \quad (1)$$

где a_0 и a_{ψ} – параметры решетки для равновесного и напряженного состояний соответственно. После соответствующего расчета строилась зависимость этой величины от функции

$$f(\psi) = \frac{1}{2} s_2 \sin^2 \psi + 2s_1, \quad (2)$$

где

$$s_1 = -\frac{\nu}{E}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} s_2 = \frac{(1+\nu)}{E}. \quad (4)$$

Модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν) брались свои для каждой плоскости (HKL). По тангенсу угла наклона прямой $a_{\psi} = kf(\psi) + b$ и периоду решетки рассчитывались напряжения (σ).

Электронно-микроскопические исследования осуществлялись на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) JEM-1400 и JEM-2100 (в случае съемки в высоком разрешении). Фиксация изображений происходила на цифровую камеру, предварительно откалиброванную как в режиме изображения по реплике с дифракционной решетки, так и в режиме дифракции по дифракционной картине золота. Пробоподготовку осуществляли с помощью метода фокусированного ионного пучка на установке Strata FIB 205 System (FEI Company) по методике получения ламелей поперечного сечения с вырезанием участка подложки с покрытием и утонением его ионным пучком с последующим помещением на сетку для расположения в камере ПЭМ. Исследования велись в режимах съемки светлого и темного полей, высокого разрешения, а также микродифракции. Изображения высокого разрешения использовались для визуализации отдельных зерен наноструктурного покрытия. Темнопольные изображения получались путем смещения оптической системы с приведением дифрагированного пучка в центральное положение. При таком способе получения темнопольного изображения влияние aberrаций на качество получаемых фотографий гораздо меньше, чем в случае формирования темнопольного изображения путем смещения апертурной диафрагмы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа элементного и фазового составов полученных покрытий представлены в табл. 1.

Повышение парциального давления азота в рабочей камере $p(N_2)$ с 0.3 до 0.5 Па (серии 3 и 4, табл. 1) приводило к снижению содержания титана в покрытиях Ti–Al–Mo–N и увеличению концентрации молибдена. Такие изменения элементного состава могут быть объяснены интенсификацией процесса азотирования катода из сплава VT5 по сравнению с катодом из молибдена при повышении содержания азота в рабочей камере из-за повышенного термодинамического средства титана к азоту с учетом большего значения термодинамического потенциала образования фазы Mo_2N (-138.1 кДж/(моль К)) по сравнению с TiN (-294.4 кДж/(моль К)). Возможное образование TiN на поверхности катода VT5 может сопровож-

Таблица 1. Элементный и фазовый составы покрытий Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N, полученных при разных режимах осаждения

Серия	Ток дуги I , А			Напряжение смещения U_b , В	$p(N_2)$, Па	Содержание, ат. %					Фазовый состав
	I_{Ti-Ni}	I_{VT5}	I_{Mo}			N	Al	Ti	Mo	Ni	
1	–	135	100	–140	0.3	47 ± 3	1.0 ± 0.5	44 ± 1	8 ± 1	–	TiN, Mo ₂ N
2	–	135	100	–120	0.3	48 ± 3	1.0 ± 0.5	42 ± 1	9 ± 1	–	TiN, Mo, Mo ₂ N
3	–	135	100	–120	0.5	52 ± 3	1.0 ± 0.5	25 ± 1	22 ± 1	–	TiN, Mo ₂ N
4	–	135	100	–80	0.5	51 ± 3	1.0 ± 0.5	15 ± 1	33 ± 1	–	TiN, Mo ₂ N
5	–	135	100	–140	0.5	51 ± 3	1.0 ± 0.5	27 ± 1	21 ± 1	–	TiN, Mo ₂ N
6	120	120	100	–70	0.5	38 ± 3	2.0 ± 0.5	31 ± 1	22 ± 1	7 ± 1	TiN, Mo ₂ N, Ni
7	120	120	100	–100	0.5	39 ± 3	1.0 ± 0.5	33 ± 1	21 ± 1	6 ± 1	TiN, Mo ₂ N, Ni
8	120	120	100	–120	0.5	45 ± 3	1.0 ± 0.5	28 ± 1	24 ± 1	2 ± 1	TiN, Mo ₂ N, Ni
9	120	120	100	–140	0.5	44 ± 3	1.0 ± 0.5	29 ± 1	24 ± 1	2 ± 1	TiN, Mo ₂ N, Ni

даться затруднением его испарения [15]. Другим фактором, снижающим концентрацию титана в покрытии при повышении $p(N_2)$, может быть повышение вероятности столкновения атомов титана с атомами остаточного газа в рабочей камере при их движении в направлении подложки и их последующего рассеяния. Более тяжелые атомы (молибдена) при этом рассеиваются в меньшей степени [16].

Увеличение напряжения смещения, повышающее энергию напыляемых частиц, при осаждении покрытий системы Ti–Al–Mo–Ni–N приводит к снижению концентрации никеля. Никель в данной системе является элементом с наименьшим значением энергии атомизации (736.20 кДж/моль), поэтому при увеличении энергии бомбардирующих подложку частиц в процессе формирования покрытия происходит его преимущественное распыление. В процессе нанесения Ti и Mo образуют на поверхности подложки нитриды TiN и Mo₂N, энергия атомизации которых значительно больше: 1978.95 и 1427.58 КДж/моль соответственно. В связи с этим при повышении энергии бомбардирующих поверхность подложки частиц нитриды распыляются в меньшей степени, чем Ni, поэтому концентрация молибдена и титана меняется незначительно.

Полученные покрытия имели толщину 3–4 мкм. Изломы покрытий (рис. 1) имеют признаки вязкого разрушения, их формирование сопровождается образованием волокнисто-полосчатых ямок в микрорельефе [17].

По полученным рентгеновским дифрактограммам во всех образцах покрытий была идентифицирована фаза TiN по дифракционным линиям на больших брэгговских углах (более 90°) (рис. 2). Линии дифракции на малых углах могут быть отнесены из-за их наложения как к TiN, так и к высо-

котемпературной кубической модификации Mo₂N вследствие схожести межплоскостных расстояний. Mo₂N стабилизируется в присутствии нитрида титана за счет когерентности кристаллических решеток [18].

На дифрактограмме покрытия, полученного при $U_b = -120$ В и $p(N_2) = 0.3$ Па (серия 2), наблюдаются линии дифракции, указывающие на наличие в покрытии металлического молибдена (рис. 2а). При увеличении энергии напыляемых частиц и парциального давления азота рефлексy металлического молибдена исчезают (рис. 2б, 2г).

На концентрационных профилях распределения элементов по толщине покрытий, полученных методом РФЭС при их травлении (рис. 3), видна слоистая неоднородность состава, что может свидетельствовать о многослойной архитектуре. Данное утверждение будет подтверждено ниже результатами исследований структуры покрытий методом ПЭМ. Анализ соотношения атомарных концентраций N и Mo в слое, обогащенном молибденом, составляет приблизительно 1/2 в образцах, полученных при $U_b = -140$ В, $p(N_2) = 0.3$ Па и $U_b = -120$ В, $p(N_2) = 0.5$ Па, что подтверждает присутствие Mo₂N. В случае покрытия, осажденного при $U_b = -120$ В, $p(N_2) = 0.3$ Па, содержание молибдена превышает значение, соответствующее такому соотношению, что может говорить в пользу наличия металлического молибдена наряду с нитридом.

РФЭС исследованных покрытий после поверхностного травления свидетельствует о присутствии Ti в состоянии TiN с соответствующими энергиями связи фотоэлектронов: $Ti2p_{3/2} - 454.6$ эВ и $N1s - 396.9$ эВ [19], что подтверждает результаты РФА. Максимум спектральной линии $Mo3d_{5/2}$ после травления расположен при 227.9–228.0 эВ. Его

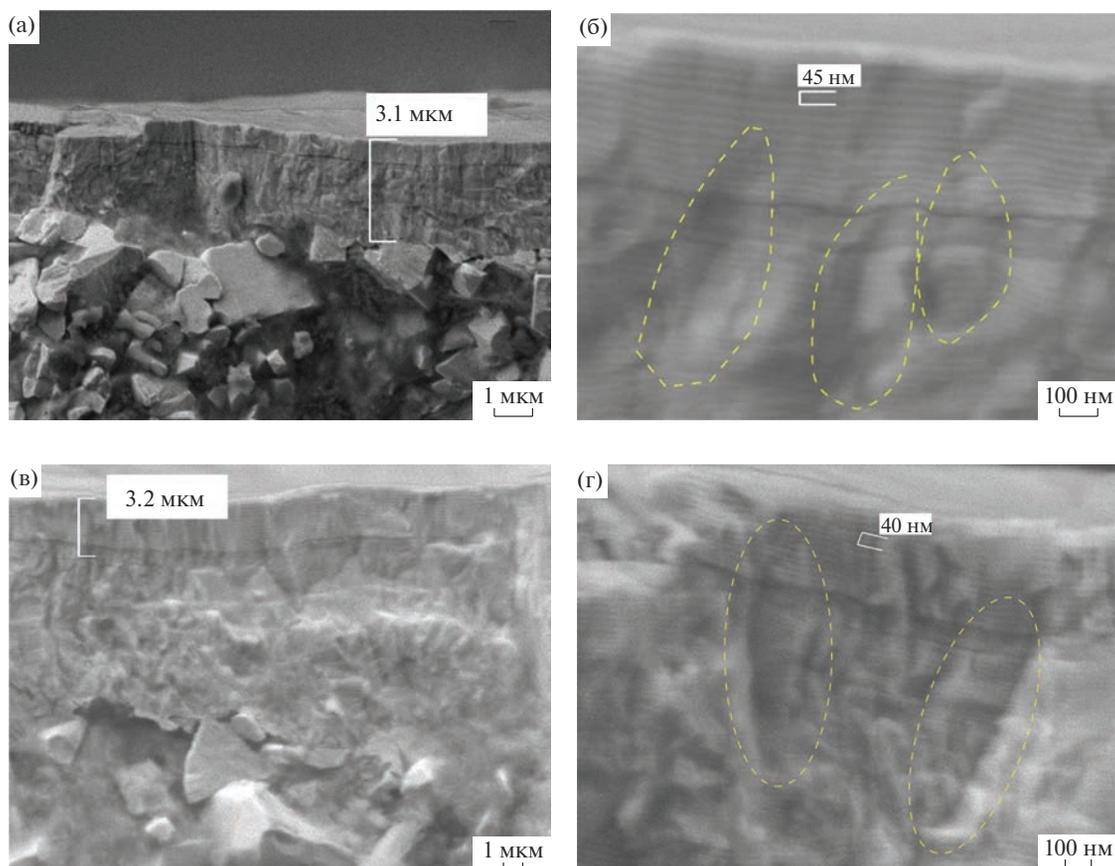


Рис. 1. Морфология излома покрытий Ti-Al-Mo-N (а, б) и Ti-Al-Mo-Ni-N (в, г).

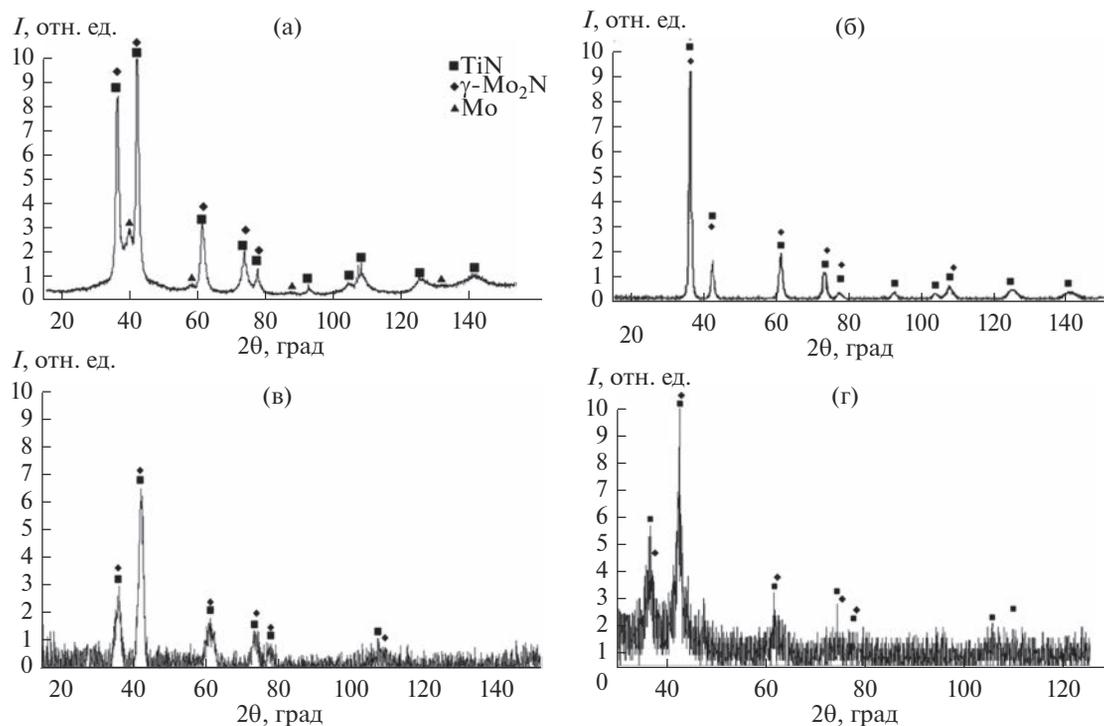


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы покрытий Ti-Al-Mo-N (а-в) и Ti-Al-Mo-Ni-N (г), полученных при $U_b = -120$ В и $p(N_2) = 0.3$ Па (а), $U_b = -140$ В и $p(N_2) = 0.3$ Па (б), $U_b = -120$ В и $p(N_2) = 0.5$ Па (в), $U_b = -140$ В и $p(N_2) = 0.5$ Па (г).

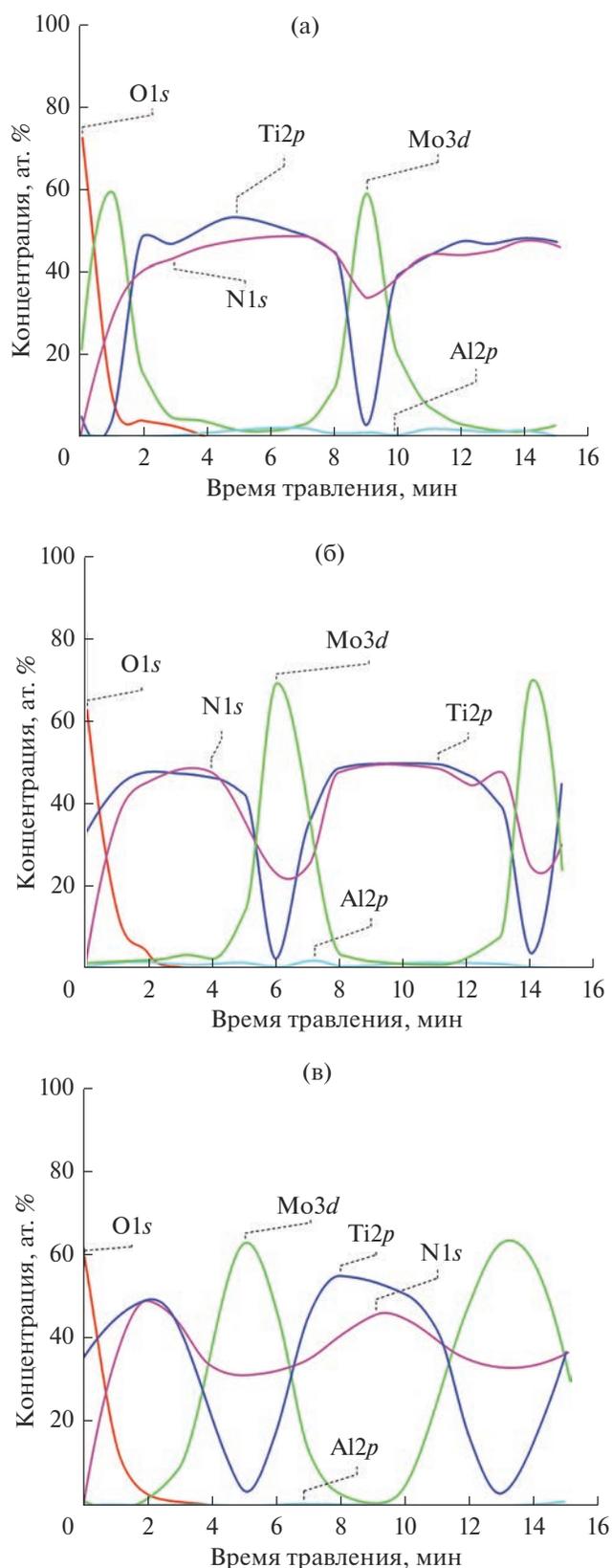


Рис. 3. Концентрационные профили, полученные послойным травлением покрытий Ti–Al–Mo–N, сформированных при $U_b = -140$ В, $p(N_2) = 0.3$ Па (а); $U_b = -120$ В, $p(N_2) = 0.3$ Па (б); $U_b = -120$ В, $p(N_2) = 0.5$ Па (в).

можно, согласно [18], отнести к фазам γ - Mo_2N и MoN (рис. 4).

В пользу отсутствия в составе покрытий фазы MoN может говорить наличие энергетического сдвига между энергиями N1s и Mo3p фотоэлектронов, в данном случае равного 3.25 эВ (рис. 4в). Согласно [18], такой размер сдвига соответствует фазе Mo_2N , в то время как для MoN он должен составлять 2.05–2.45 эВ.

Представленные данные свидетельствуют о том, что U_b и $p(N_2)$ оказывают существенное влияние на нитридообразование при формировании покрытий исследуемых систем. Нами получена диаграмма образования молибденсодержащих фаз в покрытиях Ti–Al–Mo–N, нанесенных методом ионно-фазового вакуумно-дугового осаждения, от потенциала смещения, подаваемого на подложку, и парциального давления азота. Повышение их значений приводит к смещению равновесия системы в сторону образования нитридов молибдена (рис. 5). В случае неизменного напряжения смещения, подаваемого на подложку, т.е. постоянной энергии напыляемых частиц, повышение $p(N_2)$ с 0.3 до 0.5 Па приводило к изменению фазового состава покрытия Ti–Al–Mo–N от TiN–Mo– Mo_2N к TiN– Mo_2N , т.е. к отсутствию в составе покрытия металлического молибдена. Тот же эффект достигался за счет повышения U_b до -140 В. Смещение фазового равновесия в сторону двухфазного состояния при росте $p(N_2)$ и U_b определяется меньшим отрицательным значением энергии Гиббса образования Mo_2N (-138.1 кДж/(моль К)) по сравнению с TiN (-294.4 кДж/(моль К)), требующим для смещения термодинамического равновесия в сторону образования Mo_2N увеличения энергии напыляемых ионов или повышения парциального давления азота.

Для покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N энергия связи $Ni2p_{3/2}$ фотоэлектронов составила 852.8 эВ (рис. 6), что соответствует металлическому состоянию [20]. С учетом отсутствия рефлексов никеля на рентгеновских дифрактограммах (рис. 2г) можно предположить, что никель в покрытиях находится в рентгеноаморфном состоянии в виде тонкой прослойки на границах нитридных зерен [21].

Анализ покрытий Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N, проведенный с использованием ПЭМ, демонстрирует наличие наноструктуры (рис. 7, 8). По темнопольным изображениям можно заключить, что полученные покрытия обладают средним размером зерна порядка 30–40 нм, а также характеризуются многослойной архитектурой с толщиной слоя, сопоставимой с размером зерна. В случае покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N наблюдается снижение периода модуляции в 1.5 раза – с 45 до 30 нм, а среднего размера зерна – до величин порядка 10 нм. Также следует отметить наличие бо-

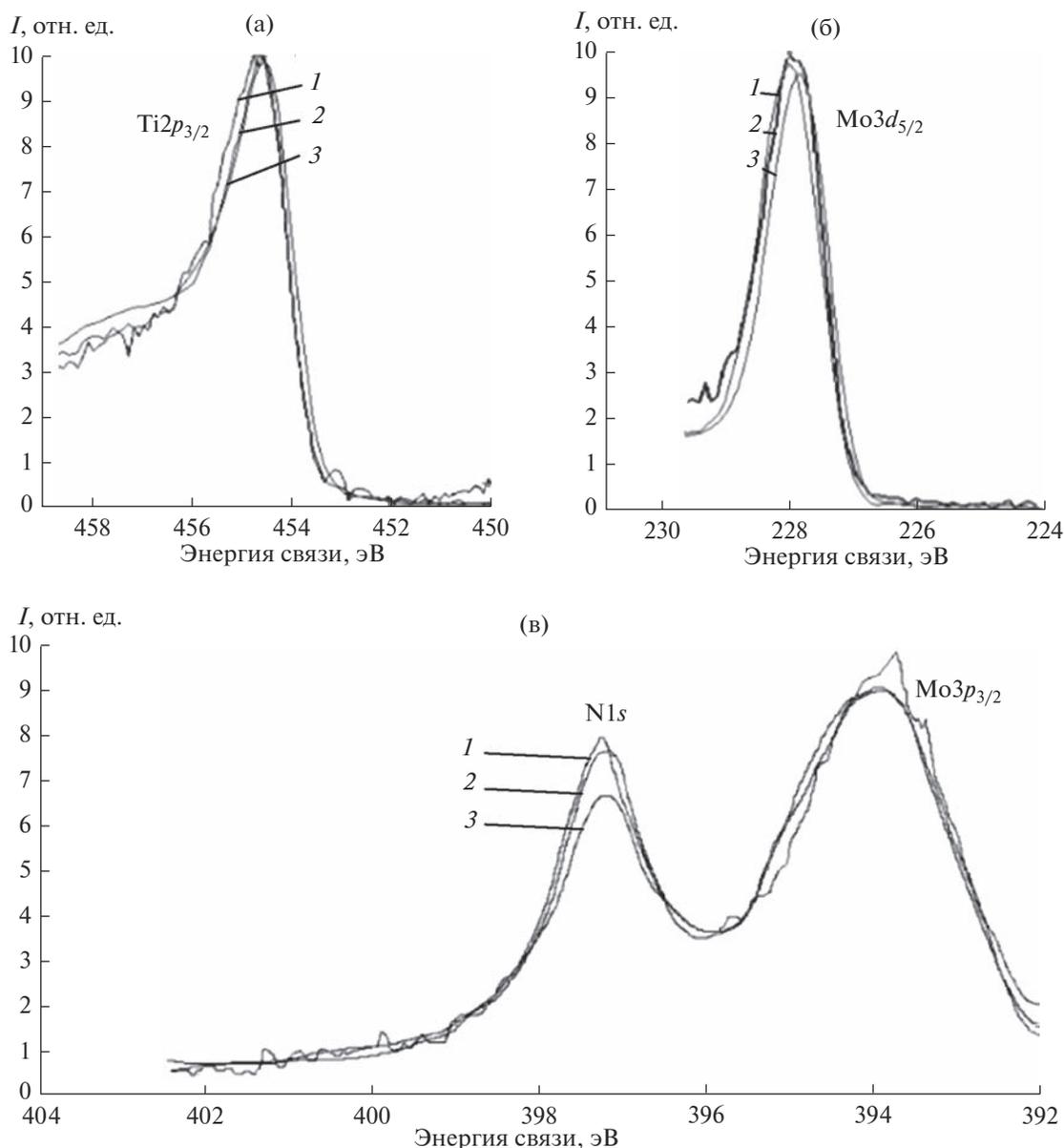


Рис. 4. РФЭС Ti2p_{3/2} из слоя на основе Ti (а), Mo3d_{5/2} из слоя на основе Mo (б), N1s + Mo3p для покрытий (в): $U_b = -140$ В, $p(N_2) = 0.3$ Па (1); $U_b = -120$ В, $p(N_2) = 0.3$ Па (2); $U_b = -120$ В, $p(N_2) = 0.5$ Па (3).

лее четкой границы между слоями для покрытий данной системы по сравнению с покрытиями Ti–Al–Mo–N (рис. 7а), что может быть объяснено влиянием барьерного эффекта никеля на взаимную диффузию нитридов титана и молибдена при формировании покрытия. О барьерной роли никеля сообщается в [22, 23].

Дифракционные линии на электронограммах, снятых с покрытий, полученных при разных параметрах осаждения, могут быть отнесены к нитридным фазам титана и молибдена (рис. 9), которые не представляется возможным, как и в случае рентгеновской дифракции, разделить из-за нало-

жения линий ввиду схожести межплоскостных расстояний данных фаз. На основе электронограмм покрытий Ti–Al–Mo–N, полученных при $U_b = -120$ В и $p(N_2) = 0.3$ Па, можно говорить о присутствии в их составе металлического молибдена (рис. 9а).

По ПЭМ-изображениям покрытий Ti–Al–Mo–N и Ti–Al–Mo–Ni–N был рассчитан средний размер зерен и построено их распределение по размерам (рис. 10). Видно, что в полученных покрытиях имеет место нормальное распределение зерен по размерам, что говорит об отсутствии превалирования отдельного фактора, определяющего конечную

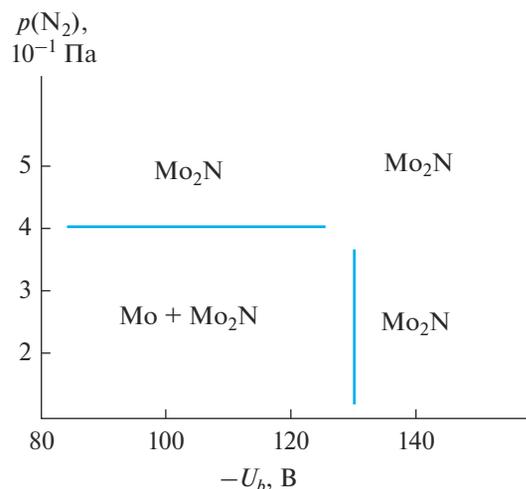


Рис. 5. Экспериментально полученная диаграмма преимущественного содержания молибденсодержащих фаз в покрытиях Ti–Al–Mo–N, осажденных методом ионно-фазового вакуумно-дугового осаждения, от потенциала смещения, подаваемого на подложку, и парциального давления азота.

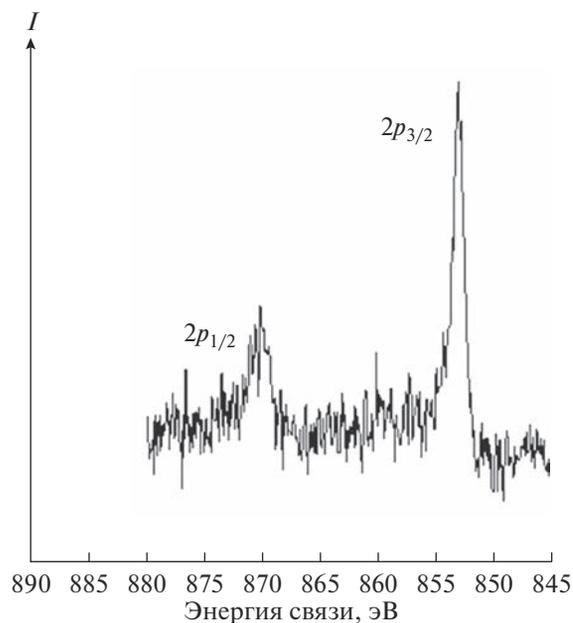


Рис. 6. РФЭС Ni2p в покрытии Ti–Al–Mo–Ni–N.

дисперсность конденсирующейся системы (зародышеобразование, коалесценции и коагуляции, конденсационного роста зародышей). В этом случае основным процессом, влияющим на размер

сформированных кристаллитов, можно считать их величину критического зародыша [24]. В системе Ti–Al–Mo–Ni–N происходит измельчение зеренной структуры нитридной фазы покрытия.

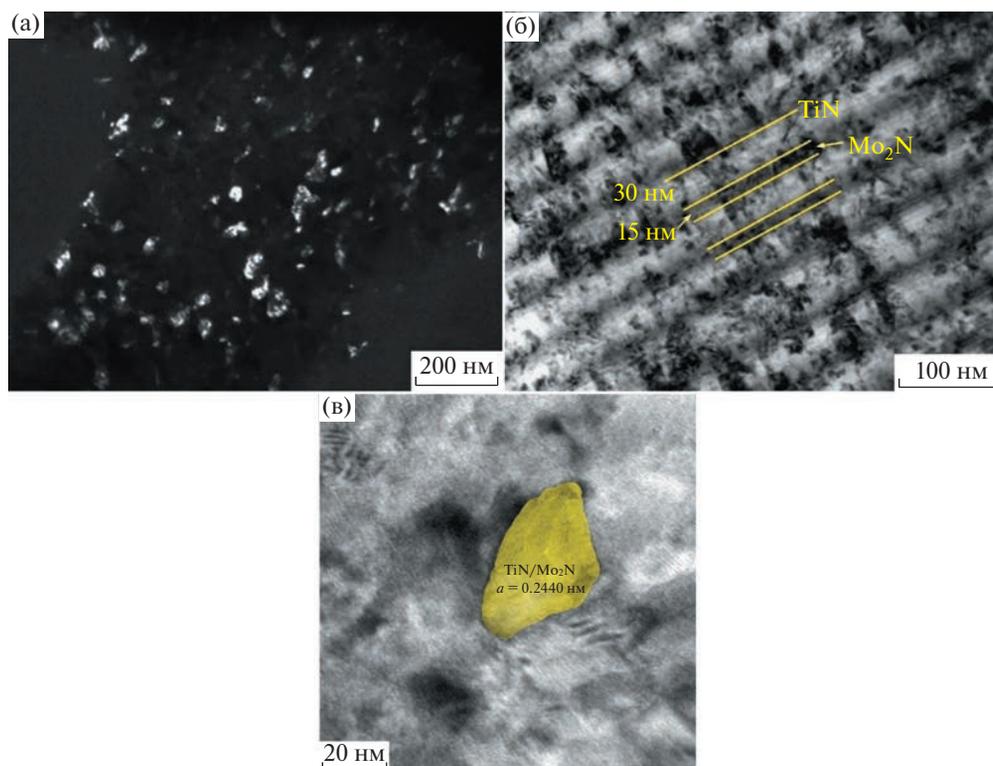


Рис. 7. Характерные изображения структуры покрытия Ti–Al–Mo–N: а – темнопольное изображение покрытия, б – светлопольное изображение поперечного сечения покрытия, в – изображение высокого разрешения.

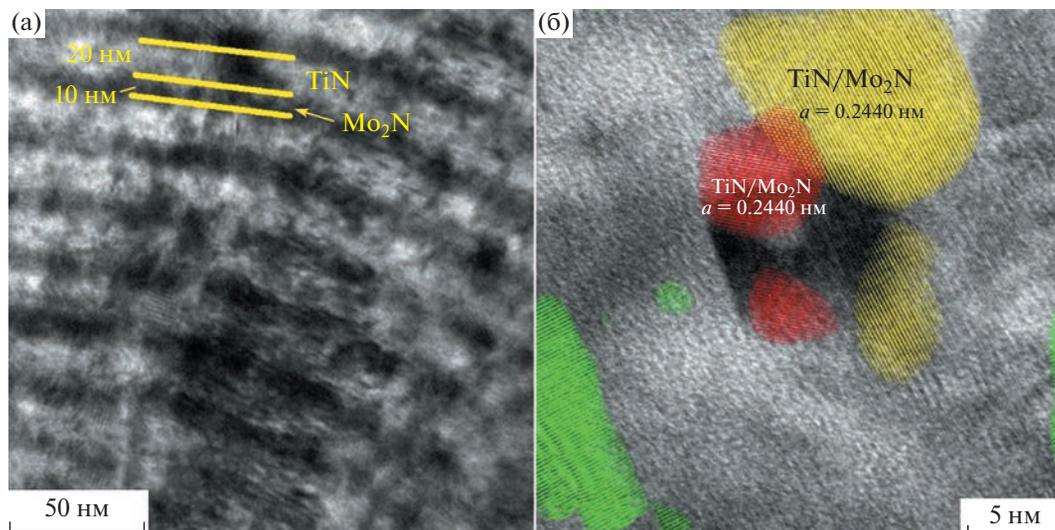


Рис. 8. Структура покрытия Ti–Al–Mo–Ni–N: а – поперечное сечение покрытия, б – снимок ПЭМ высокого разрешения.

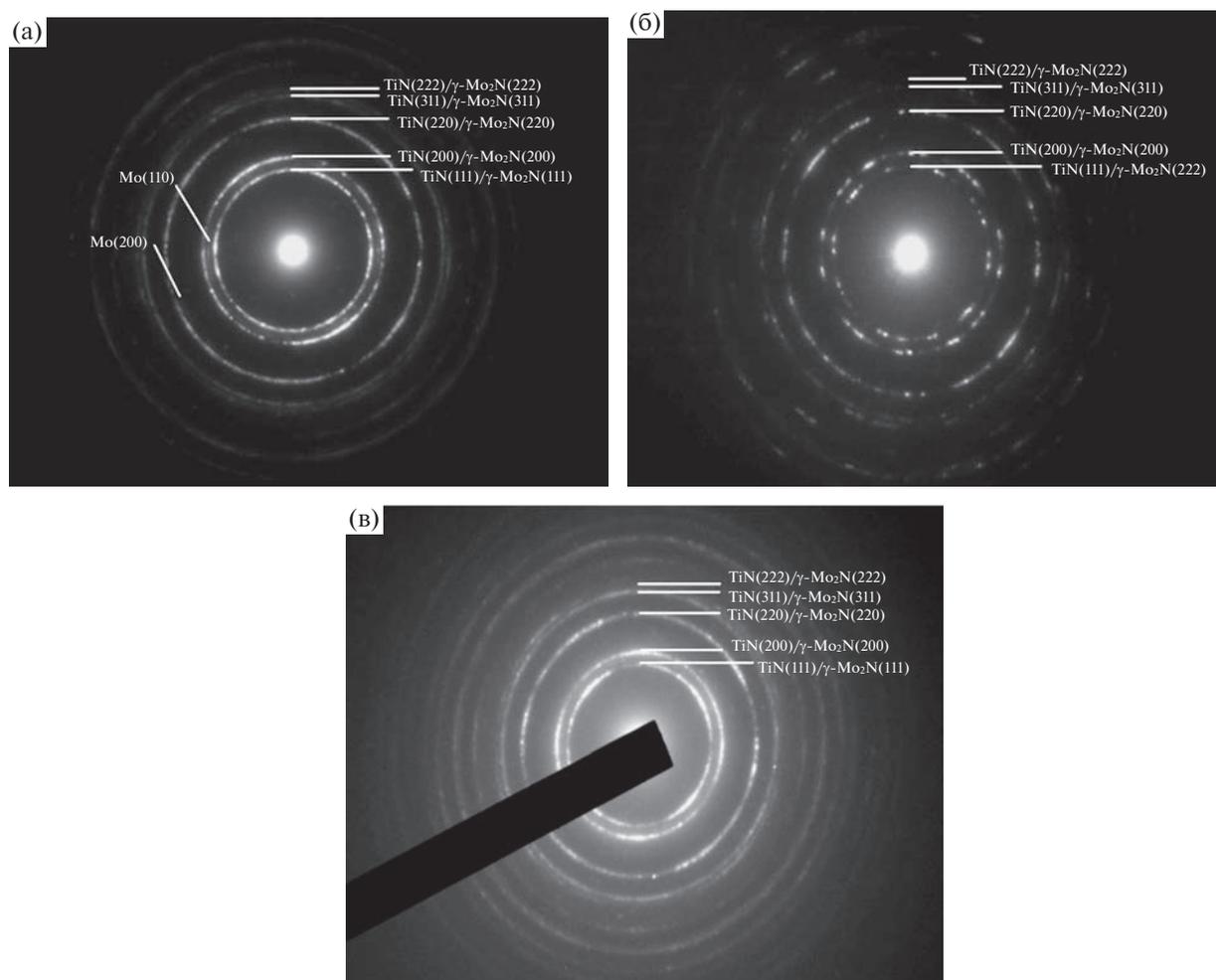


Рис. 9. Типичные электронограммы полученных покрытий Ti–Al–Mo–N (а, б) с фазовым составом (Ti,Al)N–Mo–Mo₂N (а) и (Ti,Al)N–Mo₂N (б) и покрытия Ti–Al–Ni–Mo–N (в).

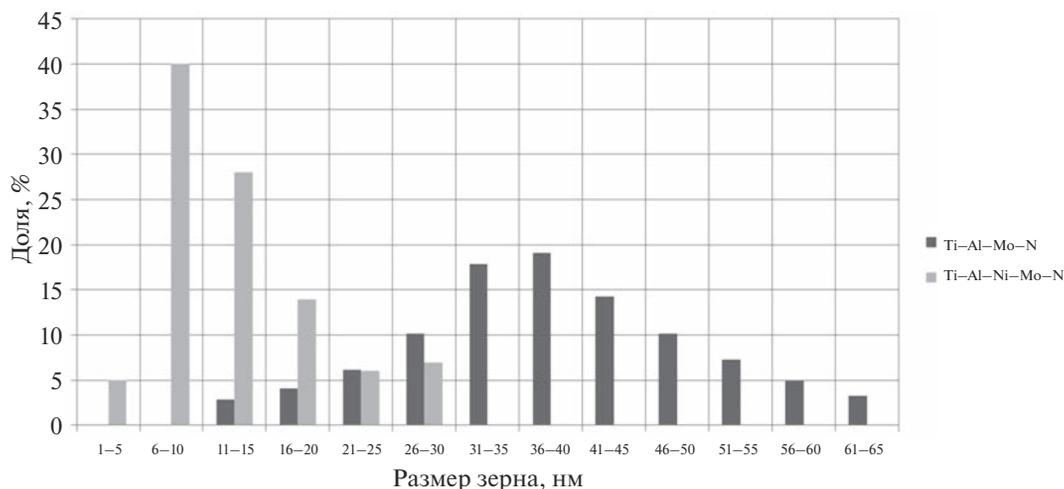


Рис. 10. Гистограммы распределения по размерам зерен нитридной фазы в исследуемых покрытиях.

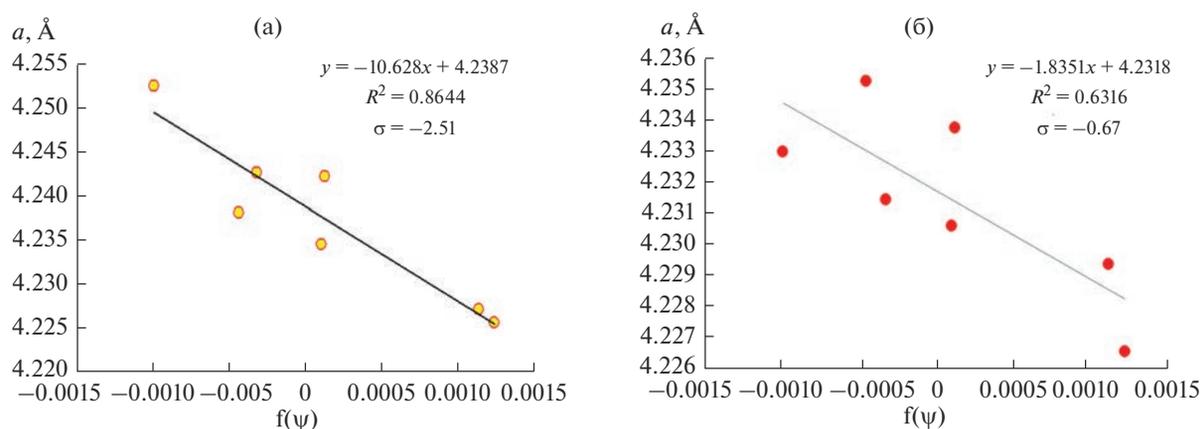


Рис. 11. Зависимости периода решетки TiN от функции $f(\psi)$ для покрытий Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б).

Важной структурной характеристикой, определяющей функциональные свойства износостойкого покрытия, является уровень остаточных макронапряжений. По данным, полученным из исследований макронапряженного состояния покрытий (рис. 11), можно сделать вывод о том, что Ni значительно снижает величину сжимающих макронапряжений: с $\sigma = -2.51$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-N до $\sigma = -0.67$ ГПа для образца Ti-Al-Mo-Ni-N. Механизмом такого эффекта может быть релаксация возникающих термических и концентрационных напряжений за счет деформации пластичной металлической фазы никеля [25]. Сопоставление результатов исследования структуры и состава покрытий рассмотренных систем на твердых сплавах марок ВК6 и Т15К8 показало отсутствие заметного влияния основы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом *arc*-PVD получены покрытия Ti-Al-Mo-N и Ti-Al-Mo-Ni-N, характеризую-

щиеся наноструктурой и слоистой архитектурой с чередованием слоев из нитридов титана и молибдена. Определены граничные значения параметров осаждения, позволяющие формировать нитридную многослойную структуру с регулируемыми параметрами: парциальное давление реакционного газа-азота выше 0.3 Па (верхний предел ограничен значением 0.8 Па, выше которого падает плотность покрытия и растет его пористость) и отрицательный потенциал смещения, подаваемый на подложку, выше 120 В (верхний предел ограничен значением 160 В, при превышении которого начинают преобладать процессы самораспыления покрытия при осаждении, результатом чего является снижение скорости роста).

Введение Ni в состав *arc*-PVD-покрытий Ti-Al-Mo-N приводит снижению среднего размера зерна покрытия с 30–35 до 10–12 нм и периода модуляции с 50 до 35 нм за счет ограничения роста зародышей нитридных фаз. Одновременно с этим происходит снижение двухосных макронапряже-

ний с $\sigma = -2.25$ ГПа для образца Ti–Al–Mo–N до $\sigma = -0.58$ ГПа для образца Ti–Al–Mo–Ni–N.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылова Т.А., Иванов К.В., Чумаков Ю.А., Троценко Р.В. Коррозионная стойкость и износостойкость покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки тугоплавких карбидов на низкоуглеродистую сталь // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 343–347. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030094>
2. Крылова Т.А. Влияние добавок TiC и TiB₂ на структуру и свойства композиционных хромсодержащих покрытий // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 271–276. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020087>
3. Badisch E., Fontalvo G.A., Stoiber M., Mitterer C. Tribological Behavior of PACVD TiN Coatings in the Temperature Range up to 500°C // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 163–164. P. 585–590. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00626-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00626-6)
4. Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjöln J., Karlsson L. Mechanical Properties and Machining Performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated Cutting Tools // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 191. № 2–3. P. 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.056>
5. Kutschej K., Mayrhofer P.H., Polcik P., Kathrein M., Tessaadri R., Mitterer C. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Sputtered Ti_{1-x}Al_xN Coatings with 0.5 < x < 0.75 // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. № 7. P. 2358–2365. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.008>
6. Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M. Magnéli Phase Formation of PVD Mo–N and W–N Coatings // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 3335–3341. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.067>
7. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Блинков В.И., Крылёва Е.А., Швындина Н.В. Наноструктурирование и модифицирование свойств вакуумно-дуговых покрытий TiN введением в их состав никеля // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 163–170. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020037>
8. Akbari A., Templier C., Beaufort M.F., Eyidi D., Riviere J.P. Ion Beam Deposition of TiN–Ni Nanocomposite Coatings // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 972–975. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.102>
9. Pogrebnjaka A.D., Abadias G., Bondar O.V., Postolnyia B.O., Lisovenko M.O., Kyrychenko O.V., Andreev A.A., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Opielak M. Structure and Properties of Multilayer Nanostructured Coatings TiN/MoN Depending on Deposition Conditions // Acta Phys. Pol., A. 2014. № 125. P. 1280–1283. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.1280>
10. Zhang G., Wang T., Chen H. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of TiN/Mo2N Nano-Multilayer Films Deposited by Magnetron Sputtering // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 261. P. 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.041>
11. Vereschaka A.A., Grigoriev S.N. Study of Cracking Mechanisms in Multi-layered Composite Nano-Structured Coatings // Wear. 2017. V. 378–379. P. 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.101>
12. Nezu A., Matsuzaka H., Yokoyama R. A Current Perspective of the State-of-the-Art in Stress Analysis // Rigaku J. 2014. V. 30. P. 4–12.
13. Perry A.J. X-ray Residual Stress Measurement in TiN, ZrN and HfN Films Using the Seemann-Bohlin Method // Thin Solid Films. 1992. V. 214. P. 169–174. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90766-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90766-5)
14. Oliver W.C., Pharr G.M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
15. Платонов Г.Л., Аникин В.Н., Аникеев А.И. Изучение роста износостойких слоев из карбида титана на твердых сплавах // Порошковая металлургия. 1980. № 8. С. 48–52
16. Каменева А.Л. Изучение влияния технологических условий формирования пленок на основе ZrN на их структуру и свойства методом магнетронного распыления // Вестн. МГТУ им. Носова. 2009. № 4. С. 40–46.
17. РД 50-672-88 Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Классификация видов изломов металлов. М.: Стандартинформ, 2018.
18. Sanjines R., Wiemer C., Almeida J., Levy F. Valence Band Photoemission Study of the Ti–Mo–N System // Thin Solid Films. 1996. V. 290–291. P. 334–338. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09082-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09082-7)
19. Bertoti I. Characterization of nitride coatings by XPS // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 151–152. P. 194–203. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01619-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01619-X)
20. Dube C.E., Workie B., Kounaves S.P., Robbat A., Aksu M.L., Davies G. Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using a Single-Precursor Tetranuclear Copper–Nickel Complex // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142 P. 3357–3365. <https://doi.org/10.1149/1.2049987>
21. Панькин Н.А. Влияние условий конденсации ионно-плазменного потока на структуру и свойства нитрида титана: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Калуга. 2008. 118 с.
22. Pagon A.M., Doyle E.D., McCulloch D.G. The Microstructure and Mechanical Properties of TiN–Ni Nanocomposite Thin Films // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 235. P. 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.051>
23. Akbari A., Templier C., Beaufort M.F., Eyidi D., Riviere J.P. Ion Beam Deposition of TiN–Ni Nanocomposite Coatings // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 972–975. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.102>
24. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультратонкие металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
25. Пleshивцев Н.В., Бажин А.И. Физика воздействия ионных пучков на материалы. М.: Вузовская книга, 1998. 392 с.

УДК 544.2

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ, ОКСОТЕТРАХЛОРИДА МОЛИБДЕНА И ВОДЫ

© 2023 г. А. М. Максумова¹, И. С. Бодалёв², С. И. Сулейманов¹, Н. М.-Р. Алиханов¹,
И. М. Абдулагатов¹*, М. Х. Рабаданов¹, А. И. Абдулагатов¹

¹Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева, 43-а, Махачкала, 367000 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Московский пр., 24-26/49 лит. А, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: ilmuidina@gmail.com

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

В работе продемонстрировано атомно-слоевое осаждение (АСО) алюминий-молибденовых оксидных пленок ($Al_xMo_yO_z$) с использованием триметилалюминия (ТМА, $Al(CH_3)_3$), оксотетрахлорида молибдена ($MoOCl_4$) и воды. Исследование процесса роста пленок осуществляли *in situ* с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов и *ex situ* рентгеновскими методами анализа тонких пленок. АСО $Al_xMo_yO_z$ проводили с использованием суперциклов, состоящих из субциклов ТМА/ H_2O и $MoOCl_4/H_2O$. В работе получены два типа пленок, где соотношение субциклов составляло 1 : 1 ($1Al1MoO$) и 1 : 7 ($1Al7MoO$). При $150^\circ C$ показана линейность роста пленок с постоянной роста 3.0 и 5.7 Å/суперцикл для $1Al1MoO$ и $1Al7MoO$ соответственно. Плотность полученных пленок составила 3.6 и 3.9 г/см³ для $1Al1MoO$ и $1Al7MoO$ соответственно, а шероховатость была в пределах 20 Å. Степень окисления молибдена в полученных пленках составляла 6+, 5+ и 4+. Рентгенодифракционный анализ показал, что полученные пленки имели аморфную структуру.

Ключевые слова: $Al_xMo_yO_z$, атомно-слоевое осаждение, $MoOCl_4$, нанопленки

DOI: 10.31857/S0002337X2304005X, **EDN:** GMNSWK

ВВЕДЕНИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Алюминий-молибденовые смешанные оксиды $Al_xMo_yO_z$, их гетерогенные смеси/наноламинаты $Al_2O_3-MoO_x$, молибдат алюминия $Al_2(MoO_4)_3$ применяются или имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов [1], пассивирующих промежуточных слоев в солнечных элементах [2, 3], катализаторов [4, 5], при создании цветных стекол для фотоэлектрических элементов [6], а также в качестве красящих пигментов для керамики [7]. Другой потенциальной областью применения $Al_xMo_yO_z$ -покрытий являются сухие смазки. Как и в случаях с твердыми растворами $CuO-MoO_3$, $ZnO-MoO_3$, Cs_2O-MoO_3 и др., пленки $Al_xMo_yO_z$ могут обеспечивать значительное снижение трения и износа при высоких температурах [8, 9].

Ранее тонкие пленки $Al_xMo_yO_z$ получали методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС-АСО) с использованием триметилалюминия $Al(CH_3)_3$, бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибдена(VI) $Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2$

и O_2 [10]. Метод АСО [11, 12] является одним из продвинутых методов получения высококонформных сложных оксидов типа $A_xB_yO_z$ с заданным соотношением элементов, которое обеспечивается регулированием соотношения циклов обработки соответствующими прекурсорами [13]. Прецизионность данного метода достигается за счет самоограничивающихся поверхностных реакций, в результате которых формируются монослойные и субмонослойные атомарные слои нанопленки. В данной работе алюминий-молибденовые оксидные пленки получали методом термического АСО. В отличие от ПС-АСО в предложенном нами процессе рост пленки осуществляется за счет термически стимулированных поверхностных реакций без использования дорогостоящего источника плазмы. Использование в ПС-АСО оксидов O_2 плазмы может привести к неконтролируемому окислению подложки и модификации границы раздела пленка/подложка из-за потока высокорективных радикалов кислорода [14].

Предлагаемый способ роста $Al_xMo_yO_z$ можно представить как объединение двух процессов АСО

Al_2O_3 и MoO_3 в одном. Ранее для АСО Al_2O_3 в качестве прекурсора алюминия в основном применяли хлорид алюминия AlCl_3 , бромид алюминия AlBr_3 , хлорид диметилалюминия $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, триметилалюминий $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, триоксид алюминия $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, триизопропилоксид алюминия $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ в комбинации с O_2 , H_2O или O_3 [15]. Наиболее привлекательным и часто используемым прекурсором алюминия является триметилалюминий ввиду его высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности. В качестве прекурсоров молибдена в АСО ранее были использованы гексакарбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [16]; бис-этилбензол молибдена $\text{MoC}_{16}\text{H}_{20}$ [17]; диоксобис-(N, N' -диизопропилацетоамидинат) молибдена $\text{MoO}_2(\text{iPr}_2\text{amd})_2$ [18]; бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибден $\text{Mo}(\text{tBu})_2(\text{NMe}_2)_2$ [19]; диоксобис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)молибден $\text{MoO}_2(\text{thd})_2$ [20]; диоксобис-(N, N' -третбутилацетоамидинато)молибден $\text{MoO}_2(\text{tBua-md})_2$ [21] и оксотетрахлорид молибдена(VI) MoOCl_4 [22] в комбинации с H_2O , O_3 и $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$.

В данной работе в качестве прекурсоров алюминия использовали $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, молибдена – MoOCl_4 , кислорода – H_2O . Целью работы является подтверждение применимости данных прекурсоров на основании исследования механизма поверхностных реакций и состава получаемых нанопленок. Комбинация данных прекурсоров для осаждения пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ используется впервые. Оксотетрахлорид молибдена привлекателен тем, что относительно легко переходит в газовую фазу сублимацией. Возможность получения АСО-пленок MoO_3 с использованием MoOCl_4 в комбинации с H_2O была ранее изучена в работах [22, 23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АСО оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО АСО НаноТех (г. Махачкала, Россия). Экспериментальная установка оборудована вакуумной камерой с горячими стенками, которая продувалась потоком инертного газа. АСО всех пленок проводили при 150°C . В качестве инертного газа использовали азот (ОСЧ, ООО “Гермес-газ”, 99.999%). Давление в реакторе поддерживалось около отметки 1.0 Торр. Чистота $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (CAS номер 75241, Sigma-Aldrich) и MoOCl_4 (CAS номер 13814750, Sigma-Aldrich) составляла ~97.0%. MoOCl_4 загружали в контейнер для подачи реагента в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Вода перед использованием подвергалась деионизации и дегазации. Во время АСО MoOCl_4 грели до 60°C для достижения достаточного давления паров. Температура плавления MoOCl_4 составляет 105°C [24]. Из литератур-

ных источников известно, что MoOCl_4 термически нестабилен и при комнатной температуре медленно разлагается [25]. Несмотря на это, визуально изменения цвета прекурсора после нагревания в контейнере до 60°C не наблюдалось.

Мониторинг процесса роста пленок проводили в режиме реального времени (*in situ*) с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) [26]. Разрешение КПМ по массе составляет ~ 0.3 нг/см². Погрешности КПМ для каждой из точек в кривых насыщения прекурсоров рассчитывали по стандартным отклонениям не менее 10 измерений.

Для осаждения пленок в качестве подложек использовали кремниевые пластины Si(100) размером 1.5×1.5 см со слоем естественного оксида кремния толщиной ~ 20 Å. Перед использованием подложки последовательно очищали ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой и высушивали в потоке N_2 “ос. ч.”. До начала осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение ~ 30 мин. До начала АСО $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ поверхность кварцевого кристалла или кремниевой подложки Si(100) покрывали в том же реакторе пленкой АСО- Al_2O_3 толщиной примерно 60 Å, для этого использовали триметилалюминий (ТМА) и H_2O .

Данные рентгеновской рефлектометрии и рентгendifракционного анализа получены с помощью исследовательского комплекса Bruker D8 Discover (Bruker, Германия). Для моделирования слоев в составе пленок для рентгеновской рефлектометрии использован пакет программ Bruker Diffrac.Suite. Методом рентгеновской рефлектометрии была получена информация о толщине, плотности и поверхностной среднеквадратичной шероховатости (RMS) полученных пленок, а методом рентгendifракционного анализа – информация об их кристаллической структуре.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследован атомный состав и определена энергия связей элементов в пленке. РФЭС-данные получены с использованием комплексного спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Великобритания), снабженного монохроматическим AlK_{α} -рентгеновским источником (1486.6 эВ), с энергией пропускания 100.0 эВ для обзорных спектров и 50.0 эВ для спектров высокого разрешения. Размер шага сканирования составлял 0.5 эВ для обзорных спектров и 0.1 эВ для спектров высокого разрешения. Все спектры были откалиброваны по пику $\text{C } 1s$ с центром при 284.8 эВ. Разложение спектральных фотоэлектронных линий провели функцией Гаусса, фоновую составляющую вычитали методом Ширли. Удаление приповерхностного слоя ионами Ag^+ до снятия спектров не проводили из-за возможной модификации химического состава пленок.

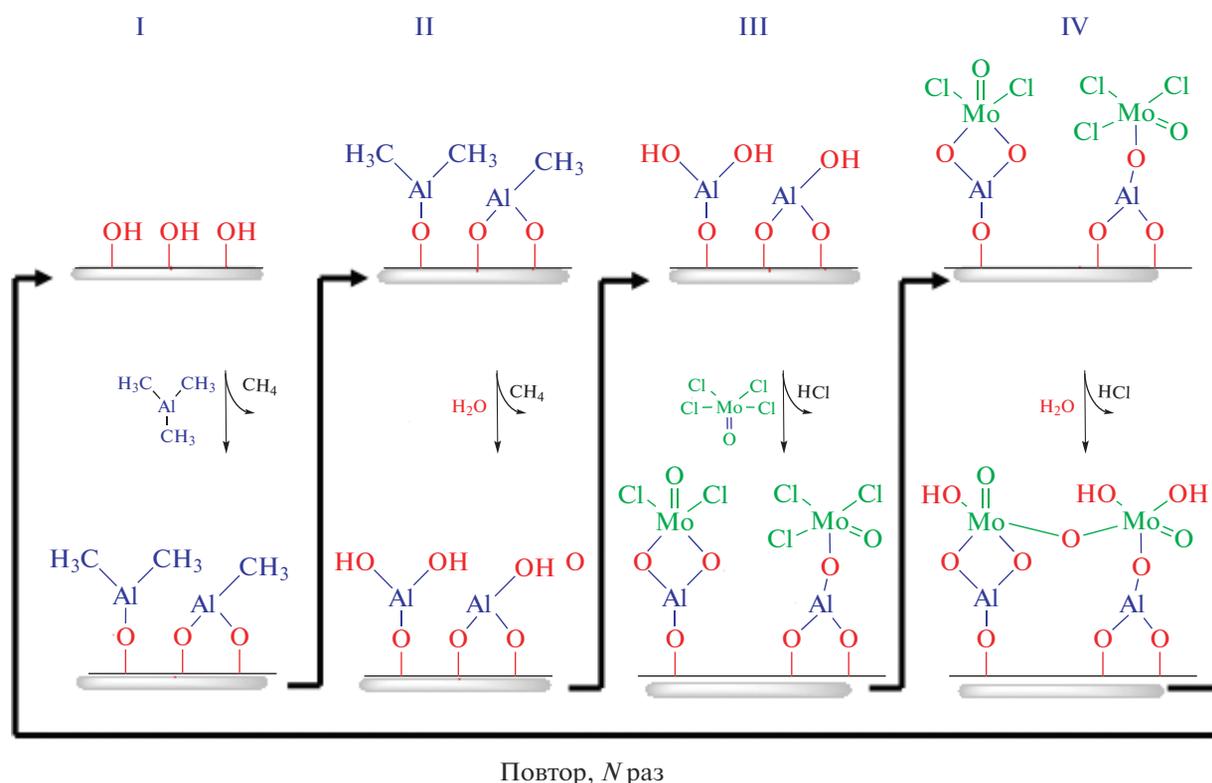


Рис. 1. Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса АСО $Al_xMo_yO_z$ ($1Al1MoO$).

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного АСО-суперцикла $Al_xMo_yO_z$ обозначали как $\tau_1/\tau_2/\tau_3/\tau_4/\tau_5/\tau_6/\tau_7/\tau_8$, где τ_1 – время напуска паров ТМА; $\tau_2, \tau_4, \tau_6, \tau_8$ – время продувки (30 с); τ_3, τ_7 – время напуска паров H_2O ; τ_5 – время напуска паров $MoOCl_4$. Соотношение субциклов ТМА- H_2O и $MoOCl_4$ - H_2O в процессе АСО $Al_xMo_yO_z$ варьировали, меняя количество субциклов $\tau_5/\tau_6/\tau_7/\tau_8$ в суперцикле. Парциальные давления $MoOCl_4$, ТМА и H_2O при времени напуска в течение 1.0 с составляли ~5, ~20 и ~70 мТорр соответственно.

Все термодинамические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry (Версия 9.0).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

АСО $Al_xMo_yO_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров $Al(CH_3)_3$, $MoOCl_4$ и H_2O в заданной последовательности. Полученные пленки обозначили как $1Al1MoO$ и $1Al17MoO$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $Al(CH_3)_3/H_2O$ и $MoOCl_4/H_2O$ в суперцикле. Для осаждения $1Al1MoO$ использовали восьмиступенчатый АСО-суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров $Al(CH_3)_3$, H_2O , $MoOCl_4$, H_2O и продувок между ними, как показано на рис. 1.

КПМ. На рис. 2 показаны КПМ-данные по изменению массы при напуске и продувке реагентов в процессе осаждения пленок $1Al1MoO$ при $150^\circ C$. Для данного процесса использовали параметры цикла 1/30/1/30/1/30/1/30, где $Al(CH_3)_3$, $MoOCl_4$ и H_2O напускали в течение 1.0 с, а время продувки было 30 с. Прирост массы после $Al(CH_3)_3/H_2O$ -субцикла составил 59.0 нг/см^2 , что почти вдвое выше прироста массы, наблюдаемого в процессе роста Al_2O_3 (~ 32.0 нг/см^2) с использованием ТМА и H_2O при схожих условиях [27, 28].

Прирост массы оксида алюминия более чем в два раза превышает теоретический прирост массы для одного монослоя Al_2O_3 , равный 26.4 нг/см^2 и рассчитанный из уравнения

$$\Delta m(AlO_{3/2}) = M/(\sigma N_A), \quad (1)$$

где M – молярная масса $AlO_{3/2}$ (г/моль), σ – эффективная посадочная площадка для молекул ТМА (нм^2), N_A – число Авогадро (ат./моль). Эффективную посадочную площадку рассчитывали по формуле Брунауэра–Эмметта–Теллера

$$\sigma = 1.09 (M/(\rho N_A))^{2/3}, \quad (2)$$

где M – молярная масса ТМА (г/моль), ρ – плотность жидкого ТМА (г/см^3). Из уравнения (2) посадочная площадка ТМА равна 0.320 нм^2 .

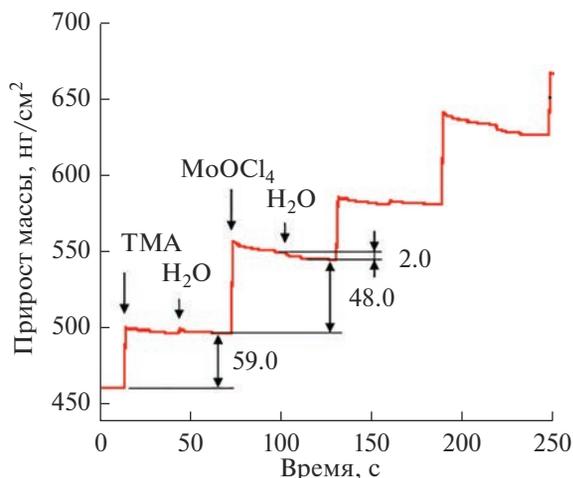


Рис. 2. Наблюдаемый при КПМ прирост массы при напуске реагентов в процессе АСО $Al_xMo_yO_z$ (1Al17MoO) для двух суперциклов.

Экспериментально наблюдаемое значение прироста массы для Al_2O_3 отличается от теоретического в пределах 20%, что объяснимо ошибкой формулы Брунауэра–Эмметта–Теллера, не учитывающей конкретное количество и конфигурацию лигандов. Следовательно, в случае АСО Al_2O_3 присоединяется один монослой, а для АСО $Al_xMo_yO_z$ – два монослоя.

Прирост массы после $MoOCl_4/H_2O$ -субцикла составил 48.0 нг/см^2 , что на $\sim 41.0 \text{ нг/см}^2$ выше значения прироста массы, наблюдаемого в процессе АСО MoO_3 (7.0 нг/см^2) с использованием $MoOCl_4$ и H_2O [29]. Однако данное значение (48 нг/см^2) существенно меньше массы теоретического монослоя, рассчитанного из формулы (1): $\Delta m(MoO_3) = 78.1 \text{ нг/см}^2$ ($MoOCl_4$, $\sigma = 0.320 \text{ нм}^2$), что говорит о субмонослойном режиме роста. Увеличение прироста массы за $MoOCl_4/H_2O$ -субцикл может быть обусловлено увеличением количества реакционных поверхностных групп вследствие включения алюминий-оксидных слоев.

Согласно приведенной выше схеме (рис. 1), реакция алюминийметилированной поверхности с H_2O (реакция II) должна привести к замещению $-CH_3$ -групп на $-OH$ и, соответственно, к прибавке массы [26, 28], а в случае реакции поверхностных молибденоксохлоридных групп с H_2O (реакция IV) – к ее снижению. Из рис. 2 видно, что напуск ТМА или $MoOCl_4$ приводит к приросту массы, а после напуска паров воды для случая $Al(CH_3)_3/H_2O$ не наблюдается ожидаемой прибавки массы, тогда как в случае $MoOCl_4/H_2O$ происходит ее снижение примерно на 2 нг/см^2 .

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл, от продолжительности напус-

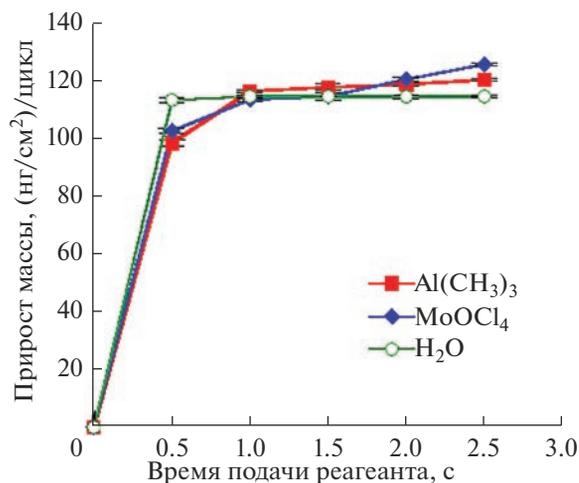


Рис. 3. Зависимости прироста массы за АСО-суперцикл $Al_xMo_yO_z$ от времени напуска паров ТМА, $MoOCl_4$ и H_2O при $150^\circ C$.

ка реагентов приведена на рис. 3. Данные эксперименты проведены для определения самонасыщаемости поверхностных реакций прекурсоров, что является необходимым условием АСО. Кривые насыщения для $Al(CH_3)_3$ или $MoOCl_4$ получали, фиксируя время напуска H_2O (2.0 с) и одного из прекурсоров металла (1.5 с). Прирост массы за цикл достигал насыщения уже при времени напуска паров $Al(CH_3)_3$ и $MoOCl_4$ в течение примерно 1.0 с. Кривая насыщения для ТМА имеет самоограничивающийся характер, тогда как кривая насыщения $MoOCl_4$ – менее идеальна. На рис. 3 также представлены результаты для поверхностной реакции H_2O , полученные фиксированием времени напуска паров $MoOCl_4$ и $Al(CH_3)_3$ в течение 1.5 с. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска H_2O в течение 1.0 с. Следовательно, поверхностная реакция H_2O при рассмотренной температуре имеет самоограничивающийся характер. Время продувки прекурсоров во всех случаях составило 30 с.

Для увеличения относительного содержания молибдена в получаемых пленках АСО проводили с использованием одного субцикла $Al(CH_3)_3/H_2O$ и семи субциклов $MoOCl_4/H_2O$ в суперцикле (пленки 1Al7MoO). На рис. 4 приведены данные КПМ для одного АСО-суперцикла 1Al7MoO, проводимого с временными параметрами напуска и продувки $1/30/1/30/((1/30/3/30) \times 7)$.

Прирост массы после субцикла $Al(CH_3)_3/H_2O$ составил 57.0 нг/см^2 , а после семи $MoOCl_4/H_2O$ -субциклов – 145.0 нг/см^2 , что соответствует массе примерно двух мономолекулярных слоев для обоих субциклов. Прирост массы после субцикла $Al(CH_3)_3/H_2O$ для 1Al7MoO на 2.0 нг/см^2 ниже,

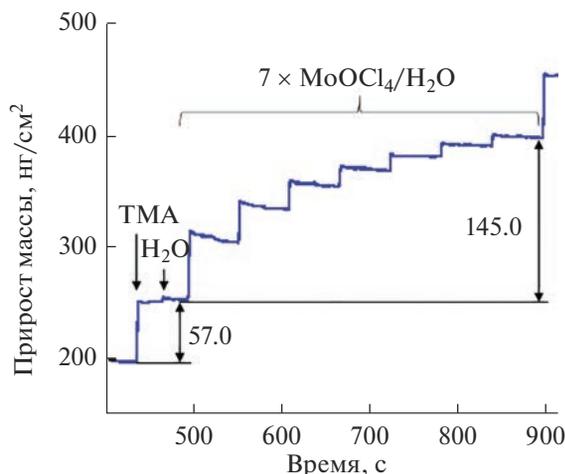


Рис. 4. КПМ-данные прироста массы для одного суперцикла в процессе АСО $Al_xMo_yO_z$ (1Al7MoO) при $150^\circ C$.

чем в процессе АСО 1Al1MoO (59.0 нг/см^2). Как видно из рис. 4, включение одного субцикла ТМА/ H_2O после 7 субциклов $MoOCl_4/H_2O$ позволяет значительно регенерировать реакционную поверхность и стимулировать рост слоя MoO_x , который в противном случае имеет затухающий характер, как и на первых циклах в процессе АСО MoO_3 на подложке Al_2O_3 .

КПМ-данные зависимости прироста массы от времени (количества циклов) в процессе роста 1Al1MoO и 1Al7MoO при $150^\circ C$ представлены на рис. 5. Видны линейность роста пленок с количеством АСО-циклов, а также высокая повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для 1Al1MoO выше и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для 1Al7MoO.

Рентгеновская рефлектометрия и рентгendifракционный анализ пленок. На кремниевые подложки $Al_xMo_yO_z$ -пленки осаждали при температуре $150^\circ C$, где продолжительность напуска $Al(CH_3)_3$, $MoOCl_4$ и H_2O составляла 1.0 с, а продувки – 30 с. Все пленки осаждали на затравочном слое АСО- Al_2O_3 , полученном при той же температуре после 50 циклов ТМА и H_2O . Затравочный слой использовали для улучшения нуклеации пленок.

Методом рентгеновской рефлектометрии определили постоянную роста пленок, которая составила 3.0 и $5.7 \text{ \AA/суперцикл}$ для 1Al1MoO и 1Al7MoO соответственно. Средняя плотность пленок 1Al1MoO составила 3.6 г/см^3 , а 1Al7MoO – 3.9 г/см^3 . Увеличение плотности пленок с повышением количества $MoOCl_4/H_2O$ -субциклов объясняется повышением концентрации молибдена. Для сравнения плотность аморфной АСО-пленки MoO_3 , полученной при той же температуре с ис-

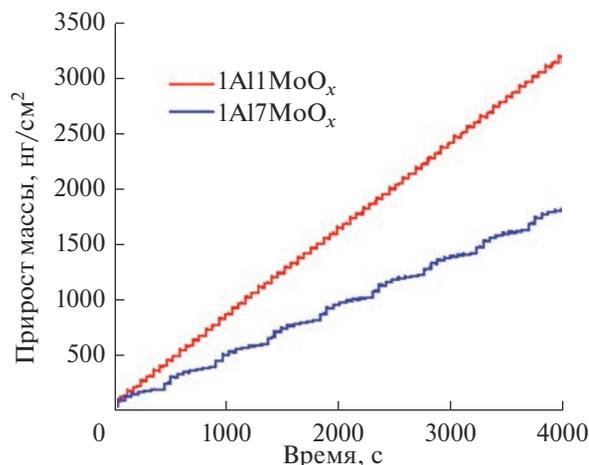


Рис. 5. Прирост массы в процессе роста $Al_xMo_yO_z$ -пленок с разным соотношением субциклов при установленном режиме (после нуклеации).

пользованием $MoOCl_4$ и H_2O , составляет 3.9 г/см^3 [23], а АСО-пленки Al_2O_3 – примерно 3.0 г/см^3 [30]. Исходя из этих значений вычислили расчетную плотность синтезированных пленок по правилу смесей:

$$\rho_{\text{см}} = 1/(w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2), \quad (3)$$

где w_1 и w_2 – массовые доли атомов Al и Mo в пленках соответственно, полученных методом РФЭС; ρ_1 и ρ_2 – плотности АСО-оксидов алюминия и молибдена соответственно. Отсюда получили значения 3.36 и 3.51 г/см^3 для 1Al1MoO и 1Al7MoO соответственно, что близко к экспериментальным данным, полученным рентгеновской рефлектометрией. Используя значения плотностей пленок, полученные рентгеновской рефлектометрией, и прироста массы за суперцикл из КПМ, рассчитали ожидаемые величины постоянных роста, равные 2.97 и $5.2 \text{ \AA/суперцикл}$ для 1Al1MoO и 1Al7MoO соответственно. Методом рентгеновской рефлектометрии получили также среднеквадратичную шероховатость пленок. Так, пленка 1Al1MoO толщиной 413.0 \AA имела шероховатость 16.73 \AA , а пленка 1Al7MoO толщиной 294.5 \AA – 20.4 \AA . Рентгendifракционный анализ полученных пленок показал, что все они имели аморфную структуру.

РФЭС-анализ. Элементный состав полученных пленок определяли из обзорных РФЭС. Анализ пленки 1Al1MoO показал следующий состав (ат. %): Al – 26.00, Mo – 8.15, O – 65.85, C – 31.57, а пленки 1Al7MoO: Al – 19.76, Mo – 11.66, O – 68.58, C – 25.74. Содержание атомов хлора в пленках было ниже чувствительности прибора (<0.5 ат. %). Присутствие примесей углерода скорее всего обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке

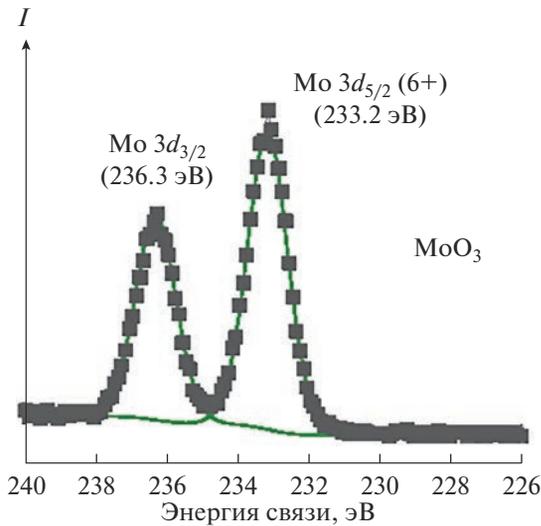


Рис. 6. РФЭС линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для АСО-пленки MoO₃, полученной при 150°С с использованием MoOCl₄ и H₂O.

между осаждением и РФЭС-анализом. Увеличение количества субциклов MoOCl₄/H₂O от одного (1Al1MoO) до семи (1Al7MoO) привело к увеличению концентрации молибдена примерно в 1.4 раза.

Для обоих типов АСО-пленок содержание алюминия превышает содержание молибдена, следовательно, реальный механизм роста пленок Al_xMo_yO_z отличается от предложенной программы синтеза, представленной на рис. 1. Используя основное на правиле смесей уравнение, предложенное в работе [31]

$$\chi_{\text{КПМ}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + 2(M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3})(\Delta m_{\text{sub,Al-O}} / \Delta m_{\text{sub,Mo-O}})), \quad (4)$$

где Δm_{sub} (нг/см²) – прирост массы за субцикл (в случае 1Al7MoO средний прирост за 7 субциклов Mo-O), M – молярная масса, получили относительную концентрацию Mo ($\chi_{\text{КПМ}}$) для 1Al1MoO, равную 0.224, для 1Al7MoO – 0.474, что схоже с РФЭС-данными для 1Al1MoO (0.239) и отличается для 1Al7MoO (0.371). Близость значений для 1Al1MoO, возможно, говорит о минимально выраженных процессах “конверсии”, часто наблюдаемых для АСО-смесей [32] или атомно-слоевого травления [33, 34], проводимых с использованием ТМА. Отклонение от правила смесей наблюдали и в других схожих АСО-процессах [27, 32, 35, 36]. Среди причин такого поведения систем называют эффект “конверсии” [33, 34], который в общем виде ранее представляли как $\text{MO}_w + \text{NL}_x(\text{г.}) \rightarrow \text{NO}_y + \text{ML}_z(\text{г.})$, где M – металл исходного оксида (Mo), а N и L – металл (Al) и лиганд (–CH₃) напускаемого прекурсора соответственно [33]. Среди легколетучих метилпроизводных молибдена известны термически устойчивый гексаметилмолибден Mo(CH₃)₆ и

менее устойчивый пентаметилмолибден Mo(CH₃)₅ [37]. Можно предположить, что конверсия MoO₃ в данном процессе может протекать по реакции $\text{MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г.}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}(\text{CH}_3)_6(\text{г.})$. Вышеизложенное указывает на то, что наряду с ростом пленки могут также протекать процессы ее травления. Расчетным путем оценили эту возможность количественно. Если предположить, что на ТМА/H₂O-субцикле наряду с присоединением оксида алюминия происходит травление оксида молибдена в количестве $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}}$ (нг/см²), то уравнение (4) примет вид

$$\chi_{\text{КПМ}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + (2M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3})(\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}}) / (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}} - \Delta m_{\text{etch,Mo-O}})), \quad (5)$$

откуда

$$\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}}(1/\chi_{\text{КПМ}} - 1) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3} - \Delta m_{\text{sub,Al-O}})) / ((1/\chi_{\text{КПМ}} - 1) \times (6 \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3} + 1))).$$

Для 1Al7MoO $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 18.8$ нг/см², что составляет 13% от общего количества присоединенного молибдена. Согласно уравнению реакции травления, травление оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида алюминия, масса которого составит 13.3 нг/см². Общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия будет равна $\Delta m_{\text{Al}} = B\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 75.8$ нг/см², из которых 13.3 нг/см² – за счет травления оксида молибдена, а остальное (62.5 нг/см²) – за счет традиционного АСО. Как видим, это значение только увеличилось по сравнению с приростом без травления и оно по-прежнему около двух монослоев. Таким образом, процесс конверсии (травления), хотя и позволяет понять отклонение $\chi_{\text{КПМ}}$ от $\chi_{\text{РФЭС}}$, но не объясняет сверхмонослойный рост на субцикле оксида алюминия.

Для детального определения химического состояния молибдена в полученных пленках провели РФЭС-сканирование высокого разрешения в области спектральных линий 3d-уровня Mo. Для сравнения на рис. 6 приведен РФЭС для АСО-пленки MoO₃ (на затравочном Al₂O₃), полученной при той же температуре с использованием MoOCl₄ и H₂O. В спектре остовных уровней Mo 3d преобладает спин-орбитальный дублет Mo 3d_{3/2}–Mo 3d_{5/2}. Позиция пика Mo 3d_{5/2} с энергией связи 233.2 эВ находится в пределах литературных значений для MoO₃, где Mo имеет степень окисления 6+ [38], что соответствует степени окисления молибдена в прекурсор (MoOCl₄).

Спектральные данные и модели линий остовного уровня Mo 3d для 1Al1MoO и 1Al7MoO представлены на рис. 7а и 7б соответственно. Спектры

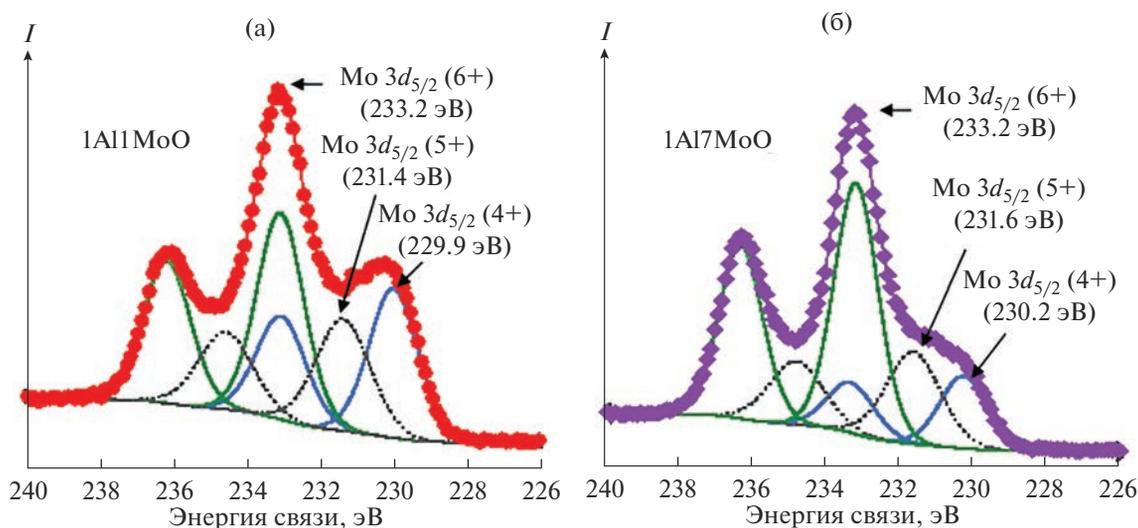


Рис. 7. РФЭС линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для пленок 1Al1MoO (а) и 1Al7MoO (б), полученных при 150°C.

данных пленок более сложные и состоят из суперпозиции пиков, характерных для оксида молибдена в различных степенях окисления. Для пленки 1Al1MoO (рис. 7а) два новых пика Mo 3d_{5/2} с энергиями связи 231.4 и 229.9 эВ отнесли к молибдену со степенями окисления 5+ [39, 40] и 4+ [40] соответственно. Расчет площади фотоэлектронных линий новых Mo3d-пиков показал, что относительная концентрация ионов Mo в степени окисления 4+ превышает значение для 5+.

Для пленки 1Al7MoO (рис. 7б) два новых пика Mo 3d_{5/2} с энергиями связи 231.6 и 230.2 эВ также отнесли к молибдену со степенями окисления 5+ и 4+ соответственно [41]. В данном случае относительная концентрация Mo⁵⁺ выше концентрации Mo⁴⁺. Из рис. 7а и 7б видно, что с увеличением количества субциклов MoOSi₄/H₂O в суперцикле относительная концентрация Mo⁶⁺ увеличивается в сравнении с Mo⁴⁺ и Mo⁵⁺. Относительная концентрация Mo⁶⁺ для обоих типов пленок может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [40] верхних слоев пленок.

РФЭС-сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов алюминия (65–84 эВ, Al 2p) для 1Al1MoO и 1Al7MoO, показали синглетные пики с энергиями связи 74.6 и 74.75 эВ соответственно, что согласуется с данными [42] для Al₂O₃ и соответствует Al³⁺ в ТМА.

Частичное восстановление Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺ и Mo⁵⁺ в процессе роста Al_xMo_yO_z-пленок связано с восстановительной способностью ТМА. Восстановление катионов оксидов металлов в реакциях с ТМА наблюдали и в ряде других работ [27, 34, 43, 44]. Так, восстановление Si⁴⁺ в составе SiO₂ при реакции с газофазным ТМА в работе [34] связывали с

тем, что метильные группы ТМА имеют меньшее значение электроотрицательности по сравнению с атомами кислорода, связанными с Si. Таким образом, ТМА помимо образования связей Mo–O–Al может способствовать восстановлению Mo⁶⁺. Термодинамические расчеты процессов восстановления MoO₃ до MoO₂ с участием CH₄, являющегося побочным продуктом поверхностных реакций ТМА и H₂O (реакции I и II) (рис. 1), дали следующий результат: 4MoO₃ + CH₄(г.) → 4MoO₂ + CO₂(г.) + 2H₂O(г.), где ΔG(150°C) = –71.7 ккал, и/или 3MoO₃ + CH₄(г.) → 3MoO₂ + CO(г.) + 2H₂O(г.), где ΔG(150°C) = –42.7 ккал. Данные расчеты показывают, что эти процессы возможны, однако из литературных данных известно, что процессы восстановления MoO₃ метаном начинают протекать с выраженной интенсивностью только при достижении температуры реакционной среды ~700°C [42]. Другим путем восстановления MoO₃, связанного с присутствием триметилалюминия в системе, может быть реакция 3MoO₃ + 2Al(CH₃)₃(г.) → 3MoO₂ + Al₂O₃ + 3C₂H₆(г.), где ΔG(150°C) = –301.1 ккал, что указывает на более выраженные восстановительные свойства ТМА по сравнению с CH₄. Интересно, что данный процесс более термодинамически выгоден в сравнении с реакцией ТМА с H₂O: 3H₂O(г.) + 2Al(CH₃)₃(г.) → Al₂O₃ + 6CH₄(г.), где ΔG(150°C) = –282.7 ккал.

Возможный механизм восстановления поверхностных молибденосодержащих групп схематически представлен на рис. 8. Предположительно, восстановление Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺ в результате реакции с ТМА осуществляется за счет параллельно происходящих процессов: образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму

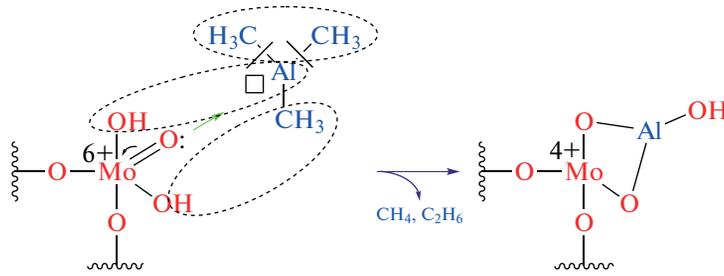


Рис. 8. Предлагаемый механизм восстановления Mo^{6+} до Mo^{4+} в пленках $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$.

между терминальным кислородом $\text{Mo}=\text{O}$: и атомом алюминия в ТМА, отщепления поверхностной OH -группы от молибдена и ее присоединения к Al , отщепления CH_3 -лигандов ТМА и их рекомбинации в молекулы C_2H_6 . Механизм дополняется реакцией замещения между ТМА и поверхностными OH -группами с выделением CH_4 .

По предложенному выше механизму во время стадии напуска ТМА может появиться OH -группа, которая открывает возможность обесщепления дополнительной молекулы ТМА, за счет чего почти вдвое может увеличиться прибавка массы, что и наблюдалось на КПМ (рис. 2 и 4). Оценить эту возможность количественно можно с использованием уравнения (4). Если предположить, что на ТМА/ H_2O -субцикле наряду с присоединением оксида алюминия происходит восстановление оксида молибдена, в результате которого он теряет атомы кислорода в количестве $\Delta m_{\text{red},\text{O}}$ ($\text{нг}/\text{см}^2$), то уравнение (4) примет вид:

$$\chi_{\text{КПМ}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + (2M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3})(\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{red},\text{O}}) / (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}})), \quad (7)$$

откуда:

$$\Delta m_{\text{red},\text{O}} = \Delta m_{\text{sub,Mo-O}} (1/\chi_{\text{КПМ}} - 1) \times (M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3}) - \Delta m_{\text{sub,Al-O}}). \quad (8)$$

Для $1\text{Al}7\text{MoO}$ $\Delta m_{\text{red},\text{O}} = 30.1 \text{ нг}/\text{см}^2$ или $1.88 \text{ нмоль}/\text{см}^2$. Согласно уравнению реакции восстановления, на каждые 3 моля триоксида молибдена, восстановленного до диоксида, образуется 1 моль оксида алюминия. Таким образом, по реакции восстановления должно образоваться $0.63 \text{ нмоль}/\text{см}^2$ ($63.9 \text{ нг}/\text{см}^2$) оксида алюминия. Общая же масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия будет равна $\Delta m_{\text{Al}} = B\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{red},\text{O}} = 87.1 \text{ нг}/\text{см}^2$. Таким образом, на традиционное АСО Al_2O_3 остается $23.2 \text{ нг}/\text{см}^2$, что находится в пределах мономолекулярного слоя, тогда как сверхмонослойный рост происходит по реакции восстановления, в ходе которой OH -группы не расходуются.

Таким образом, процесс восстановления оксида молибдена ТМА позволяет объяснить как отклонение $\chi_{\text{КПМ}}$ от $\chi_{\text{РФЭС}}$, так и сверхмонослойный рост на субцикле оксида алюминия. Следует, однако, отметить, что расчетное количество восстановленного за суперцикл триоксида молибдена ($1.88 \text{ нмоль}/\text{см}^2$) превышает его наличное количество, присоединяемое за семь Mo -полуциклов ($145 \text{ нг}/\text{см}^2$, что соответствует $1.01 \text{ нмоль}/\text{см}^2$). Это противоречие может объясняться либо более глубоким восстановлением (до степени окисления $2+$, которая в природе встречается редко и не обнаружена в РФЭС, что легко объяснить окислением на воздухе), либо уменьшением числа OH -групп в ходе Al -субцикла (в данном случае влияние этого процесса на изменение массы сопоставимо с влиянием восстановления). В любом случае можно утверждать, что процесс восстановления молибдена ТМА согласуется со всеми имеющимися наблюдениями на полуколичественном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе с привлечением известных физико-химических подходов к выбору прекурсоров и режимов процесса АСО разработана новая программа синтеза алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием ТМА, оксотетрахлорида молибдена и воды. Полученные пленки были исследованы *in situ* и *ex situ* с привлечением комплекса современных методов анализа. Пленки имели аморфную структуру. *In situ*-мониторинг роста пленок показал высокую реакционную способность MoOCl_4 в процессах роста $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и перспективность его использования для получения других смешанных оксидов.

Анализ КПМ-данных показал, что в процессах $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ в каждом суперцикле к поверхности присоединяются два алюминийоксидных слоя, а присоединение молибденосидных слоев происходит в субмонослойном режиме для процесса $1\text{Al}1\text{MoO}$ и сопровождается присоединением двух мономолекулярных молибденосидных слоев для $1\text{Al}7\text{MoO}$.

Анализ РФЭС-данных полученных пленок указывает на частичное восстановление Mo^{6+} до Mo^{5+} и Mo^{4+} в процессе роста пленки, что связано с восстановительной способностью ТМА.

Анализ данных рентгеновской рефлектометрии показал, что плотности и постоянные роста для полученных пленок имели значения, близкие к ожидаемым, рассчитанным с использованием РФЭС и КПМ-данных соответственно.

Выявленные закономерности формирования алюминий-молибденовых оксидных пленок на поверхности кремниевой подложки могут способствовать пониманию процессов “конверсии” и окислительно-восстановительных процессов, связанных с присутствием ТМА в реакционной системе, а также более детальному анализу ростовых характеристик процессов АСО многокомпонентных оксидных пленок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание FZNZ-2020-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto Y., Shimanouchi R.* Synthesis of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ by Two Distinct Processes, Hydrothermal Reaction and Solid-State Reaction // *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.507>
2. *Davis B.E., Strandwitz N.C.* Aluminum Oxide Passivating Tunneling Interlayers for Molybdenum Oxide Hole-Selective Contacts // *IEEE J. Photovolt.* 2020. V. 10. № 3. P. 722–728. <https://doi.org/10.1109/jphotov.2020.2973447>
3. *Chowdhury S., Khokhar M.Q., Pham D.Ph., Yi J.* $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_x$ Hole-Selective Passivating Contact for Silicon Heterojunction Solar Cell // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2022. V. 11. № 1. P. 015004. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac4d83>
4. *Харлампова Р.Н., Зайдман Н.М., Плясова Л.М., Милова Л.П., Нагаева Л.А., Шкарин А.В.* Дисперсность активного компонента в алюмомолибденовых катализаторах // *Кинетика и катализ.* 1973. Т. 14. № 6. С. 1538–1543.
5. *Haber J.* The Role of Molybdenum in Catalysis. London: Climax Molybdenum Co, 1981. P. 479.
6. *Gasonoo A., Ahn H.-S., Jang E.-J., Kim M.-H., Gwag J.S., Lee J.-H., Choi Y.* Fabrication of Multi-Layer Metal Oxides Structure for Colored Glass // *Materials.* 2021. V. 14. P. 2437. <https://doi.org/10.3390/ma14092437>
7. *Dondi M., Matteucci F., Baldi G., Barzanti A., Cruciani G., Zama I., Bianchi C.L.* Gray–Blue $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–MoO}_x$ Ceramic Pigments: Crystal Structure, Colouring Mechanism and Performance // *Dyes Pigm.* 2008. V. 76. № 1. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.021>
8. *Erdemir A.* A Crystal-Chemical Approach to Lubrication by Solid Oxides // *Tribol. Lett.* 2000. V. 8. № 2–3. P. 97–102. <https://doi.org/10.1023/A:1019183101329>
9. *Erdemir A.* A Crystal Chemical Approach to the Formulation of Self-Lubricating Nanocomposite Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. № 5–6. P. 1792–1796. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.054>
10. *Vitale S.A., Hu W., D’Onofrio R., Soares T., Geis M.W.* Interface State Reduction by Plasma-Enhanced ALD of Homogeneous Ternary Oxides // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 38. P. 43250–43256. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11882>
11. *Кольцов С.И., Алесковский В.Б.* Некоторые закономерности реакций МН // Тез. докл. Науч.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград. 1965. С. 67.
12. *Малыгин А.А. С.И. Кольцов* – главный создатель метода молекулярного наслаивания // Сб. тез. докл. III Междунар. семинара “Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021”. Санкт-Петербург. 2021. С. 13–14.
13. *Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C., Baker J.G., Bent S.F.* Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 4. P. 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
14. *Profijt H.B., Potts S.E., Van de Sanden M.C.M., Kessels W.M.M.* Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges // *Vac. Sci. Technol. A.* 2011. V. 29. № 5. P. 050801. <https://doi.org/10.1116/1.3609974>
15. *Ponraj J.S., Attolini G., Bosi M.* Review on Atomic Layer Deposition and Applications of Oxide Thin Films // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2013. V. 38. № 3. P. 203–233. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736886>
16. *Diskus M., Nilsen O., Fjellva H.* Growth of Thin Films of Molybdenum Oxide by Atomic Layer Deposition // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 705–710. <https://doi.org/10.1039/C0JM01099E>
17. *Drake T.L., Stair P.C.* Vapor Deposition of Molybdenum Oxide Using Bis(ethylbenzene) Molybdenum and Water // *Vac. Sci. Technol. A.* 2016. V. 34. P. 051403. <https://doi.org/10.1116/1.4959532>
18. *Jurca T., Peters A.W., Mouat A.R., Farha O.K., Hupp J.T., Lohr T.L., Delferro M., Marks T.J.* Second-Generation Hexavalent Molybdenum Oxo-Amidinate Precursors for Atomic Layer Deposition // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 1172–1178. <https://doi.org/10.1039/C6DT03952A>
19. *Vos M.F.J., Macco B., Thissen N.F.W., Bol A.A., Kessels W.M.M.* Atomic Layer Deposition of Molybdenum Oxide from $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ and O_2 Plasma // *Vac. Sci. Technol. A.* 2016. V. 34. P. 01A103. <https://doi.org/10.1116/1.4930161>
20. *Mattinen M., King P.J., Khriachtcheva L., Heikkilä M.J., Fleming B., Rushworth S., Mizohata K., Meinander K., Räsänen J., Ritala M., Leskelä M.* Atomic Layer Deposition of Crystalline Molybdenum Oxide Thin Films and Phase Control by Post-Deposition Annealing // *Mater. Today Chem.* 2018. V. 9. P. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.04.005>

21. *Mouat A.R., Mane A.U., Elam J.W., Delferro M., Marks T.J., Stair P.C.* Volatile Hexavalent Oxo-Amidinate Complexes: Molybdenum and Tungsten Precursors for Atomic Layer Deposition // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 6. P. 1907–1919. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00248>
22. *Kvalvik J.N., Borgersen J., Hansen P.-A., Nilsen O.* Area-Selective Atomic Layer Deposition of Molybdenum Oxide // *Vac. Sci. Technol. A.* 2020. V. 38. P. 042406. <https://doi.org/10.1116/6.0000219#suppl>
23. *Maksumova A.M., Abdulgatov I.M., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh., Abdulgatov A.I.* Studying the Atomic Layer Deposition of Molybdenum Oxide and Titanium–Molybdenum Oxide Films Using Quartz Crystal Microbalance // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 10. P. 2206–2214. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
24. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95ed. Boca Raton: CRC, 2014. P. 4–77.
25. *Pershina V., Fricke B.* Group 6 Oxychlorides MOCl_4 , where M = Mo, W, and Element 106 (Sg): Electronic Structure and Thermochemical Stability // *Russ. J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 1. P. 144–147.
26. *Elam J.W., Groner M.D., George S.M.* Viscous Flow Reactor with Quartz Crystal Microbalance for Thin Film Growth by Atomic Layer Deposition // *Rev. Sci. Instrum.* 2002. V. 73. № 8. P. 2981–2987. <https://doi.org/10.1063/1.1490410>
27. *Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М.* Атомно-слоевое осаждение и термические превращения алюминий-ванадиевых оксидных тонких пленок // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. № 8. С. 1310–1324. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>
28. *Wind R.A., George S.M.* Quartz Crystal Microbalance Studies of Al_2O_3 Atomic Layer Deposition Using Trimethylaluminum and Water at 125°C // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 3. P. 1281–1289. <https://doi.org/10.1021/jp9049268>
29. *Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.* Исследование процесса атомно-слоевого осаждения оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных пленок методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания // *ЖФХ.* 2022. Т. 96. № 10. С. 1490–1498. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
30. *Groner M.D., Fabreguette F.H., Elam J.W., George S.M.* Low-Temperature Al_2O_3 Atomic Layer Deposition // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 4. P. 639–645. <https://doi.org/10.1021/cm0304546>
31. *Larsson F., Keller J., Primetzhofer D., Riekehr L., Edoff M., Törndahl T.* Atomic Layer Deposition of Amorphous Tin-Gallium Oxide Films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2019. V. 37. № 3. P. 030906. <https://doi.org/10.1116/1.5092877>
32. *Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C., Baker J.G., Bent S.F.* Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 4. P. 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
33. *Myers T.J., Cano A.M., Lancaster D.K., Clancey J.W., George S.M.* Conversion Reactions in Atomic Layer Processing with Emphasis on ZnO Conversion to Al_2O_3 by Trimethylaluminum // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2021. V. 39. № 2. P. 021001. <https://doi.org/10.1116/6.0000680>
34. *DuMont J.W., Marquardt A.E., Cano A.M., George S.M.* Thermal Atomic Layer Etching of SiO_2 by a “Conversion-Etch” Mechanism Using Sequential Reactions of Trimethylaluminum and Hydrogen Fluoride // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 11. P. 10296–10307. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01259>
35. *Coll M., Napari M.* Atomic Layer Deposition of Functional Multicomponent Oxides // *Appl. Mater.* 2019. V. 7. № 11. P. 110901. <https://doi.org/10.1063/1.5113656>
36. *Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М.* Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 7. С. 835–848. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070053>
37. *Roessler B., Kleinhenz S., Seppelt K.* Pentamethylmolybdenum // *Chem. Commun.* 2000. V. 12. P. 1039–1040. <https://doi.org/10.1039/B000987N>
38. *Plyuto Yu.V., Babich I.V., Plyuto I.V., Van Langeveld A.D., Moulijn J.A.* XPS Studies of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ Systems // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 119. № 1–2. P. 11–18.
39. *Clayton C.R., Lu Y.C.* Electrochemical and XPS Evidence of the Aqueous Formation of Mo_2O_5 // *Surf. Interface.* 1989. V. 14. № 1–2. P. 66–70.
40. *Choi J.G., Thompson L.T.* XPS Study of As-Prepared and Reduced Molybdenum Oxides // *Appl. Surf. Sci.* 1996. V. 93. № 2. P. 143–149. <https://doi.org/10.1063/1.370690>
41. *Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N.* Generalized Molybdenum Oxide Surface Chemical State XPS Determination via Informed Amorphous Sample Model // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 326. P. 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>
42. *NIST Standard Reference Database.*
43. *Bellenger F., Houssa M., Delabie A., Afanasiev V., Conard T., Caymax M., Meuris M., Meyer K.De., Heyns M.M.* Passivation of Ge(100)/ GeO_2 /high-k Gate Stacks Using Thermal Oxide Treatments // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 2. P. G33–G38. <https://doi.org/10.1149/1.2819626>
44. *Abdulgatov A.I., Sharma V., Murdzek J.A., Cavanagh A.S., George S.M.* Thermal Atomic Layer Etching of Germanium-Rich SiGe Using an Oxidation and “Conversion-Etch” Mechanism // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2021. V. 39. № 2. P. 022602. <https://doi.org/10.1116/6.0000834>

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОНОКЛИННОГО $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$

© 2023 г. Т. Н. Хамаганова*

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

*e-mail: khata@binm.ru

Поступила в редакцию 07.09.2022 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Новые медьсодержащие бораты $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$ получены твердофазным методом и охарактеризованы РФА, ИК-спектроскопией. В области $0 \leq x < 0.08$ образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения со структурой моноклинного $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ (пр. гр. $P2_1/n$). При замене атомов кадмия на меньшие по размеру атомы меди параметры элементарных ячеек в наблюдаемом ряду линейно уменьшаются. Данные ИК-спектров и РФА согласуются, подтверждая наличие в структуре VO_3 - и VO_4 -анионов. Исследована зависимость интенсивности термолюминесценции от содержания активатора в интервале 25–400°C. Интенсивность термовысвечивания полученных боратов возрастает с ростом содержания активатора до максимального значения $x = 0.06$, а затем уменьшается. Порошковые бораты, изученные в работе, могут стать основой при создании новых люминесцентных материалов.

Ключевые слова: поликристаллические бораты свинца и кадмия, активатор, рентгенофазовый анализ, ИК-спектры, термолюминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X23040036, **EDN:** GMDTPR

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные кристаллические материалы, содержащие активные ионы редкоземельных, тяжелых и переходных металлов, используются как люминофоры в светодиодах и сцинтилляторах. Боратные соединения выделяются среди кислородных неорганических материалов многообразием составов, структур, совокупностью уникальных физико-химических свойств и широким спектром технологических приложений, что делает их привлекательными для научного сообщества [1–10].

Известно, что эффективным способом модификации прикладных свойств многих классов неорганических соединений (фосфатов, молибдатов, вольфраматов, ванадатов, боратов и др.) является замещение катионов в их кристаллических структурах. Катионные замещения в пределах одного структурного типа позволяют осуществлять направленный синтез кристаллических фаз и регулирование необходимых свойств. Двойной борат свинца-кадмия состава $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ получен нами при изучении тройной оксидной системы $\text{PbO}-\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_5$. Соединение $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$). Его кристаллическая структура исследована на мо-

нокристалле и описана в [11]. Каркасная структура содержит борокислородные слои $[(\text{V}_6\text{O}_{12})^{6-}]_n$, параллельные плоскости ab . Между ними проходят цепочки CdO_6 -октаэдров, формирующие другие двумерные слои $[\text{Cd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}]^{4-}$, имеющие ту же направленность вдоль плоскости ab . Эти двумерные слои $[\text{Cd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}]^{4-}$, соединяясь мостиковыми димерами, из связанных ребрами CdO_7 -полиэдров формируют трехмерную $[\text{Cd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}]^{2-}$ анионную сетку. В пустотах трехмерного каркаса располагаются атомы Pb, координированные семью атомами кислорода. Атомы бора в структуре проявляют к. ч. 3 и 4. Интерес к сложному борату $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ обусловлен его свойствами. Ранее изоморфным замещением в этом соединении ионов Cd^{2+} на ионы Mn^{2+} были получены твердые растворы, проявляющие эмиссию при возбуждении излучением стронций-иттриевого β -источника [12]. Ионы меди Cu^{2+} относятся к числу известных и распространенных активаторов, успешно применяемых для создания люминесцентных материалов современной светотехники [13–17]. В продолжение работ по поиску и изучению новых эффективных материалов нами предпринято настоящее исследование.

Таблица 1. Кристаллографические и термические характеристики фаз $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$ (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$)

Фаза	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³	$t_{\text{пл}}$, °C
$\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ *	6.5570(3)	6.9924(4)	19.2094(10)	90.285(4)	880.72(8)	731
$\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$	6.5618(3)	6.9868(4)	19.2081(8)	90.250(3)	880.61(7)	734
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.02\text{Cu}^{2+}$	6.5585(5)	6.9899(7)	19.211(2)	90.259(6)	880.9(1)	
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.03\text{Cu}^{2+}$	6.5578(7)	6.9892(6)	19.209(2)	90.328(7)	880.7(1)	
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.04\text{Cu}^{2+}$	6.5585(6)	6.9888(6)	19.212(2)	90.260(5)	880.3(1)	
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.05\text{Cu}^{2+}$	6.5566(5)	6.9883(6)	19.210(2)	90.250(6)	880.0(1)	728

* Монокристалльные данные.

Цель работы – синтез новых люминесцентных материалов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{Cu}^{2+}$ со структурой двойного бората свинца-кадмия $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$, изучение их физико-химических и спектральных характеристик при возбуждении ультрафиолетовым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серия поликристаллических боратов составов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{Cu}^{2+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08$) получена методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали предварительно прокаленные при 500°C оксиды металлов PbO , CdO , CuO и борную кислоту H_3BO_3 . Все реактивы имели квалификацию “х. ч.”. Стехиометрические соотношения смесей исходных компонентов отжигали в интервале температур от 350 до 640°C в течение 160 ч с неоднократной промежуточной гомогенизацией. Синтез порошковых образцов проводили в платиновых тиглях на воздухе ступенчатым повышением температуры на 50–100°C.

Контроль за протеканием реакций осуществляли рентгенографически. Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом порошковом дифрактометре BRUKER D-8 Advance AXS (CuK_α -излучение, VANTEC-детектор) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.02° , скорость записи 1 град/мин. Индексирование порошковых образцов проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных монокристалла $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ из [11]. Уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных порошков выполняли по программе TOPAS-4.

Температуру плавления полученной фазы определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе JUPITER STA 449с фирмы NETZSCH. Навеску массой 18.8 мг помещали в Pt-тигель и нагревали в среде аргона в интервале 25–750°C. Нагрев и охлаждение образца проводили со скоростью 10°C/мин.

ИК-спектры поглощения синтезированных фаз записывали на ИК-Фурье-спектрометре ALPHA (BRUKER) в таблетках с KBr в диапазоне волно-

вых чисел 400–4000 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения выполнено на основании данных [18–21].

Термолюминесцентные свойства порошков исследовали в интервале 25–400°C на оригинальной спектрометрической установке, состоящей из печи, терморегулятора, самописца и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), описанной нами ранее [22]. Источником УФ-излучения служил кварцевый облучатель марки ОУФК-09-1 с эффективным спектральным диапазоном излучений 205–315 нм. Дозу УФ-излучения варьировали временем воздействия на образцы облучателем (5–15 мин). Свечение фиксировали с помощью ФЭУ с диапазоном регистрации 300–600 нм. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировались по сигналу от эталона – фторида лития LiF:Mg,Ti (TLD-100).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы индивидуального бората $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ и легированных образцов практически не отличаются расположением рефлексов и их относительными интенсивностями (рис. 1).

В табл. 1 приведены кристаллографические и термические характеристики некоторых фаз. При замене атомов кадмия на меньшие по размеру атомы меди параметры решеток линейно уменьшаются. Монотонное уменьшение параметров и объемов моноклинных ячеек указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов в рассматриваемой области концентраций.

По результатам ДСК, полученная фаза $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{Cu}^{2+}$ не претерпевает полиморфных превращений вплоть до плавления при 728°C (рис. 2). Как и в случае индивидуального соединения, характер плавления медьсодержащего бората incongruentный.

ИК-спектры образцов $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ и $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.03\text{Cu}^{2+}$, представленные на рис. 3, проявляют значительное сходство по форме и положению полос поглощения, что свидетельствует о близости их кристаллических структур и согласуется с результатами РФА.

Рассмотрим ИК-спектры поглощения 1 и 2 (рис. 3) в спектральном диапазоне 400–2000 cm^{-1} ,

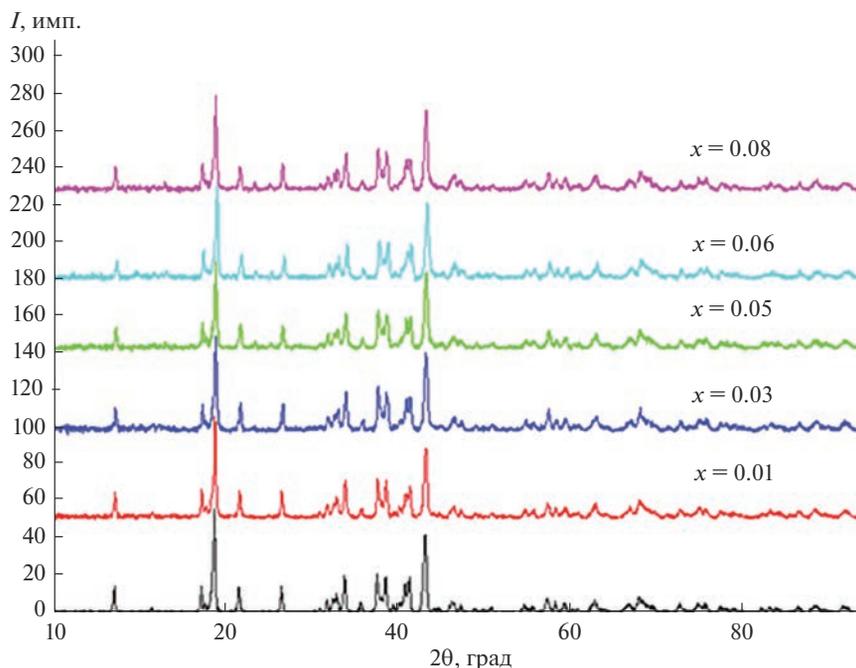


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$.

в котором обычно проявляются колебания борокислородных связей VO_3 - и VO_4 -групп.

В соответствии с двойкой координацией атомов бора в структуре $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ спектры поглощения полученных фаз должны содержать полосы, отвечающие колебаниям VO_3^{3-} - и VO_4^{5-} -анионов. В обоих спектрах имеются полосы $\sim 1383 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к асимметричному валентному колебанию (ν_3) VO_3^{3-} -групп. Интенсивные полосы, регистрируемые в области $987\text{--}1181 \text{ см}^{-1}$, отвечают асимметричным валентным колебаниям (ν_3) VO_4 -групп. Максимумы полос при 895 и $\sim 989 \text{ см}^{-1}$ в спектрах обеих фаз соответствуют валентным симметричным колебаниям (ν_1) VO_3^{3-} -анионов. Деформационным колебаниям (ν_2) и (ν_4) VO_3 -групп отвечают полосы поглощения в области $659\text{--}795 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые пики поглощения при 577 и 414 см^{-1} могут быть отнесены к симметричному (ν_1) и деформационному (ν_2) колебаниям связей в борокислородных тетраэдрах соответственно.

В настоящей работе изучение люминесцентных свойств выполнено построением температурной зависимости интенсивности термолюминесценции новой серии полученных боратов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:xCu^{2+}$ при различном содержании допирующего металла. Эксперименты показали свечение легированных материалов в изученном интервале температур. Максимальные значения интенсивности термолюминесценции полученной серии боратов наблюдали при $130\text{--}170^\circ\text{C}$, что согласуется с данными по термолюминесцен-

ции тетраборатов $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, Li и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, Ag [2, 13–15], $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ [16], CdB_4O_7 [17].

Результаты исследования термолюминесцентных свойств серии полученных боратов приведены на рис. 4. Кривые термического высвечивания образцов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{Cu}^{2+}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.06, 0.08$) при возбуждении УФ в течение 5 и 10 мин практически одинаковы. Отмечено, что интенсивности термолюминесценции представленных боратов не уступают интенсивности первого максимума промышленного люминофора (TLD-100). Во фтористом литии, по [23], максимумы интенсивности свечения наблюдаются в УФ-области спектра излучений приблизительно при 220 и 320°C .

Из рис. 4 видно, что интенсивность термолюминесценции возрастает с ростом концентрации активатора и достигает максимального значения

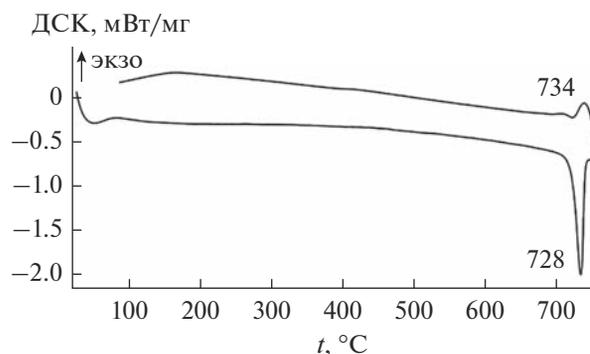


Рис. 2. Кривые нагрева и охлаждения образцов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.05\text{Cu}^{2+}$.

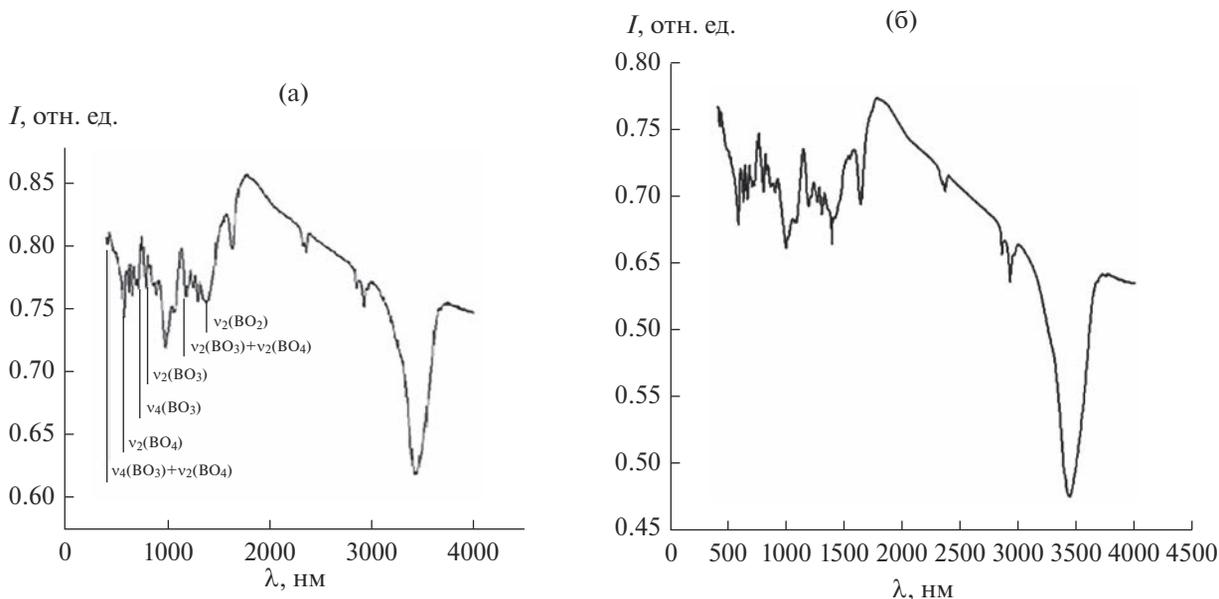


Рис. 3. ИК-спектры образцов $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ (а) и $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:0.03\text{Cu}^{2+}$ (б).

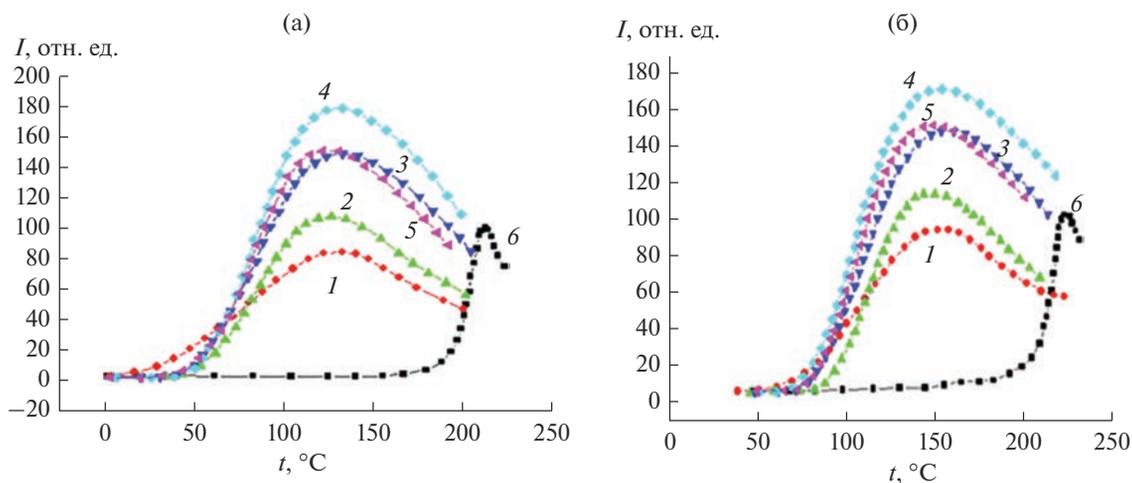


Рис. 4. Кривые термического высвечивания образцов $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$ с $x = 0.03$ (1), 0.05 (2), 0.07 (3), 0.06 (4), 0.08 (5); LiF – (6) при возбуждении УФ в течение 10 (а), 5 мин (б).

для образца с $x = 0.06$. Дальнейшее повышение содержания ионов Cu^{2+} снижает интенсивность свечения. Мы сравнили результаты, полученные с использованием УФ-источника облучения, с данными [12, 22], где использовали β -лучи. Образцы, подвергшиеся УФ-облучению, показали близкую интенсивность термолюминесценции при значительно меньшей продолжительности облучения: 5–10 мин вместо 1–2 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изовалентным замещением ионов кадмия на ионы меди в двойном борате $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ синтезированы фазы переменного состава. В изученном интервале концентраций $0 < x \leq 0.08$ установлено

образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$.

Определены кристаллографические, термические и спектральные характеристики отдельных фаз полученного ряда. Показано, что фазы возбуждаются ультрафиолетом, проявляя термолюминесценцию в интервале 25–400°C. Максимальное свечение показал образец с $x = 0.06$.

Полученный люминофор может найти применение в качестве люминесцентной матрицы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные данные получены на оборудовании ЦКП БИП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mill B.V., Tkachuk A.M., Belokoneva E.L., Ershova G.I., Mironov D.I., Razumova I.K. Spectroscopic Studies of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$ (Ln = Y, La, Gd) Crystals // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 275–277. P. 291–294. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00320-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00320-X)
2. Furetta C., Kitis G., Weng P.S., Chu T.C. Thermoluminescence Characteristics of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy, Na}$ // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. Sect. A.* 1999. V. 420. № 3. P. 441–445. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)01198-X](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01198-X)
3. Li X.Z., Wang C., Chen X.L., Li H., Jia L.S., Wu L., Du Y.X., Xu Y.P. Syntheses, Thermal Stability, and Structure Determination of the Novel Isostructural $\text{RBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (R = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 8555–8560. <https://doi.org/10.1021/ic049710m555>
4. Мальцев В.В., Волкова Е.А., Митина Д.Д., Леонюк Н.И., Козлов А.Б., Шестаков А.В. Выращивание и физико-химические свойства кристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Y, Nd, Gd, Lu) и $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (R = Y, La, Gd) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 645–658. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20060081>
5. Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Стефанович С.Ю., Волков А.С., Димитрова О.В. Синтез, уточнение кристаллической структуры и нелинейно-оптические свойства $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})$. Сравнительная кристаллохимия триборатов кальция // *Кристаллография.* 2015. Т. 60. № 5. С. 712–718. <https://doi.org/10.7868/S0023476115050203>
6. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic Characteristic of Ce^{3+} at Two Different Sites in $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ under Ultraviolet Excitation // *Оптика и спектроскопия.* 2014. Т. 117. № 1. С. 70–75. <https://doi.org/10.7868/S0030403414070034>
7. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K. Novel $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Eu}^{3+}$ Red Phosphor: Synthesis, Crystal Structure, Luminescent and Thermal Properties // *Solid State Sci.* 2017. V. 70. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatedsci.2017.06.009>
8. Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S., Bazarov B.G., Bazarova J.G., Gavrilova T.A., Krylov A.S., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S., Stefanovich S.Yu. Structural and Spectroscopic Properties of New Noncentrosymmetric Self-Activated Borate $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ with B_5O_{10} Units // *Mater. Design.* 2018. V. 140. P. 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.004>
9. Simura R., Kawai S., Sugiyama K. Phase Transition and Thermal Expansion of $\text{Ba}_3\text{RB}_3\text{O}_9$ (R = Sm–Yb, and Y) // *High Temp. Mater. Processes.* 2017. V. 36. № 8. P. 763–769. <https://doi.org/10.1515/HTMP-2015-0290>
10. Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Rashchenko S.V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Simonova E.A., Kokh A.E. Growth and Crystal Structure of $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ Borate and Its Tb^{3+} Doped Green-Emitting Phosphor // *J. Lumin.* 2020. V. 217. P. 116755. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116755>
11. Hao Y.-C., Xu X., Kong F., Song J.-L., Mao J.-G. $\text{Pb-Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ and $\text{EuZnB}_5\text{O}_{10}$: Syntheses, Crystal Structures and Characterizations of Two New Mixed Metal Borates // *CrystEngComm.* 2014. V. 16. P. 7689–7695. <https://doi.org/10.1039/c4ce00777h>
12. Хамаганова Т.Н. Синтез и термолюминесцентные свойства твердых растворов $\text{PbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{B}_6\text{O}_{12}$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 317–321. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030114>
13. Senguttuvan N., Ishii M., Shimoyama M., Kobayashi M., Tsutsui N., Nike M., Dusek M., Shimizu H.M., Oku T., Adachi T., Sakai K., Suzuki J. Crystal Growth and Luminescence Properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystals Doped with Ce, In, Ni, Cu and Ti Ions // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2002. V. 486. № 1–2. P. 264–267. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00714-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00714-3)
14. Manam J., Sharma S.K. Evaluation of Trapping Parameters of Thermally Stimulated Luminescence Glow Curves in Cu-Doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Phosphor // *Radiat. Phys. Chem.* 2005. V. 72. № 4. P. 423–427. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.03.010>
15. Doull B.A., Oliveira L.C., Wang D.Y., Milliken E.D., Yukiwara E.G. Thermoluminescent Properties of Lithium Borate, Magnesium Borate and Calcium Sulfate Developed for Temperature Sensing // *J. Lumin.* 2014. V. 146. P. 408–417.
16. Hahira M.E., Saion E., Soltani N., Abdullah W.S.W., Navasery M., Saraee K.R.E., Deyhimi N. Thermoluminescent Dosimetry Properties of Double Doped Calcium Tetraborate ($\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Cu-Mn}$) Nanophosphor Exposed to Gamma Radiation // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 582. P. 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.027>
17. Annalakshmi O., Jose M.T., Venkatraman B., Amarendra G. Synthesis and Study on the Luminescence Properties of Cadmium Borate Phosphors // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 50. P. 494–498. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.046>
18. Пир П.В., Шабанов Е.В., Доценко В.П. Синтез и ИК-спектроскопическое изучение боратов стронция // *Вестн. Одесского нац. ун-та.* 2005. Т. 10. Вып. 1. С. 21–27.
19. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов; пер. с англ. / Под ред. Савилова С.В. М.: Технофера, 2007. 368 с.
20. Hanuza J., Maczka M., Lorenc, Kaminskii A.A., Becker P., Bohaty L. Polarized Raman and IR Spectra of Non-Centrosymmetric PbB_4O_7 Single Crystal // *J. Raman Spectrosc.* 2008. V. 39. P. 409–414. <https://doi.org/10.1002/jrs.1840>
21. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П., Фурсова Т.Н., Шмытько И.М. Спектральные и структурные особенности соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1558–1569.
22. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г., Субанакоев А.К., Перевалов А.В. Синтез и термолюминесцентные свойства $\text{CdB}_4\text{O}_7\text{:Tb}^{3+}$, Mn^{2+} // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 59–63. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010109>
23. Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F. Thermoluminescence as a Research Tool // *Science.* 1953. V. 117. P. 343–349. <https://doi.org/10.1126/science.117.3040.343>

ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТЕ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НЕГО ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

© 2023 г. Ш. А. Мусоев¹, А. В. Кнотько¹, *

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alknt@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Работа посвящена получению и изучению свойств фосфатных материалов медицинского назначения – цементов на основе брусита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или монетита (CaHPO_4), получаемых из β - и α -форм $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) с изоморфным замещением Ca^{2+} на Na^+ или K^+ и PO_4^{2-} на SiO_4^{4-} или SO_4^{2-} . Для получения фосфатных цементов из замещенного ТКФ в качестве затворяющей среды использовали фосфорную кислоту или H_2O при смешении ТКФ с сухим $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Методами РЭМ, РСМА и РФА было подтверждено изоморфное замещение в ТКФ ионов Ca^{2+} на Na^+ , K^+ и PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} . Показано, что в результате твердения цементных паст с использованием разных затворителей можно получить материалы с различной микроструктурой, а также с преобладанием фаз брусита или монетита в зависимости от формы используемого при получении цемента ТКФ. Также были изучены процессы взаимодействия полученных цементов с водой в течение длительного (16 сут) времени. Установлено, что значения pH водной фазы варьируются от 5 до 7.5. Такой диапазон pH является благоприятным для применения исследуемых фосфатных материалов в медицине.

Ключевые слова: фосфатные материалы, бруситный цемент, трикальцийфосфат, катионное и анионное замещение

DOI: 10.31857/S0002337X23040073, EDN: VUBKPI

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия основной упор при создании костных имплантатов делался на достижение биосовместимости, биорезорбируемости, необходимых механических свойств и индуцирование направленной дифференциации стволовых клеток для искусственной трансформации в биологическую ткань [1, 2]. Данные характеристики делают их пригодными для различных применений, включая челюстно-лицевую хирургию, пародонтологическое лечение и ортопедию [3]. В то же время один из основных недостатков керамических материалов для костных имплантатов состоит в хрупкости, что ограничивает их использование в медицине [4]. Биокерамические цементы на основе фосфатных материалов обладают такими свойствами, как osteoconductive и биосовместимость, что делает их применимыми для устранения костных дефектов, травм и повреждений. Трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет состав, достаточно близкий к материалу неор-

ганического компонента кости (гидроксиапатита (ГА)) при более высокой резорбируемости, чем собственно ГА, в связи с чем часто используется для заживления костных дефектов. ТКФ имеет osteoconductive свойства, но не обладает эффектом дифференциации клеток и умеренной регенерации костей, из-за чего его применение в медицинских приложениях ограничено [5, 6]. Кроме того, использование ТКФ, обладающего более высокой растворимостью, чем ГА, может привести к повторному перелому, связанному с ухудшением механической прочности имплантатов во время процессов ремоделирования кости, и воспалительным реакциям.

Чтобы улучшить биологическую активность, механические свойства, способность к спеканию ТКФ, в его состав добавляются различные катионы металлов и анионы. β -ТКФ является osteoconductive, а β - CaSiO_3 – биоактивным материалом с osteostimulating свойствами. Пористые композитные биокерамические матрицы с

различными соотношениями β -ТКФ/ β -CaSiO₃ были разработаны для сочетания этих свойств. Результаты экспериментов *in vivo* и исследований регенерации кости показали, что матрицы с 50 и 80 мас. % β -CaSiO₃ увеличивали количество новообразованной кости и снижали скорость деградации. Пористый β -CaSiO₃ показал плохое образование новой кости из-за его быстрой деградации, в то время как пористый β -ТКФ продемонстрировал умеренную регенерацию кости, начинающуюся на поверхности имплантатов, из-за отсутствия остеостимуляции [7]. Таким образом, при добавлении к β -ТКФ 50–80 мас. % β -CaSiO₃ материал обладал хорошей остеокондуктивностью и стимулировал быстрое формирование кости по сравнению с матрицами из чистых β -ТКФ и β -CaSiO₃. Для уменьшения скорости растворения ТКФ в работе [8] в его состав были добавлены ионы Li, Na, K.

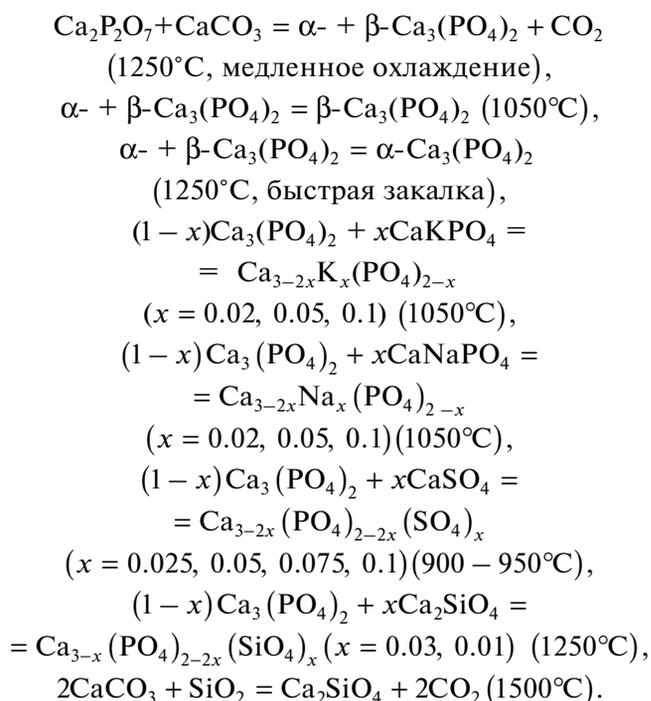
Также было исследовано влияние изоморфного замещения в ГА кальция на магний [9]. Установлено, что включение 0.1 мол. % Mg²⁺ приводит к росту удельной поверхности на 37%, а введение 1.0 мол. % Mg²⁺ дает более чем трехкратное увеличение: до 86.91 м²/г по сравнению с 23.35 м²/г для чистого ГА. Объем микро- и мезопор также продемонстрировал почти трехкратный рост при общем объеме пор 0.2938 мм³/г. Исследования *in vitro* продемонстрировали цитосовместимость биокерамических гранул и подтвердили положительное влияние Mg²⁺ на жизнеспособность и пролиферацию клеток.

Влияние анионного замещения до 9% на карбонатную группу в ГА изучалось в работе [10] с дальнейшим изготовлением пористых гранул. Результаты исследования показали, что карбонат-группы входят в структуру по смешанному АБ-типу замещения, при этом микроструктура гранул существенно зависела от содержания карбонат-групп, введение 6% обеспечивало высокие биологические свойства гранул в экспериментах *in vivo*.

Цель настоящей работы – изучение влияния изоморфного замещения на стабильность ТКФ как возможного подхода к управлению временем затвердевания и микроструктурой кальцийфосфатных цементов, получаемых из ТКФ. Были получены брусчатные (на основе CaHPO₄·2H₂O) и монетитные (на основе CaHPO₄) цементы с частичным замещением в исходном для их затвердения ТКФ кальция ионами Na⁺, K⁺, фосфата ионами SiO₄⁴⁻ или SO₄²⁻.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсорами были α - и β -ТКФ, синтезированные по модифицированной методике [11]; натриевый и калиевый ренаниты CaNaPO₄, CaKPO₄, синтезированные по методике [12]; и коммерческие CaCO₃ (ХИММЕД, ОСЧ 16-2), SiO₂ и β -CaSO₄. Образцы замещенного ТКФ получали при температуре от 950 до 1230°C. Ниже приведены условия реакций получения замещенных ТКФ (отжиги проводились на воздухе) и мольные соотношения исходных компонентов [13]:



Далее состав замещенных ТКФ будет приводиться в мольных процентных соотношениях используемых для их синтеза фаз – Ca₃(PO₄)₂ и CaNaPO₄ либо CaKPO₄, либо CaSO₄, либо Ca₂SiO₄. Для получения фосфатных цементов были использованы синтезированные замещенные катионами K⁺, Na⁺ и анионами SO₄²⁻, SiO₄⁴⁻ α - и β -ТКФ, H₃PO₄ (ГОСТ 6552-80 /ИЗМ 1-2/), моногидрат монокальцийфосфата (ММКФ) Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (CAS No. 10031-30-8, puriss. 99%) и H₂O. Цементы получали из замещенных ТКФ путем затворения 3 М раствором H₃PO₄ (заранее приготовленным разведением концентрированной кислоты) или водой при предварительном смешении со стехиометрическим количеством твердого ММКФ.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра РИГАКУ D2500 с вращающимся медным анодом, микроструктура получаемых образцов изучали на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP в режи-

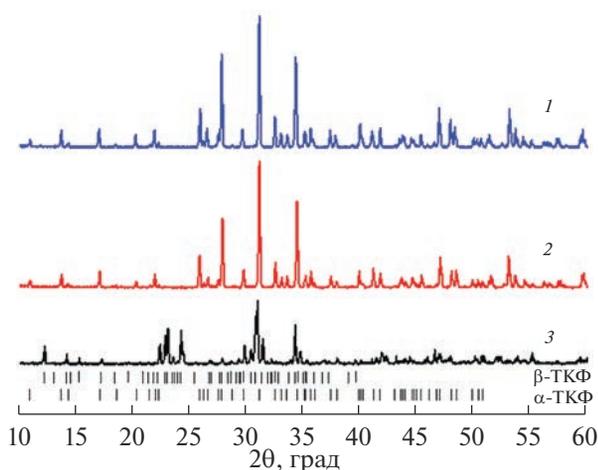


Рис. 1. Дифрактограммы образцов (мол. %): 1 – β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (90)– CaKPO_4 (10), 2 – β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (90)– CaNaPO_4 (10), 3 – α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (99)– Ca_2SiO_4 (1).

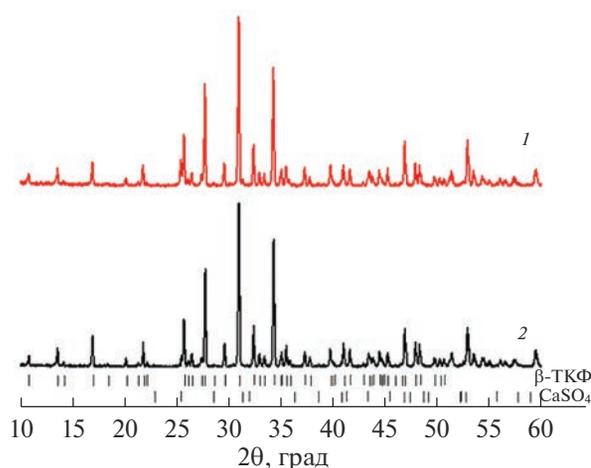


Рис. 2. Дифрактограммы образцов (мол. %): 1 – β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (80)– CaSO_4 (20), 2 – β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (90)– CaSO_4 (10).

ме низкого (40 Па азота) вакуума, элементный состав анализировался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием энергодисперсионного спектрометра X/MAX (Oxford.Inst.), установленного на электронном микроскопе.

Изменение кислотности контактирующей с полученными фосфатными цементами водной фазы в течение длительных (десять дней) выдержек измеряли с помощью стеклянного рН-метрического электрода ЭСК-10301/4, подключенного к иономеру “Эксперт-001”. Время схватывания цементных образцов определяли методом Вика. Приготовленные образцы при добавлении кислоты или воды заливали в форму и оставляли затвердевать. Время схватывания фиксировали по моменту, когда игла переставала погружаться в образец.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые растворы на основе ТКФ были синтезированы по твердофазным реакциям между предварительно синтезированными β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaNaPO_4 , CaKPO_4 или Ca_2SiO_4 (температура реакции 1100°C, охлаждение с печью), коммерческим CaSO_4 (температура реакции 950°C, охлаждение с печью).

В соответствии с фазовыми диаграммами систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – Ca_2SiO_4 [14, 15] были синтезированы твердые растворы на основе β -ТКФ с содержанием CaNaPO_4 , CaKPO_4 2, 5 и 10 мол. %, а Ca_2SiO_4 – 1 и 3 мол. %. При этом в системах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 после отжига были получены твердые растворы на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

с содержанием до 10% натриевого или калиевого ренанитов, а в системе с Ca_2SiO_4 при его содержании 1 и 3% образовались твердые растворы на основе α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, не переходящие при охлаждении в β -форму (рис. 1).

Для исследования твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSO_4 были получены образцы с соотношениями компонентов (мол. %): 95 : 5, 90 : 10, 85 : 15 и 80 : 20 (фазовая диаграмма для данной системы в литературе отсутствует). Как видно из рис. 2, образец 80 : 20 двухфазный и содержит β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4 , на дифрактограмме образца 90 : 10 наблюдается пик (3.50 Å), отсутствующий в карточке базы ICDD для β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и близкий к максимальному пику CaSO_4 , однако второй достаточно интенсивный пик CaSO_4 (2.85 Å) в этом случае не наблюдается, а соотношение интегральных интенсивностей пика 3.50 Å и максимального пика β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2.88 Å) практически одинаково для образцов 95 : 5 и 90 : 10 и резко возрастает при переходе к образцу 85 : 15 и далее к 80 : 20. Учитывая при этом близость пика 3.50 Å к отсутствующему (погасающему для структуры витлокита, пр. гр. $R3c$) на дифрактограмме незамещенного β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ пику 118, можно предположить, что образцы 95 : 5 и 90 : 10 однофазные, а 85 : 15 и 80 : 20 двухфазные, а появление погасающего для структуры витлокита пика связано с изменением симметрии при образовании твердо-го раствора.

При этом повышение температуры термообработки данных образцов до 1100°C приводило к исчезновению пиков CaSO_4 и появлению рефлексов ГА $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ тем более интенсивных, чем больше было CaSO_4 в образце. Это позволяет предполо-

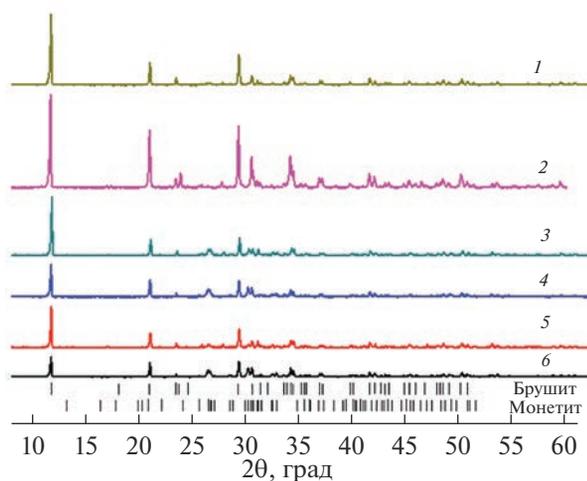


Рис. 3. Дифрактограммы образцов цементов, полученных из β -ТКФ с частичным замещением Са на Na: 2 (1, 2), 5 (3, 4), 10 мол. % NaCaPO_4 (5, 6), затворенных 3 М H_3PO_4 (1, 3, 5), H_2O (2, 4, 6).

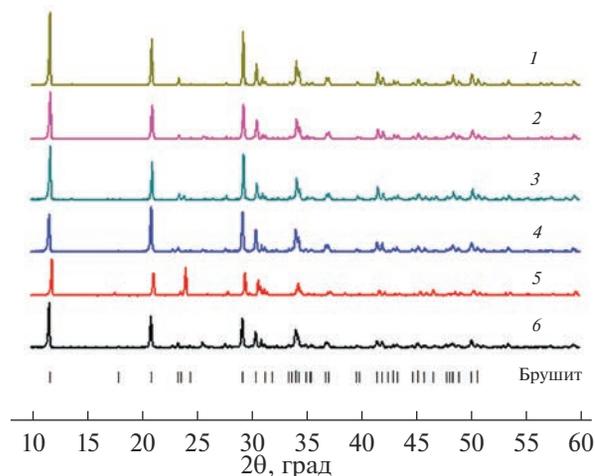


Рис. 4. Дифрактограммы образцов цементов, полученных из β -ТКФ с частичным замещением Са на К: 2 (1, 2), 5 (3, 4), 10 мол. % KCaPO_4 (5, 6), затворенных 3 М H_3PO_4 (1, 3, 5), H_2O (2, 4, 6).

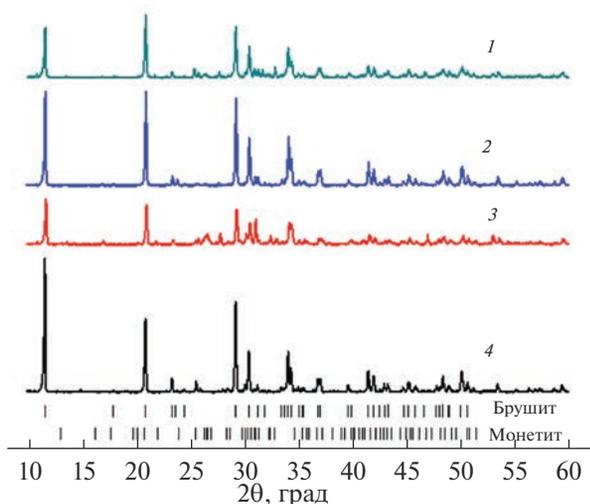


Рис. 5. Образцы цементов, полученных из β -ТКФ с частичным замещением PO_4^{3-} на SO_4^{2-} : 10 (1, 2), 5 мол. % CaSO_4 (3, 4), затворенных 3 М H_3PO_4 (1, 3), H_2O (2, 4).

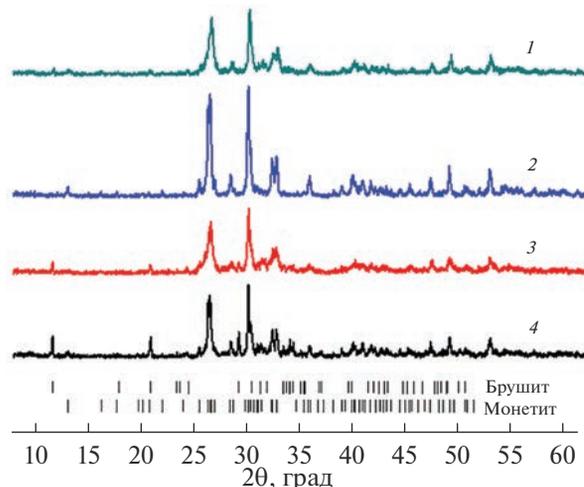


Рис. 6. Дифрактограммы образцов цементов, полученных из α -ТКФ с частичным замещением PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} : 1 (1, 2), 3 мол. % Ca_2SiO_4 (3, 4), затворенных 3 М H_3PO_4 (1, 3), H_2O (2, 4).

жить испарение SO_3 из сульфатсодержащего твердого раствора на основе β -ТКФ, а также протекание реакции между упомянутым твердым раствором и CaSO_4 , из чего можно сделать вывод о невозможности перевести сульфатсодержащий твердый раствор на основе ТКФ из β - в α -форму. При этом РСМА общего содержания серы показывает, что отжиг при 1100°C , хотя и заметно (примерно в 1.5–2 раза) уменьшает ее содержание, не удаляет

серу полностью, что позволяет предположить вхождение сульфата и в структуру апатита.

Полученные образцы замещенных β - и α -ТКФ, затворенные кислотой и водой, также были охарактеризованы методом РФА. На рис. 3, 4 приведены дифрактограммы образцов с замещением кальция на калий или натрий для мольных соотношений 90 : 10, 95 : 5 и 98 : 2. Видно, что затворение приготовленных порошков ортофосфорной

Таблица 1. Время схватывания цементов, получаемых с использованием различных твердых реагентов и затворяющих жидкостей

Твердый реагент		τ , с	
		H_3PO_4	$H_2O + \text{ММКФ}$
β -ТКФ : Na	98 : 2	72	60
	95 : 5	80	120
	90 : 10	240	240
β -ТКФ : K	98 : 2	180	68
	95 : 5	195	120
	90 : 10	210	145
β -ТКФ : SO_4^{2-}	95 : 5	120	15
	90 : 10	250	25
α -ТКФ : SiO_4^{4-}	99 : 1	5	5
	97 : 3	5	5

кислотой и водой в присутствии твердого ММКФ формирует в качестве основной фазы брушит. Также на дифрактограммах можно увидеть частичное образование фазы монетита как побочной. РФА для β -ТКФ с замещением фосфатного иона на SO_4^{2-} показал (рис. 5), что, как в случае с Na^+ и K^+ , при затворении H_3PO_4 и H_2O образуются фаза брушита как основная и фаза монетита как примесная.

На рис. 6 представлены результаты РФА для α -ТКФ с замещением фосфата на SiO_4^{4-} . Видно, что при получении брушитных цементов из α -ТКФ с ионом SiO_4^{4-} преобладающей фазой является монетит. Образование монетита связано с быстрым схватыванием цементной пасты (5 с), получаемой из α -ТКФ, стабилизированного замещением фосфата на силикат.

Различные замещения в α - и β -ТКФ приводят к изменению микроструктуры получаемых фосфатных цементов (рис. 7) и, таким образом, могут быть использованы для ее направленного изменения и связанных с нею свойств (включая механические характеристики и биорезорбируемость). В цементных образцах, полученных из β -ТКФ с частичным замещением Ca на Na (рис. 7а, 7б), образуются плоские частицы микронного размера как в случае затворения фосфорной кислотой, так и при затво-

рении водой в присутствии ММКФ в твердофазной смеси. При замещении в исходном β -ТКФ Ca на K частицы имеют игольчатую форму, в случае замещения в β -ТКФ фосфата на SO_4^{2-} также наблюдаются подобные частицы, но меньшего размера. Подобная морфология характерна для частиц брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и структурно сходного с ним гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При замещении в ТКФ PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} (такое замещение стабилизирует α -ТКФ) образуется большое количество почти сферических частиц, покрытых наноразмерными иглами, сходными по морфологии с известными в материаловедении силикатных цементов частицами С-S-H-геля.

Времена схватывания получаемых цементов были определены методом Вика (табл. 1). Из представленных данных можно видеть, что по мере увеличения содержания замещающих катионов и сульфатных анионов в β -ТКФ время схватывания также увеличивается. Для α -ТКФ с замещением фосфата на силикат время затвердевания составило около 5 с, так как подобное быстрое схватывание свойственно цементам, получаемым из α -формы ТКФ. Необходимо отметить, что для потенциальных медицинских применений наблюдаемые времена схватывания слишком малы, поэтому

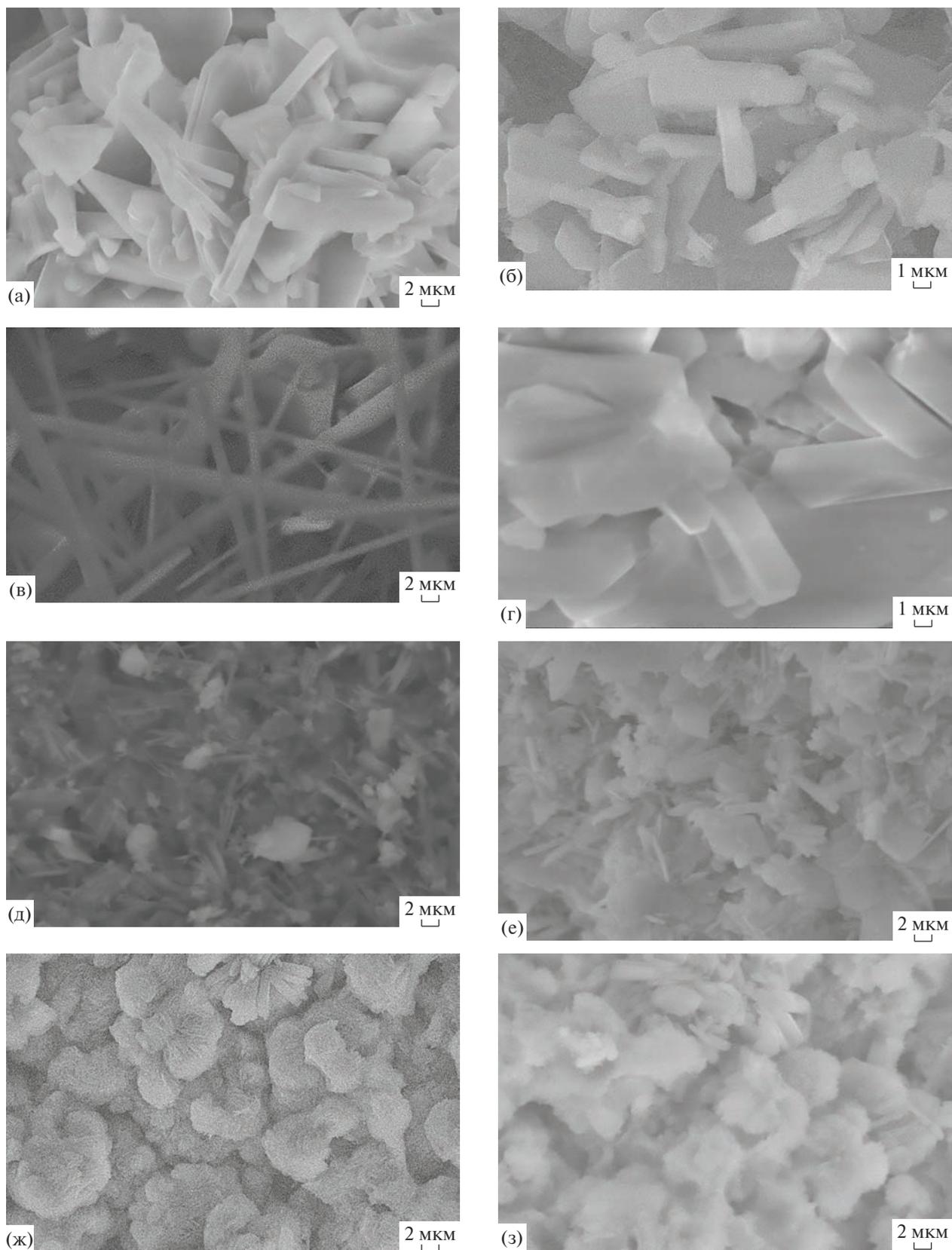


Рис. 7. Микрофотографии полученных цементов β - и α -ТКФ с замещением катионов и анионов: Na^+ (а, б), K^+ (в, г), SO_4^{2-} (д, е), SiO_4^{4-} (ж, з), содержащих 10 мол. % NaCaPO_4 , KCaPO_4 , CaSO_4 3 мол. % Ca_2SiO_4 затворенных H_3PO_4 (а, в, д, ж), H_2O (б, г, е, з).

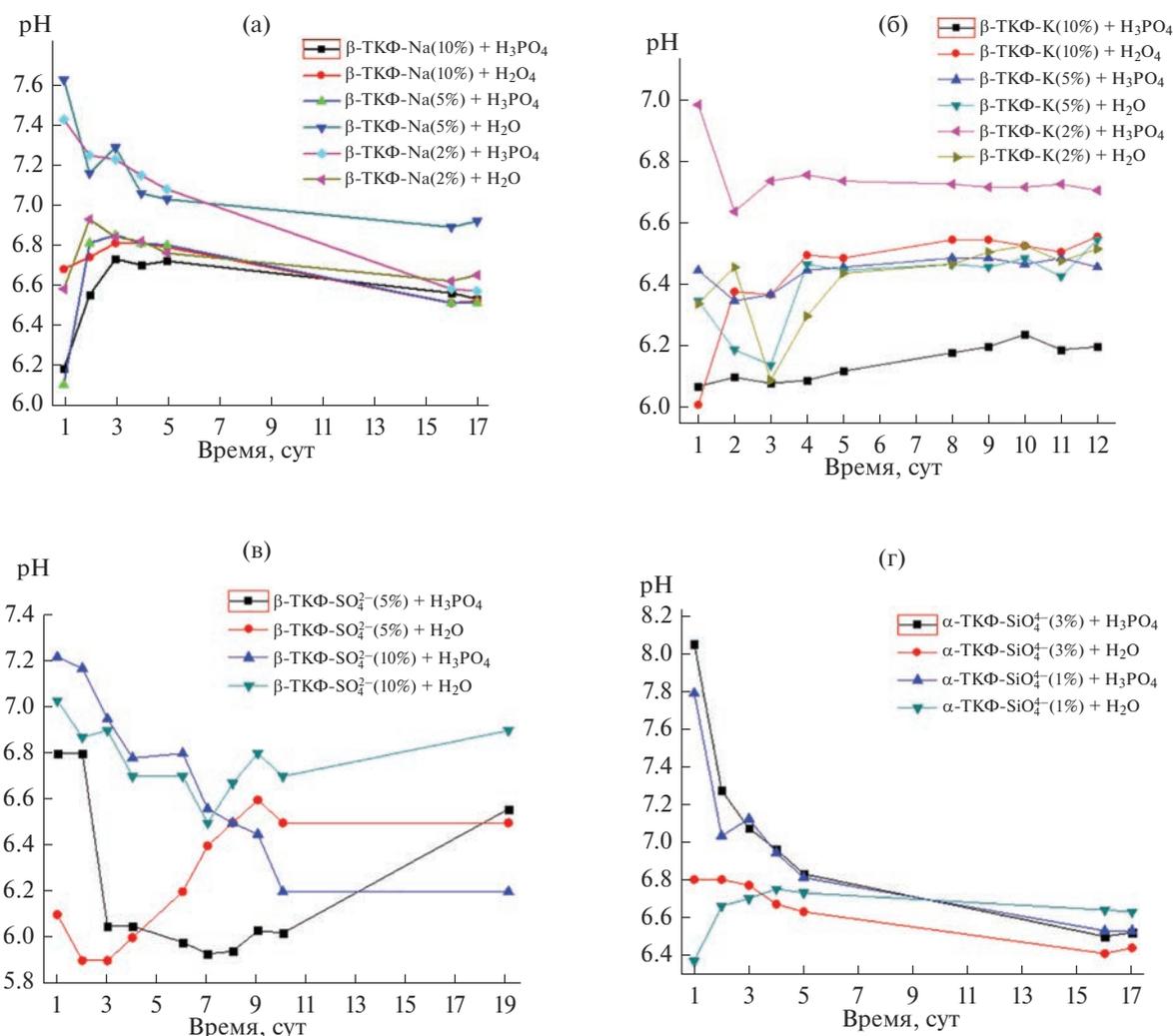


Рис. 8. pH-измерения образцов цементов из замещенных β - (а–в) и α -ТКФ (г), затворенных 3 М H_3PO_4 и H_2O при длительном контакте с водой.

требуется добавление в материал замедлителей схватывания.

С целью оценки резорбируемости полученных цементов для всех образцов были проведены измерения pH контактирующей с ними воды в течение 16 сут (для измерений смешивались 1 г цемента и 40 мл H_2O). Установлено, что за время измерений pH водной фазы не уходит в существенно кислую или щелочную область. На рис. 8 можно видеть разнонаправленное, а в ряде случаев – немонотонное изменение pH для различных образцов. Данные изменения могут быть связаны с постепенным переходом брушита в равновесную в этих условиях фазу апатита в случае спада pH, а процессы, идущие с ростом pH, – с реакциями остаточного ТКФ. Согласно данным измерения кислотности водных растворов ТКФ-замещенных це-

ментов, значения pH среды варьировались от 5 до 7.5, что говорит о возможном дальнейшем использовании полученных образцов для биологических испытаний (*in vitro* на цитотоксичность, *in vivo* на биосовместимость и для лечения костных дефектов).

Также был проведен РСМА элементного состава цементных образцов до и после контакта с водой, который показал, что после длительного контакта с водой остаются (не переходят в раствор) некоторые измеримые количества замещающих элементов (натрий, калий и сера), хотя и заметно меньшие, чем в затворенных цементах до выдержки в воде. Для цементов, полученных из ТКФ с частичным замещением фосфата на силикат, после контакта с водой наблюдали полное удаление Si (табл. 2).

Таблица 2. Содержание элементов (по результатам РСМА) в цементах, полученных из Na-, K- или сульфатзамещенного β -ТКФ (10%) или силикатзамещенного α -ТКФ (3%), с различными затворяющими жидкостями до (над чертой) и после (под чертой) контакта с водой (длительной выдержки в воде)

C, ат. %							Затворяющая жидкость, тип замещения
Ca	P	O	Na	S	K	Si	
$\frac{13.4}{12.9}$	$\frac{14.0}{14.3}$	$\frac{72.1}{72.8}$	$\frac{0.56}{0.09}$				H ₂ O, Na
$\frac{14.2}{9.7}$	$\frac{13.4}{11.2}$	$\frac{72.1}{79.0}$	$\frac{0.34}{0.08}$				H ₃ PO ₄ , Na
$\frac{12.3}{13.5}$	$\frac{11.7}{12.1}$	$\frac{74.4}{74.2}$		$\frac{1.60}{0.14}$			H ₂ O, сульфат
$\frac{11.6}{11.8}$	$\frac{10.7}{11.3}$	$\frac{76.0}{76.5}$		$\frac{1.69}{0.41}$			H ₃ PO ₄ , сульфат
$\frac{11.4}{11.4}$	$\frac{12.5}{11.8}$	$\frac{75.4}{76.7}$			$\frac{0.64}{0.05}$		H ₂ O, K
$\frac{11.9}{11.8}$	$\frac{11.6}{11.4}$	$\frac{75.7}{76.7}$			$\frac{0.78}{0.19}$		H ₃ PO ₄ , K
$\frac{13.3}{14.7}$	$\frac{14.5}{14.4}$	$\frac{71.3}{70.8}$				$\frac{0.90}{0}$	H ₂ O, силикат
$\frac{14.9}{15.1}$	$\frac{14.7}{14.8}$	$\frac{69.7}{70.2}$				$\frac{0.56}{0}$	H ₃ PO ₄ , силикат

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замещение в Ca₃(PO₄)₂ кальция на Na или K и фосфата на SO₄²⁻ или SiO₄⁴⁻ позволяет управлять микроструктурой и фазовым составом получаемых кальций-фосфатных цементов. Выяснилось, что в случае замещения в ТКФ кальция ионами Na⁺, K⁺, SO₄²⁻ в цементном материале образуется фаза брусита как основная, а при замещении ионами SiO₄⁴⁻ преобладающей фазой является монетит. При этом различные типы замещения в ТКФ приводят к формированию различных микроструктур цементов.

Полученные с использованием твердых растворов на основе ТКФ кальций-фосфатные цементы при длительном времени контакта с водой незначительно изменяют pH водной среды, причем значения pH находятся в близком к нейтральному диапазоне (от 5 до 7,5), что показывает перспективность исследуемых материалов для дальнейших биологических испытаний.

Время схватывания цементных паст увеличивается с ростом содержания гетеровалентных заместителей (как катионных, так и анионных) в β -ТКФ, причем для образцов, содержащих K и сульфат, время схватывания при затворении во-

дой в присутствии ММКФ заметно меньше, чем при затворении раствором фосфорной кислоты. Для ТКФ с замещением фосфата на ортосиликат время схватывания остается в пределах 5 с, что характерно для α -ТКФ.

Полученные результаты подтверждают возможность с помощью изоморфных замещений в основном компоненте фосфатных цементов управления микро- и наноструктурными характеристиками цементных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao C., Peng S., Feng P., Shuai C. Bone Biomaterials and Interactions with Stem Cells // Bone Res. 2017. V. 5. P. 17059. <https://doi.org/10.1038/boneres.2017.59>
2. Putlyaev V.I., Safronova T.V. Chemical Transformations of Calcium Phosphates during Production of Ceramic Materials on Their Basis // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 13. P. 1328–1341. <https://doi.org/10.1134/S0020168519130028>
3. Hench L.L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 7. P. 1705–1728. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x>
4. Fernandez de Grado G., Keller L., Idoux-Gillet Y., Wagner Q., Musset A.M., Benkirane-Jessel N., Bornert F., Offner D. Bone Substitutes: A Review of Their Characteristics, Clinical Use, and Perspectives for Large Bone

- Defects Management // *J. Tissue Eng.* 2018. V. 9. P. 2041731418776819-01–2041731418776819-18. <https://doi.org/10.1177/2041731418776819>
5. *Bohner M.* Calcium Orthophosphates in Medicine: From Ceramics to Calcium Phosphate Cements // *Injury.* 2000. V. 31. № 4. P. 37–47. [https://doi.org/10.1016/s0020-1383\(00\)80022-4](https://doi.org/10.1016/s0020-1383(00)80022-4)
 6. *Giulia B., Sourav P., Lucia Sch., Stefano S., Lisa B., Massimo Del F.* The Impact of the Bioceramic Scaffolds on Bone Regeneration in Preclinical in Vivo Studies: A Systematic Review // *Materials.* 2020. V. 13. № 7. P. 1500–1526. <https://doi.org/10.3390/ma13071500>
 7. *Wang C., Xue Y., Lin K., Lu J., Chang J., Sun J.* The Enhancement of Bone Regeneration by a Combination of Osteoconductivity and Osteostimulation Using β -Ca-SiO₃/ β -Ca₃(PO₄)₂ Composite Bioceramics // *Acta Biomater.* 2012. V. 8. № 1. P. 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.08.019>
 8. *Matsumoto N., Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y.* Dissolution Mechanisms of β -Tricalcium Phosphate Doped with Monovalent Metal Ions // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2010. V. 118. № 1378. P. 451–457. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.451>
 9. *Goldberg M.A., Fomin A.S., Murzakhanov F.F., Makshakova O.N., Donskaya N.O., Antonova O.S., Gnezdilov O.I., Mikheev I.V., Knotko A.V., Kudryavtsev E.A., Akhmedova S.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Mamin G.V., Barinov S.M., Gafurov M.R., Komlev V.S.* The Improved Textural Properties, Thermal Stability, and Cytocompatibility of Mesoporous Hydroxyapatite by Mg²⁺ Doping // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 289. P. 126461-1–126461-19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126461>
 10. *Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Ковалева А.С., Смирнов В.В., Гурин Н.А., Баринов С.М.* Влияние содержания карбонат-групп в карбонатгидроксипатитовой керамике на ее поведение *in vivo* // *Неорганические материалы.* 2009. Т. 45. № 3. С. 373–378.
 11. *Safronova T.V., Putlyaev V.I.* Powder Systems for Calcium Phosphate Ceramics // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 1. P. 17–26. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130057>
 12. *Орлов Н.К., Киселева А.К., Милькин П.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Liu Y.* Экспериментальное изучение высокотемпературной области системы Ca₃(PO₄)₂–CaKPO₄–CaNaPO₄ // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 7. С. 982–986. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070190>
 13. *Кнотько А.В., Мусоев Ш.А., Умиров У.Т.* О возможности управления микро- и наноструктурой кальций-фосфатных цементов через катионные и анионные замещения в твердой фазе // *Перспективные технологии и материалы. Материалы междунар. науч.-практ. конф. Севастополь: СевГУ, 2021.* С. 132–136.
 14. *Ando J., Matsuno S.* Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ System // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968. V. 41. № 2. P. 342–347. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.342>
 15. *Fix W., Heymann H., Heinke R.* Subsolidus Relations in the System 2CaO·SiO₂–3CaO·P₂O₅ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1969. V. 52. № 6. P. 346–347. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11948.x>

УДК 616.71,666.3-1

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

© 2023 г. Ю. О. Никитина¹, *, Н. В. Петракова¹, **, С. А. Козюхин², В. П. Сиротинкин¹, А. А. Коновалов¹, Ю. Ф. Каргин¹, С. М. Баринов¹, В. С. Комлев¹, ***

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

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

*e-mail: nyo.94@yandex.ru

**e-mail: petrakova.nv@mail.ru

***e-mail: komlev@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Методом осаждения из растворов получены наноразмерные порошки церийсодержащих трикальцийфосфатов (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) со структурой витлокита. Содержание церия в материалах после термической обработки при 1300°C составило 0, 0.07, 0.18 и 0.39 мас. %, что соответствует значениям $x = 0, 0.0025, 0.006, 0.013$ для общей формулы $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$. С повышением содержания церия увеличивается термическая стабильность β -модификации ТКФ. Полученные церийсодержащие порошки ТКФ обладают люминесцентными свойствами при облучении источником света длиной волны 270–320 нм с максимумом при 360–390 нм, характерным для эмиссии Ce^{3+} . В зависимости от концентрации церия и температуры обработки материалов происходит смещение спектров свечения.

Ключевые слова: биокерамика, трикальцийфосфат, модифицирующая добавка, церий, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X23040097, EDN: VUFIRQ

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно ведутся работы по созданию новых люминесцентных материалов, содержащих ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), способных к поглощению света и широкому спектру светового излучения [1–5]. Особый интерес представляют материалы, содержащие ионы церия (Ce), благодаря его переменной степени окисления (3+)/(4+). Соединения Ce^{4+} демонстрируют каталитическую активность и довольно успешно используются в химической и нефтяной промышленности [6, 7]. Люминесцентные материалы с Ce^{3+} в составе применяют для изготовления люминофоров за счет способности к яркому свечению в УФ-области спектра [8–10]. В качестве люминофорных матриц используют фосфат кальция (трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) со структурой витлокита [11, 12]. ТКФ является биосовместимым, биорезорбируемым материалом, близким по составу к костной ткани, что обуславливает его широкое применение для замещения дефектов костной ткани [13–15]. Разработка люминесцирующих материалов на осно-

ве биосовместимого церийсодержащего ТКФ открывает возможность изучения динамики процессов репарации зоны дефекта с помощью современных методов визуализации, в частности оптической томографии.

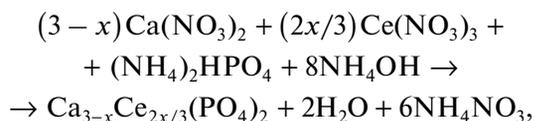
Актуальным вопросом в технологии материалов для костной хирургии является достижение равномерного распределения функциональной добавки по объему материала, что можно обеспечить за счет использования химических методов получения исходных порошков, которые в процессе изготовления конечного изделия образуют твердые растворы на основе биосовместимой матрицы [16, 17]. Изоморфное замещение ионов кальция на ионы РЗЭ в ТКФ сопровождается перераспределением добавки в катионной подрешетке с образованием в ней вакансий [18]. Низкотемпературная модификация ТКФ (β -ТКФ) изоструктурна минералу витлокиту, кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии; без примесей стабильна до температуры 1120°C, выше которой происходит фазовый переход в моноклинную модификацию (α -ТКФ) [19, 20]. Распределение изо-

морфной примеси в кристаллической решетке воздействует на силы химических связей в ближайшем ее окружении и, как следствие, на свойства материала, в т. ч. люминесцентные: смещение или изменение спектра люминесценции, время жизни излучения и др. [21–23]. Кроме того, от состава твердого раствора существенно зависят температуры фазовых переходов. Так, например, температура превращения $\beta \rightarrow \alpha$ -ТКФ весьма чувствительна к содержанию примесей: добавление магния, стронция, цинка увеличивает температуру этого перехода, в то время как замещение барием или кремнием предотвращает обратный переход, происходящий при медленном охлаждении [24–26].

Цель данной работы – изучение термического поведения и люминесцентных свойств порошков церийсодержащих ТКФ, полученных осаждением из растворов. Синтезы проведены в низком концентрационном ряду добавки (до 0.5 мас. % церия) вследствие возможности возникновения концентрационного гашения люминесценции, а также снижения фазовой чистоты, влияющей на цитосовместимость материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки церийсодержащих фосфатов кальция (Се-ТКФ) были синтезированы осаждением из растворов солей согласно следующей схеме реакции с учетом замещения ионов кальция на ионы церия (относительно атомного содержания в ТКФ) при соотношении $(Ca + Ce)/P = 1.5$:



где $x = ([Ca^{2+}]y)/100$, $y = 0, 0.10, 0.25$ и 0.50% . Полученные соединения были обозначены как ТКФ-0, ТКФ-1, ТКФ-2 и ТКФ-3.

Водный раствор нитрата кальция (0.5 М) смешивали с водным раствором нитрата церия (0.1 М) в расчетных количествах, затем покапельно добавляли раствор гидрофосфата аммония (0.5 М) при постоянном перемешивании. Добавлением 25%-ного водного раствора аммиака поддерживали значение pH 7.0 ± 0.2 . Осадок отфильтровывали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре $80^\circ C$, затем измельчали в агатовой ступке и просеивали через капроновую сетку с размером ячейки 100 мкм.

Рентгеновское дифракционное исследование полученных образцов проведено с использованием дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) с высокоскоростным детектором D/teX в одинаковых условиях: монохроматизированное CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, никелевый фильтр, угловой диапазон от 9° до 109° с шагом 0.02° , скорость

движения счетчика 1 град/мин . Для определения фазового состава использована база рентгенометрических данных PDF2 (2019 года). Рентгеноструктурные исследования по методу Ритвельда выполнены с помощью программного пакета MAUD [27].

ИК-спектры материалов регистрировали с помощью вакуумного ИК-спектрометра Vertex 70V (Bruker, США) в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} с использованием приставки ATR в режиме Transmission. Содержание церия в термообработанных при $1300^\circ C$ порошках определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИПС) (Optima 5300DV, Perkin Elmer, США). Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) измеряли удельную площадь поверхности порошков (Tristar 3000, Micromeritics, США), рассчитывали среднеповерхностный диаметр (D) частиц в приближении их формы к сферической по следующей формуле:

$$D = \frac{6000}{S_{уд} \rho_{ист}},$$

где $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, $\rho_{ист}$ – плотность, $г/см^3$.

Исследования физико-химических процессов, происходящих в образцах при непрерывном нагреве, изучали на приборе синхронного термического анализа STA 409 Luxx (Netzsch, Германия) в режимах ДТА/ДСК/ТГ, сопряженном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolus (Netzsch, Германия) на воздухе.

Спектры возбуждения и люминесценции образцов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра LS55 (Perkin Elmer, США). Диапазон возбуждения (λ_{exc}) составлял $270\text{--}310 \text{ нм}$, диапазон люминесценции (λ_{em}) – $300\text{--}500 \text{ нм}$, разрешение 0.5 нм , в качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу, ширину щели на испускание варьировали от 2 до 5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены высокодисперсные порошки белого цвета. Исследование элементного состава показало, что содержание Се в материалах составляет 0, 0.07, 0.18 и 0.39 мас. % соответственно в ряду составов, что в расчетной формуле $Ca_{3-x}Ce_{2x/3}(PO_4)_2$ отвечает $x = 0.0025\text{--}0.013$ (табл. 1). Согласно данным удельной площади поверхности ($S_{уд}$), рассчитанный средний размер частиц порошков ТКФ-0 после синтеза составил 90 нм ($S_{уд} = 22 \text{ м}^2/г$), введение 0.07 мас. % ионов церия приводит к незначительному уменьшению размера частиц до 80 нм ($S_{уд} = 24 \text{ м}^2/г$), с дальнейшим повышением содержания церия размер частиц монотонно растет до 115 нм ($S_{уд} = 17 \text{ м}^2/г$).

Таблица 1. Характеристики порошков Се-ТКФ

Состав	Формула	Се/(Са + Се), %	у	х	Содержание Се,	
					мас. %	ат. %
расчетные параметры						
ТКФ-0	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0	0	0	0	0
ТКФ-1	$\text{Ca}_{2.997}\text{Ce}_{0.002}(\text{PO}_4)_2$	0.07	0.10	0.003	0.09	0.02
ТКФ-2	$\text{Ca}_{2.9925}\text{Ce}_{0.005}(\text{PO}_4)_2$	0.17	0.25	0.008	0.23	0.04
ТКФ-3	$\text{Ca}_{2.985}\text{Ce}_{0.010}(\text{PO}_4)_2$	0.33	0.50	0.015	0.45	0.08
экспериментальные данные						
ТКФ-0	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0	0	0	0	0
ТКФ-1	$\text{Ca}_{2.998}\text{Ce}_{0.003}(\text{PO}_4)_2$	0.06	0.08	0.0025	0.07	0.01
ТКФ-2	$\text{Ca}_{2.994}\text{Ce}_{0.004}(\text{PO}_4)_2$	0.13	0.20	0.006	0.18	0.03
ТКФ-3	$\text{Ca}_{2.987}\text{Ce}_{0.009}(\text{PO}_4)_2$	0.29	0.43	0.013	0.39	0.07

ИК-спектры порошков после синтеза представлены на рис. 1. Присутствуют полосы поглощения фосфатных групп со стороны низких длин волн, характерных для фосфатов кальция: соответствующие модам группы PO_4^{3-} и обусловленные симметричными валентными колебаниями связи Р–О (ν_1) при 961 см^{-1} , симметричными деформационными колебаниями (ν_2) при 468 см^{-1} , асимметричными валентными колебаниями (ν_3) при 1020 и 1090 см^{-1} , асимметричными деформационными колебаниями (ν_4) при 560 и 598 см^{-1} [20, 28]. По указанным основным линиям все спектры имеют схожий вид, однако Се-содержащие порошки отличаются. Так, асимметричные колебания связи О–Р–О (ν_4) на них представлены ярко выраженными пиками при 560 и 598 см^{-1} и плечом при 530 см^{-1} , интенсивность которых увеличивается с повышением концентрации церия в материале. В ряду составов наблюдается повышение интенсивности других полос: при 630 см^{-1} – колебаний связи О–Н и при 824 см^{-1} – колебаний связи Р–ОН [29]. Это свидетельствует о наличии гидрофосфатных солей кальция и церия, образующихся в процессе реакции фосфатного компонента и водного раствора нитрата металла. На спектрах всех составов присутствуют полосы в интервале $1310\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, отнесенные к наличию связей С–О [30], которые могут быть обусловлены вовлечением CO_2 из воздуха в процессе синтеза порошков. Также в этом волновом интервале можно предполагать наличие полос NO_3^- и NH_4^- групп как результат образования побочного продукта реакции синтеза [31]. Таким образом, после синтеза порошки отвечают структуре фосфата кальция и, по всей видимости, содержат карбонатные группы, а также побочные продукты реак-

ции в виде гидрофосфатных солей церия, кальция и нитрата аммония.

Полученные высокодисперсные порошки характеризуются низкой степенью закристаллизованности, что объясняется осаждением в условиях комнатной температуры. При этом состав осадка весьма чувствителен к даже незначительным изменениям рН среды или отклонению от стехиометрии (т.е. соотношения Са/Р = 1.5) [32, 33]. На рис. 2а в качестве примера приведена дифрактограмма порошка ТКФ-3 после синтеза, который был отнесен к аморфному фосфату кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, JCPDS № 018-0303); также отмечена примесь монетита (CaHPO_4 , № 070-0359) по наличию двух основных пиков при $2\theta = 26.6^\circ$ и 30.2° , что обусловлено пониженным значением рН среды на начальном этапе синтеза; в процессе нагрева эта примесь разлагается с образованием β -ТКФ выше 800°C [34]. Для сравнения приведена дифрактограмма осадка, полученного при отношении Са/Р = 1.5 и рН 11 (рис. 2а), которая свидетельствует о формировании гидроксиапатита (ГА) (JCPDS, № 09-0432), образующегося при гидратации аморфного фосфата кальция в щелочной среде [35]. ИК-спектры проб этих двух осадков демонстрируют наличие фосфатных групп подобного профиля, однако отличаются наличием в образце, соответствующем структуре ГА, двух ярко выраженных полос поглощения структурных ОН-групп при 1573 и 3478 см^{-1} (рис. 2б). Таким образом, в результате осаждения при рН 7 и соотношении (Са + Се)/Р = 1.5 образуются плохо закристаллизованные соединения со структурой аморфного фосфата кальция.

После синтеза порошки были подвергнуты термической обработке при 1300°C для получения хорошо закристаллизованных фаз и фиксации фазового перехода.

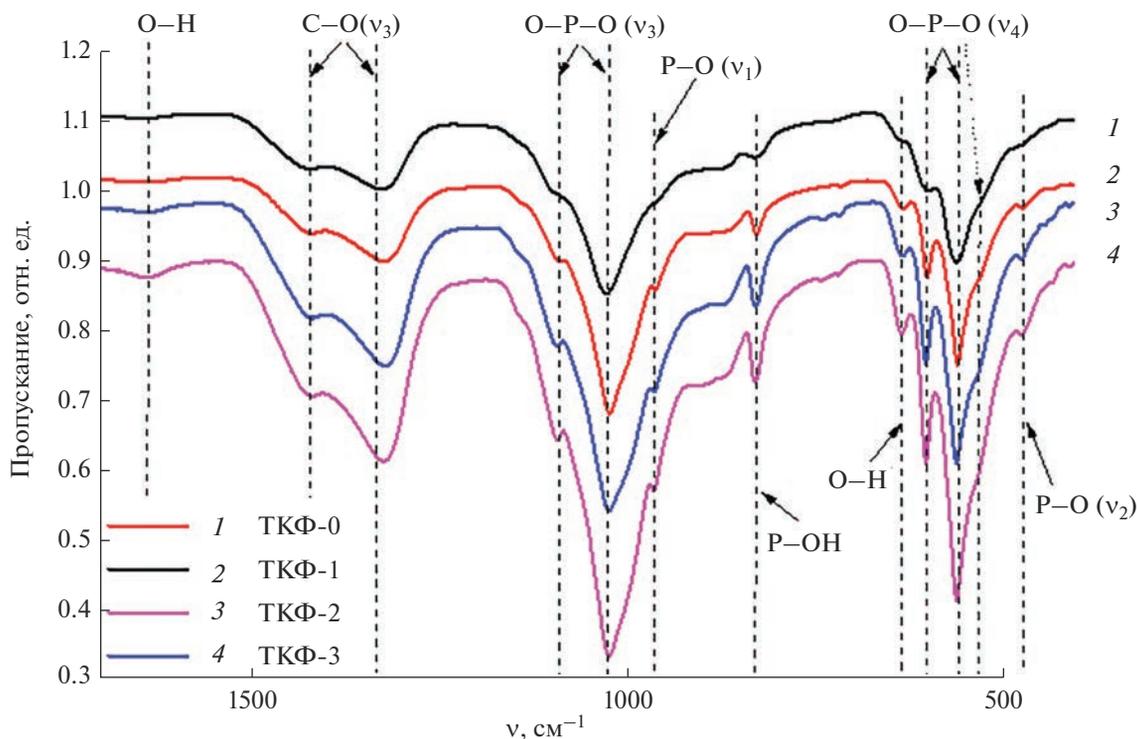


Рис. 1. ИК-спектры порошков Се-ТКФ после синтеза.

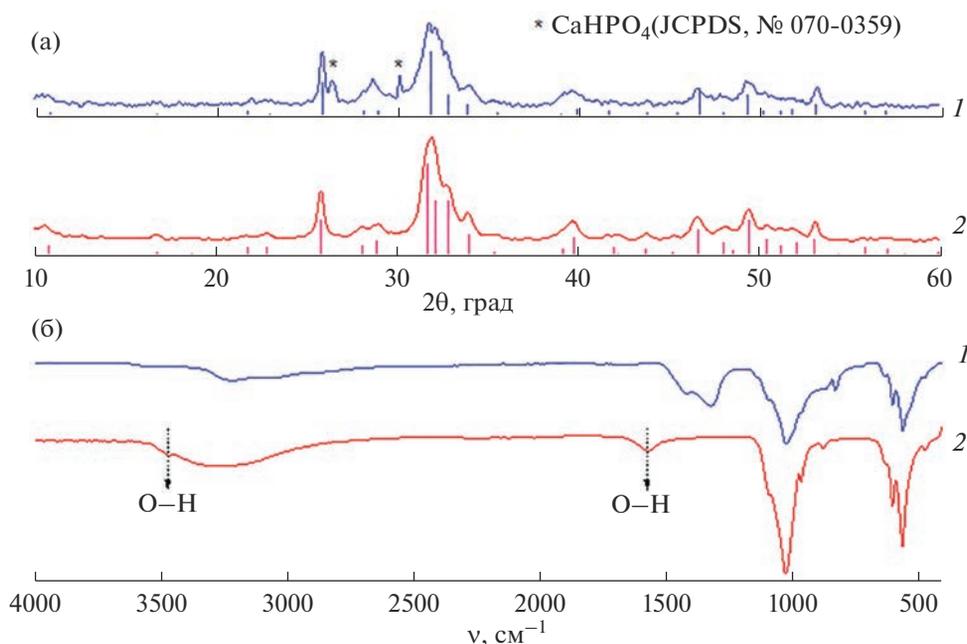


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (штрих-диаграмма JCPDS, № 018-0303, (1), ГА (штрих-диаграмма JCPDS, № 09-0432, (2) (а) и ИК-спектры (б) для осадков, полученных при pH 7 (1) и pH 11 (2).

На рис. 3 представлены ИК-спектры образцов. Характер спектров образцов ТКФ-0, ТКФ-1 и ТКФ-2 подобен: присутствуют интенсивные полосы поглощения при 550, 579 и 600 cm^{-1} , соответ-

ствующие асимметричным деформационным колебаниям связи O-P-O (ν_4); интенсивные полосы симметричных валентных колебаний P-O (ν_1) при 955 cm^{-1} и полосы асимметричных валент-

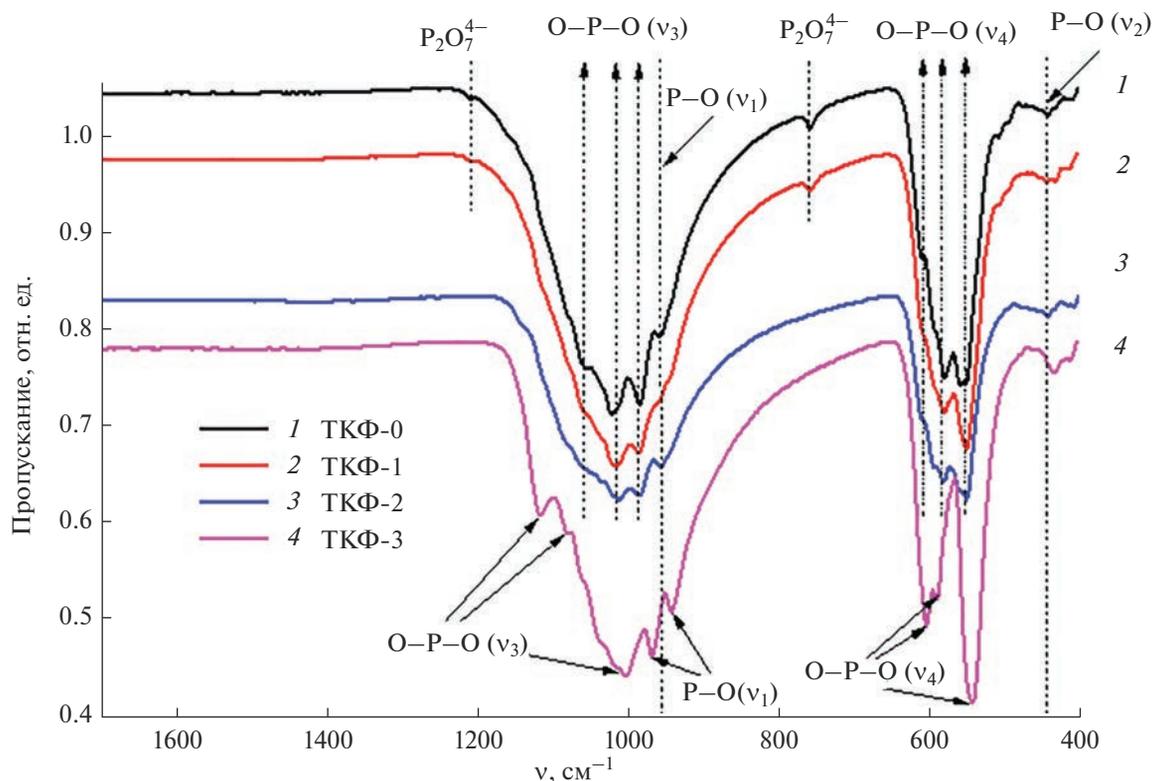


Рис. 3. ИК-спектры порошков Се-ТКФ, термообработанных при 1300°C.

ных колебаний связи $O-P-O$ (ν_3) при 982, 1023 и 1057 cm^{-1} . В спектрах ТКФ-0 и ТКФ-1 присутствуют полосы поглощения, характерные для P_2O_7 -групп, при 752 и 1210 cm^{-1} [35], что свидетельствует о содержании пирофосфата кальция ($Ca_2P_2O_7$) в малых количествах. Для ТКФ-3 идентифицированы линии, характерные для структуры β -ТКФ: интенсивные полосы асимметричных колебаний связи $O-P-O$ (ν_4) при 542, 589 и 603 cm^{-1} ; полосы симметричных колебаний связи $P-O$ (ν_1) при 939 и 970 cm^{-1} ; слабые полосы асимметричных колебаний связи $O-P-O$ (ν_3) при 1077 и 1120 cm^{-1} [36]. Это свидетельствует о том, что ТКФ-3 представляет собой β -модификацию, при этом присутствие полос поглощения при 589 и 1010 cm^{-1} указывает на примесь α -ТКФ. Полос, характерных для карбонатных и гидроксильных групп, не выявлено, что связано с их удалением в процессе нагрева.

Данные РФА образцов ТКФ-0, ТКФ-1, ТКФ-2 и ТКФ-3, термообработанных при 1300°C, и образца ТКФ-0 после дополнительного отжига при 900°C (в дальнейшем ТКФ-01) представлены на рис. 4. Порошок ТКФ-0 соответствует моноклинной α -модификации ТКФ. В ТКФ-1 и ТКФ-2 присутствует около 3 и 12 мас. % низкотемпературной β -формы ТКФ соответственно. Образцы ТКФ-3 и ТКФ-01 содержат β -ТКФ без каких-ли-

бо примесных фаз. Результаты рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда подтверждают данные РФА. Достигнуты низкие значения факторов расхожимости (R_{wp}) (табл. 2). Параметры элементарных ячеек фаз, присутствующих в образцах ТКФ-0, ТКФ-3 и ТКФ-01, приведены в табл. 2. Видно, что допирование Се приводит к возрастанию параметра a и уменьшению параметра c по сравнению с образцом без церия.

На рис. 5 в качестве примера представлены графические результаты ритвельдовского уточнения структуры ТКФ-3. Таким образом, введение ионов Се препятствует полной трансформации в α -ТКФ (при температуре выше температуры фазового перехода), а рост параметров элементарной ячейки β -ТКФ указывает на заселение позиций Ca^{2+} ионами Ce^{3+} с большим радиусом ($r(Ce^{3+}) = 1.07 \text{ \AA}$, $r(Ca^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$).

Данные термического анализа порошков ТКФ-0, ТКФ-1 и ТКФ-3 после синтеза приведены на рис. 6. В температурном интервале 100–200°C происходит потеря адсорбированной воды, при 250–350°C – интенсивная потеря воды, гидроксильных и карбонатных радикалов; потери нитрата аммония, побочного продукта реакции, по данным масс-спектрометрии не зафиксировано. При 760–785°C наблюдаются тепловые эффекты и соответствующая им небольшая убыль массы, которые

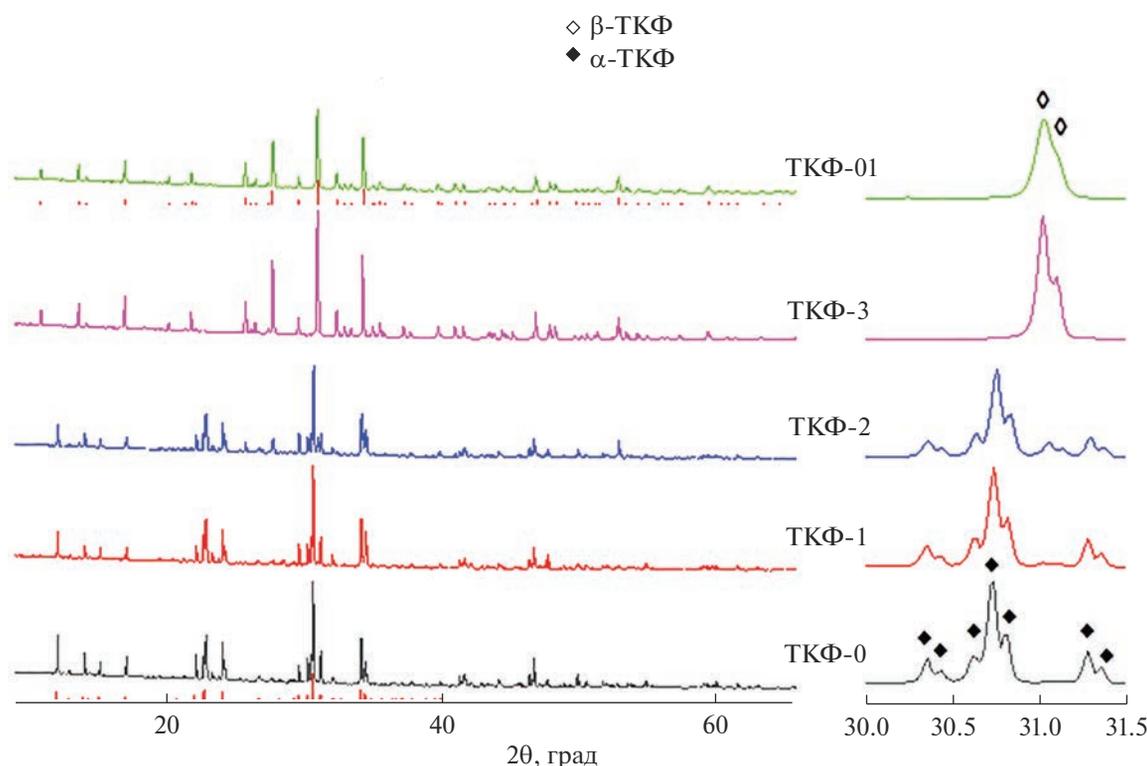


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Се-ТКФ, термообработанных при 1300°C, и ТКФ-01, полученного дополнительным отжигом α -ТКФ-0 при 900°C.

можно связать с выделением химически связанной воды или гидроксильных групп. Эндотермические эффекты при 1201/1203°C для ТКФ-0/ТКФ-1, по-видимому, соответствуют фазовому переходу $\beta \rightarrow \alpha$; эффекты при 1297/1296°C могут быть обусловлены образованием эвтектики ТКФ+ пирофосфат кальция и началом плавления пирофосфата [36, 37]. Считается, что образование пирофосфата кальция обусловлено отклонением от стехиометрии состава продуктов синтеза ($\text{Ca/P} = 1.5$) в область

пониженных значений [34], а также конденсацией ионов HPO_4^{2-} из продуктов синтеза при нагреве в интервале 250–800°C [38]. Для ТКФ-3 эндотермический эффект, обусловленный фазовым превращением, смещен в дальнюю область температур (1242°C), а его интенсивность снижена. Указанные явления требуют более детального изучения, тем не менее они свидетельствуют о влиянии добавки на термическую стабильность матрицы.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного исследования

Образец	R_{wp} , %	Присутствующая фаза	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки
ТКФ-0	7.71	α -ТКФ	$P2_1/c$	$a = 12.880(2) \text{ \AA}$ $b = 27.295(4) \text{ \AA}$ $c = 15.222(2) \text{ \AA}$ $\beta = 126.21(1)^\circ$
ТКФ-3	6.21	β -ТКФ	$R3c$	$a = 10.4420(7) \text{ \AA}$ $c = 37.396(4) \text{ \AA}$
ТКФ-01	6.06	β -ТКФ	$R3c$	$a = 10.435(1) \text{ \AA}$ $c = 37.423(7) \text{ \AA}$

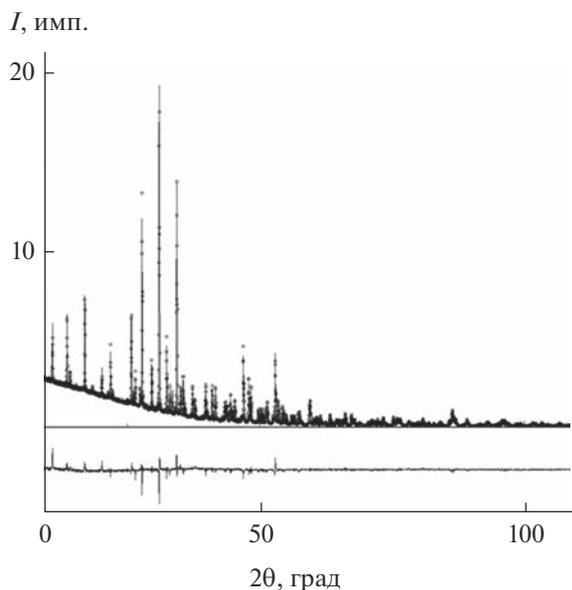


Рис. 5. Графические результаты рентгеноструктурного исследования по методу Ритвельда: кружками обозначены экспериментальные точки, модельный спектр показан сплошной линией, в нижней части – разностный спектр.

Проводили сравнительное исследование ФЛ-свойств порошков Се-ТКФ после синтеза и после термической обработки при 1300°C, в частности, с целью оценки валентности ионов церия в составе матрицы и основываясь на том, что Ce^{3+} -содержащие материалы проявляют люминесценцию. Установлено, что ТКФ-0 обладает собственной, однако очень низкой, ФЛ при УФ-облучении ($\lambda = 270$ нм) с максимумом при 420–440 нм, в то время как в спектрах Се-содержащих ТКФ на-

блюдаются полосы в диапазоне длин волн от 300 до 450 нм, характерные для эмиссии Ce^{3+} и обусловленные $5d \rightarrow 4f$ -переходами (рис. 7а) [39, 40]. Представленные одним широким асимметричным пиком, спектры могут быть описаны двумя гауссовыми контурами с максимумами при 360 и 400 нм, соответствующими электронным переходам $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в ионе Ce^{3+} (рис. 7б) [19]. В результате выявлено, что наибольшей интенсивностью обладает переход $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$, вследствие чего оценку влияния содержания церия на интенсивность ФЛ материалов проводили по максимуму, характерному для этого перехода (рис. 7в). Установлено, что максимальной интенсивностью ФЛ отличается ТКФ-2 с содержанием церия 0.18 мас. %; для образца ТКФ-3 с 0.39 мас. % церия выявлено понижение интенсивности люминесценции, что отнесли к концентрационному тушению. Кроме этого, в концентрационном ряду происходит смещение спектра свечения в красную область, что связывают с влиянием координационного окружения допанта [23, 41].

Характер спектров ФЛ термообработанных порошков Се-ТКФ при УФ-облучении ($\lambda = 310$ нм) подобен спектрам порошков после синтеза, с некоторым смещением максимумов (рис. 8а). В результате аппроксимации и сопоставления спектров выявлено, что наиболее интенсивным является пик, обусловленный переходом $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (рис. 8б, 8в). Для порошков ТКФ-0 и ТКФ-1 происходит смещение спектра в синюю область. Максимальной интенсивностью свечения обладает образец с содержанием Се до 0.18 мас. %, повышение количества Се до 0.39 мас. % приводит к концентрационному тушению.

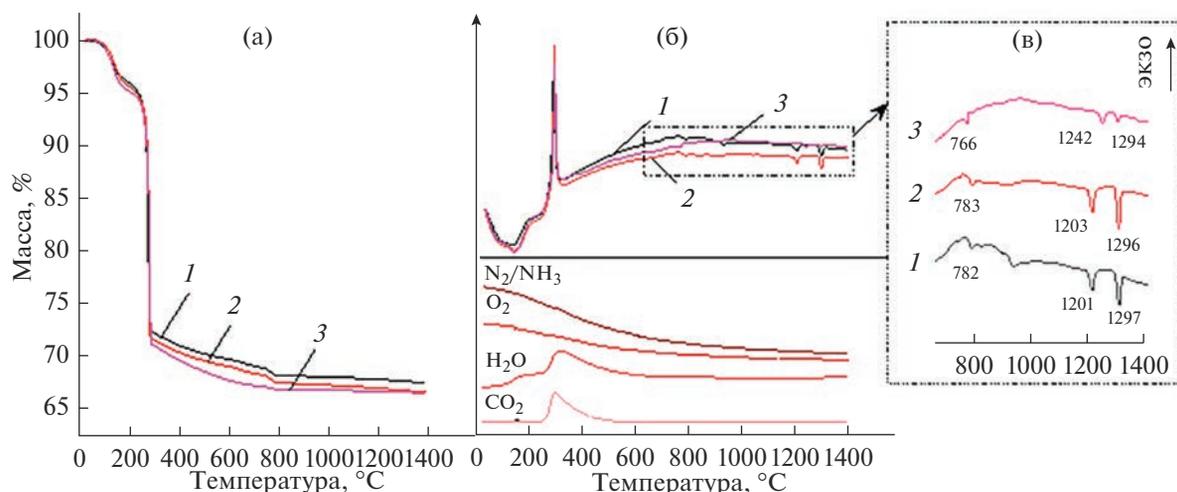


Рис. 6. Результаты термического анализа ТКФ-0 (1), ТКФ-1 (2), ТКФ-3 (3): а – ТГ; б – ДСК и масс-спектры (на примере ТКФ-0); в – увеличенный температурный интервал ДСК (900–1200°C).

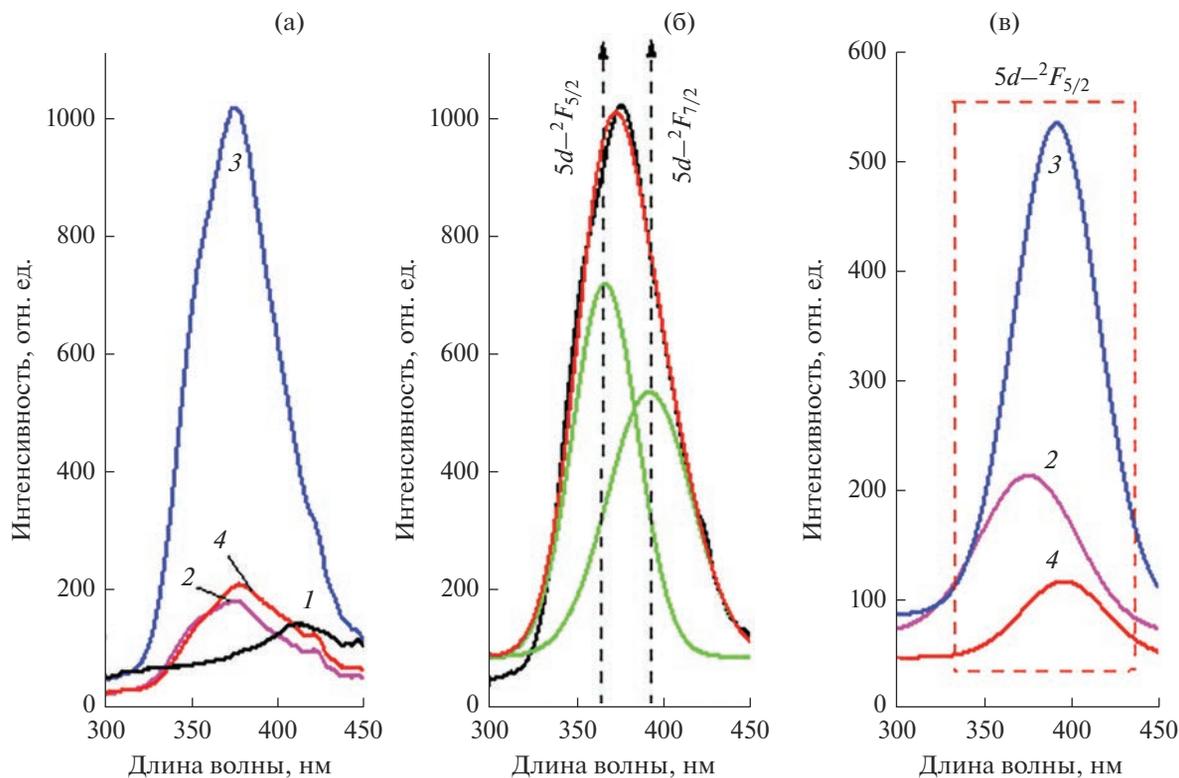


Рис. 7. Спектры ФЛ порошков Се-ТКФ после синтеза: а – общий вид спектров, б – спектр ТКФ-2 после аппроксимации на два пика, в – спектры перехода $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$; 1 – ТКФ-0, 2 – ТКФ-1, 3 – ТКФ-2, 4 – ТКФ-3.

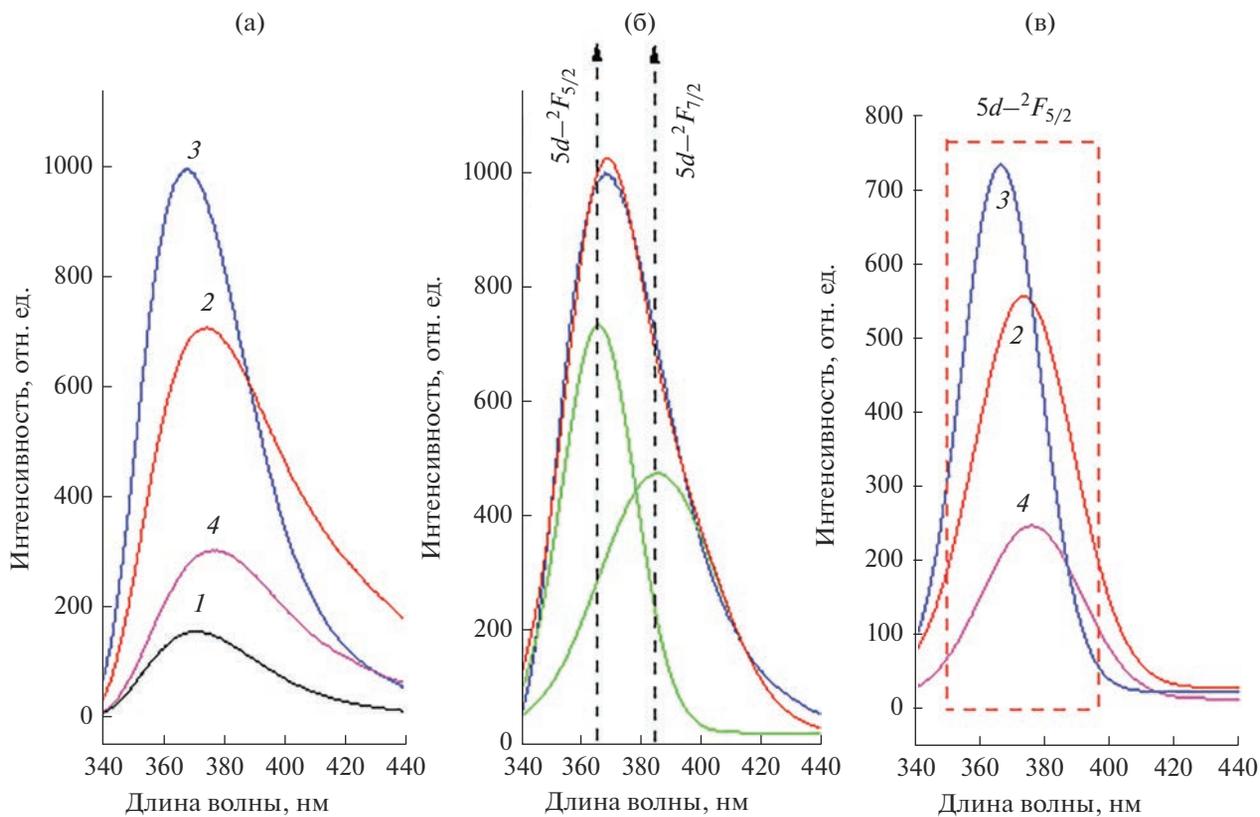


Рис. 8. Спектры ФЛ порошков Се-ТКФ после термической обработки при 1300°C: а–в и 1–4 см. подп. к рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осаждением из водных растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония и нитрата церия получены порошки со структурой аморфного фосфата кальция (ТКФ-0, 1, 2, 3). В полученных продуктах присутствуют карбонатные группы, адсорбированные из воздуха в процессе синтеза. Осадки также содержат гидрофосфатные соли церия и кальция как побочные продукты взаимодействия фосфатного компонента с нитратами металлов. Термическая обработка до 800°C привела к удалению адсорбированной воды, гидроксил-радикалов и карбонатов, а также кристаллизации ТКФ β -модификации. Содержание церия в термообработанных при 1300°C соединениях составило 0, 0.07, 0.18 и 0.39 мас. %, что соответствует значениям $x = 0, 0.0025, 0.006, 0.013$ для общей формулы $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$. Выявлено, что с повышением количества церия увеличивается термическая стабильность β -ТКФ. Показано, что выше температуры фазового перехода материал, содержащий 0.39 мас. % Се, полностью представлен β -модификацией ТКФ с увеличенными параметрами кристаллической решетки.

Установлено, что при облучении источником света с длиной волны 270–320 нм церийсодержащие порошки ТКФ обладают люминесценцией с максимумом при 360–390 нм, характерной для эмиссии Ce^{3+} . В концентрационном ряду составов и в зависимости от температуры обработки происходит смещение спектров свечения, что обусловлено изменением координационного окружения допанта. Максимальное свечение характерно для образца, содержащего 0.18 мас. % Се, повышение его количества приводит к концентрационному тушению.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование люминесцентных свойств выполнено в рамках государственного задания фундаментальных исследований ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Ch., Gradzielski M. Advances in Fluorescence Sensing Enabled by Lanthanide-Doped Upconversion Nanophosphors // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 300. P. 102579. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102579>
2. Uspenskaya Yu.A., Edinach E.V., Gurin A.S., Babunts R.A., Asatryan H.R., Romanov N.G., Baranov P.G. Light and

Spins in Rare-Earth Doped Garnets // *J. Lumin.* 2022. V. 251. P. 119166. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119166>

3. Nazabal V., Adam J.L. Infrared Luminescence of Chalcogenide Glasses Doped with Rare Earth Ions and Their Potential Applications // *Opt. Mater. X.* 2022. V. 15. P. 100168. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100168>
4. Ansari A.A., Parchur A.K., Nazeeruddin M.K., Tavakolid M.M. Luminescent Lanthanide Nanocomposites in Thermometry: Chemistry of Dopant Ions and Host Matrices // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 444. P. 214040. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214040>
5. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Maslennikova I.G., Goncharuk V.K. Effect of EuF on Thermal and Luminescent Properties of Glasses in the 30BaZrF670NaPO3-xEuF3 System // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1639–1645. <https://doi.org/10.1134/S0036023622100461>
6. Siakavelas G.I., Charisiou N.D., Alkhoori A., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Yentekakis I.V., Polychronopoulou K., Goula M.A. Cerium Oxide Catalysts for Oxidative Coupling of Methane Reaction: Effect of Lithium, Samarium and Lanthanum Dopants // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 107259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107259>
7. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко А.М. и др. Изменение кислородной емкости оксидов $\text{Ce}_x\text{M1-xO}_2$ в реакции окисления CO // *Катализ в промышленности.* 2007. № 6. С. 39–45.
8. Ueda J., Tanade S. Review of Luminescent Properties of Ce^{3+} -Doped Garnet Phosphors: New Insight into the Effect of Crystal and Electronic Structure // *Opt. Mater. X.* 2019. V. 1. P. 100018. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100018>
9. Nandiyanto A.B.D., Kito Yu., Hirano T., Ragadhita R., Ph. H.Le, Ogi T. Spherical Submicron YAG:Ce Particles with Controllable Particle outer Diameters and Crystallite Sizes and their Photoluminescence Properties // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 48. P. 30305–30314. <https://doi.org/10.1039/d1ra04800g>
10. Zhang Q., Xiong Y., Shi Q., Shi Y., Niu M., Liu W., Wu T., Wang L., Zhou Zh., Liu Q., Fang J., He H., Ni J., Wang Ch., Yu J., Wang H., Shichalin O., Belov A.A., Paryunov E.K., Ivanets A.I., Zou J. Effect of $\text{Ce}^{3+}2\text{O}_2 + \text{Persistent Phosphors}$ for Alternating Current Driven Light-Emitting Diodes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1442–1450. <https://doi.org/10.1134/S0036023622090212>
11. Казанкин О.Н., Ижевский М.Б., Александрова Р.А., Кудряшов Г.Н., Барковская И.Н. Способ получения люминофора: Патент 219726. РФ. Заявка: 1009139/23-26, 1965.05.27. Оpubл.: 1968.06.14. 2 с.
12. Воробьев В.А., Власьянц Г.Р., Каргин Н.И., Синельников Б.М. Материал для преобразования света и композиция для его получения: Патент 2319728 С1. РФ. Заявка: 2006120641/04, 2006.06.13. Оpubл.: 2008.03.20. 16 с.

13. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2014. 204 с.
14. *Carrodegua R.G., De Aza S.* α -Tricalcium Phosphate: Synthesis, Properties and Biomedical Applications // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. P. 3536. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>
15. *Bohner M., Santoni B.L.G., Döbelin N.* β -Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties // *Acta Biomater.* 2020. V. 113. P. 23–41. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>
16. *Ларионов Д.С., Битанова В.А., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Путляев В.И.* Золь–гель-синтез порошков $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ для формирования биокерамики методом 3D-печати // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 317–326. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030095>
17. *Фадеева И.В., Рыжов А.П., Титов Д.Д., Филипов Я.Ю., Тюткова Ю.Б., Давыдова Г.А., Баринов С.М.* Керамика из барийзамещенных трикальцийфосфатов // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 333–340. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030034>
18. *Grigg A.T., Mee M., Mallinson P.M., Fong S.K., Gan Z., Dupree R., Holland D.* Cation Substitution in β -Tricalcium Phosphate Investigated Using Multi-Nuclear, Solid-State NMR // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 212. P. 227–236. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2013.10.026>
19. *Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E.* Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing Impurity in β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. The Crystal Structure of Pure β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 10. № 2. P. 232–248. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90030-9)
20. *Famery R., Richard N., Boch Ph.* Preparation of α - and β -Tricalcium Phosphate Ceramics, with and without Magnesium Addition // *Ceram. Int.* 1994. V. 20. № 5. P. 327. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(94\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90050-7)
21. *Lazoryak B.I., Zhukovskaya E.S., Baryshnikova O.V., Belik A.A., Leonidova O.N., Deyneko D.V., Savon A.E., Dorbakov N.G., Morozova V.A.* Luminescence, Structure and Antiferroelectric-type Phase Transition in $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 104. P. 20–26. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2018.03.052>
22. *Deyneko D.V., Morozov V.A., Zhukovskaya E.S., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Belik A.A., Lazoryak B.I.* The Influence of Second Coordination-sphere Interactions on the Luminescent Properties of β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related Compounds // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 815. P. 152353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152352>
23. *Benhamou R.A., Bessière A., Wallez G., Viana B., Elaattmani M., Daoud M., Zegzouti A.* New Insight in the Structure-luminescence Relationships of $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 2319–2325. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2009.06.018>
24. *Sinusaitė L., Kareiva A., Zarkov A.* Thermally Induced Crystallization and Phase Evolution of Amorphous Calcium Phosphate Substituted with Divalent Cations Having Different Sizes // *ACS Cryst. Growth Des.* 2021. V. 21. P. 1242–1248. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.0C01534>
25. *Enderle R., Götz-Neunhoffer F., Göbbels M., Müller F.A., Greil P.* Influence of Magnesium Doping on the Phase Transformation Temperature of β -TCP Ceramics Examined by Rietveld Refinement // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 17. P. 3379–3384. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.017>
26. *Qiu Ch., Lu T., He F., Feng S., Fang X., Zuo F., Jiang Q., Deng X., Ye J.* Influences of Gallium Substitution on the Phase Stability, Mechanical Strength and Cellular Response of β -Tricalcium Phosphate Bioceramics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. P. 16364–16371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.195>
27. *Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R.* MAUD: a Friendly Java Program for Material Analysis Using Diffraction. IUCr: Newsletter of the CPD. 1999. V. 21. P. 14–15.
28. *Sofronia A.M., Baies R., Anghel E.M., Marinescu C.A., Tanasescu S.* Thermal and Structural Characterization of Synthetic and Natural Nanocrystalline Hydroxyapatite // *Mater. Sci Eng., C.* 2014. V. 43. P. 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.023>
29. *Mathew M., Shozo T.* Structures of Biological Minerals in Dental Research // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2001. V. 106. № 6. P. 1035–1044. <https://doi.org/10.6028/jres.106.054>
30. *Matković I., Maltar-Strmečki N., Babić-Ivančić V., Dutoor Sikirić M., Noethig-Laslo V.* Characterisation of β -Tricalcium Phosphate-Based Bone Substitute Materials by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *Radiat. Phys. Chem.* 2012. V. 81. № 10. P. 1621. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.04.012>
31. *Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P.* Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio I. Synthesis, Characterisation and Thermal Stability of Powders // *Biomaterials.* 2002. V. 23. № 4. P. 1065. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00218-6)
32. *Combes C., Rey C.* Amorphous Calcium Phosphates: Synthesis, Properties and Uses in Biomaterials // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. № 9. P. 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
33. *Marques C.F., Olhero S., Abrantes J.C.C., Marote A., Ferreira S., Vieira S.I., Ferreira J.M.F.* Biocompatibility and Antimicrobial Activity of Biphasic Calcium Phosphate Powders Doped with Metal Ions for Regenerative Medicine // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 17. P. 15719–15728. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.133>
34. *Glazov I.E., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Kulak A.I.* Calcium Phosphate Apatites: Wet Formation, Thermal Transformations, Terminology, and Identification // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 173–182. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020048>
35. *Mortier A., Lemaître J., Rouxhet P.G.* Temperature-Programmed Characterization of Synthetic Calcium-deficient Phosphate Apatites // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 143. P. 265.
36. *Jillavenkatesa A., Condrate R.A.* The Infrared and Raman Spectra of β - and α -Tricalcium Phosphate

- (Ca₃(PO₄)₂) // Spectrosc. Lett. 1998. P. 1619–1634.
<https://doi.org/10.1080/00387019808007439>
37. *Torres P.M.C., Abrantes J.C.C., Kaushal A., Pina S., Döbelin N., Bohner M.J., Ferreira M.F.* Influence of Mg-Doping, Calcium Pyrophosphate Impurities and Cooling Rate on the Allotropic $\alpha \leftrightarrow \beta$ -Tricalcium Phosphate Phase Transformations // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 3. P. 817–827.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.037>
38. *Welch J., Gutt W.* High-Temperature Studies of the System Calcium Oxide-Phosphorus Pentoxide // J. Chem. Soc. 1961. P. 4442–4444.
<https://doi.org/10.1039/JR9610004442>
39. *Jowsey J., Rowland R.E., Marshall J.H.* The Deposition of the Rare Earths in Bone // Radiat. Res. 1958. V. 8. № 6. P. 490–501.
<https://doi.org/10.2307/3570441>
40. *Знаменский Н.В., Малюкин Ю.В.* Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах. М.: Физматлит, 2008. 191 с.
41. *Ding Y. et al.* Efficient Manganese luminescence Induced by Ce³⁺-Mn²⁺ Energy Transfer in Rare Earth Fluoride and Phosphate Nanocrystals // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. № 1. P. 119.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-119>

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

ЛАЗЕРНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ОБЪЕМЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СИТАЛЛА

© 2023 г. А. С. Наумов¹, С. В. Лотарев¹, А. С. Липатьев¹, Г. Ю. Шахгильдян¹, С. С. Федотов¹, Е. В. Лопатина¹, И. А. Каратеев², В. Н. Сигаев¹, *

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

*e-mail: sigaev.v.n@mustr.ru

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 24.12.2022 г.

Принята к публикации 25.12.2022 г.

Представлены результаты фемтосекундной лазерной микрообработки в атермическом и тепловом режимах прозрачного ситалла на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ со значением температурного коэффициента линейного расширения, близким к нулю. Результаты электронной микроскопии и дифракции электронов подтверждают полную аморфизацию наноразмерных кристаллов β -эвкриптитоподобных твердых растворов под действием лазерных импульсов. Методом количественной фазовой микроскопии проведена оценка изменения показателя преломления в отдельных записанных лазерным пучком треках. При частоте следования 10 кГц в атермическом режиме полная аморфизация ситалла приводит к снижению показателя преломления ($\Delta n = -0.0035$) в области лазерной обработки, что открывает возможности использования прямой лазерной записи канальных волноводов в термостабильной ситалловой матрице.

Ключевые слова: литиевоалюмосиликатный ситалл, температурный коэффициент линейного расширения, фемтосекундный лазер, лазерная аморфизация

DOI: 10.31857/S0002337X23040085, **EDN:** VUCCNI

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные ситаллы привлекают внимание исследователей благодаря возможности выделения в объеме ситаллообразующих стекол множества кристаллических фаз с различными функциональными свойствами. Среди ситаллообразующих систем система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ занимает особое место ввиду возможности получения прозрачного материала со значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близким к нулю [1, 2]. Достижение столь низких значений ТКЛР связано с выделением в объеме литиевоалюмосиликатной (ЛАС) матрицы β -эвкриптитоподобных твердых растворов, имеющих отрицательные значения ТКЛР. Методика синтеза ситаллов данной системы совершенствовалась более полувека, что позволило наладить серийный выпуск крупногабаритных изделий с допуском отклонения ТКЛР в диапазоне $\pm 7 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ [3, 4]. ЛАС-ситаллы в основном применяются в качестве основы зеркал астрономических телескопов и деталей кольцевых лазерных гироскопов, обеспечивая постоянство их размеров в широком диапазоне температур, необходимое для стабили-

зации рабочих характеристик, и устойчивость к внешним воздействиям [5].

Наряду с этим, все большее внимание привлекают исследования в области микро- и наномодифицирования структуры прозрачных диэлектриков, и одним из наиболее активно развивающихся методов в этой области является лазерная микрообработка, позволяющая прецизионно менять свойства микрообъемов материала. Наибольший интерес представляют локальные изменения структуры, возникающие в материале под действием фемтосекундных (ФС) лазерных импульсов, поскольку за счет нелинейного механизма поглощения ультракоротких импульсов, характеризующихся исключительно высокой пиковой мощностью, появляется уникальная возможность селективного модифицирования материала внутри фокального пятна с разрешением вплоть до субмикронного. Вызванное воздействием ФС-лазерного пучка локальное изменение химического состава, оптических характеристик, химической стойкости и пр. позволяет формировать в объеме диэлектриков различные компоненты для интегральных устройств фотоники и микрофлюидики [6].

Исследованию микромодифицирования различных стекол и кристаллов пучком ФС-лазеров посвящено множество публикаций, однако исследование воздействия ультракоротких лазерных импульсов на структуру прозрачных ситаллов пока единичны [7–9], хотя *a priori* можно предположить, что ситаллы, в т. ч. ситалл с околонулевым значением ТКЛР, являются перспективной средой для формирования интегральных волноводов [10].

А.С. Липатев и др. [8] недавно предложили способ создания в объеме ЛАС-ситалла одноименных канальных волноводов путем записи цилиндрической оболочки из серии параллельных треков с пониженным показателем преломления, расположенных вплотную друг к другу. По косвенным данным конфокальной КР-спектроскопии в работе [8] был сделан вывод о том, что локальное изменение показателя преломления в объеме ЛАС-ситалла обусловлено тем, что пространственно-селективный нагрев сфокусированным ФС-лазерным пучком вызывает частичную или полную аморфизацию кристаллических микроструктур [11].

Волноводные структуры в объеме стеклокристаллических матриц с повышенными механическими и термостабильными свойствами представляют большой интерес для разработки компонентов интегральных оптических схем и миниатюризации оптоэлектронных устройств аэрокосмического базирования, испытывающих сильные механические нагрузки и перепады температур. При этом детальных исследований изменения химического и фазового состава в модифицированных ФС-импульсами областях ситаллов практически нет, хотя понимание протекающих при лазерном воздействии процессов безусловно важно для целенаправленной разработки канальных волноводов и других интегральных оптических компонентов в различных ситаллах.

В настоящей работе впервые представлены данные о фазовых и структурных изменениях, возникающих в ультратермостойком ЛАС-ситалле под действием ФС-лазерных импульсов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований лазерной аморфизации ситалла нами синтезировано ситаллообразующее многокомпонентное стекло на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками оксидов P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , MgO , BaO , CaO , As_2O_3 , Sb_2O_3 . Сырьевые компоненты шихты квалификаций “ос. ч.” и “х. ч.” тщательно перемешивали в расчете на химический состав (мол. %): 61.1 SiO_2 , 15.9 Al_2O_3 , 11.1 Li_2O , 4.9 P_2O_5 , 2.1 TiO_2 , 0.9 ZrO_2 , 0.4 ZnO , 2.0 MgO , 0.8 BaO , 0.4 CaO , 0.2 As_2O_3 , 0.2 Sb_2O_3 . Данный состав стекла воспроизведен из работ [10, 12], в которых была показана возможность

получения из него ситалла с ультранизким значением ТКЛР.

Стекло варили в корундовом тигле объемом 600 мл при температуре 1600°C с выработкой расплава в блок на разогретую стальную пластину в форму. После отжига ситаллизацию образцов проводили в муфельной печи по двухстадийному режиму термообработки, что позволяло разделить этапы зарождения и роста кристаллов и прецизионно регулировать их размер и количество, а следовательно, и конечные свойства материала. Как и в работе [12], прозрачные образцы ЛАС-ситалла, полученные термообработкой стекла в печи, содержали нанокристаллы β -эвкрипититоподобных твердых растворов и имели ТКЛР $\alpha_{-60\dots+200^\circ\text{C}} = -1.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [12].

Эксперименты по лазерному микромодифицированию ситаллов проводили на установке прямой лазерной записи FemtoLab (Workshop of Photonics) на основе ФС-лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd), излучающего импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм. Лазерное микромодифицирование образцов ситаллов выполнялось пучком с частотой следования импульсов 10 или 500 кГц, что обеспечивало атермический или тепловой характер лазерного воздействия соответственно [13]. Прецизионное позиционирование и перемещение образцов относительно лазерного пучка проводилось с помощью трехкоординатного моторизованного столика AVL1000-Aerotech с линейными позиционерами на воздушной подушке.

Для определения наиболее выгодного режима лазерной обработки, обеспечивающего формирование однородных модификаций в объеме ситаллов, были записаны серии параллельных треков путем перемещения образца перпендикулярно направлению распространения сфокусированного лазерного луча со скоростью 200–1000 мкм/с. Энергия импульсов варьировалась в диапазоне от 40 до 500 нДж. Управление движением образца относительно лазерного пучка и его синхронизация с лазерной генерацией были реализованы при помощи программного обеспечения SCA Professor. Лазерный пучок фокусировался объективом Olympus LCPLN IR 50× (N.A. = 0.65) на глубину 100 мкм.

Светлопольная оптическая микроскопия торцов треков выполнялась с помощью микроскопа Olympus BX51. Количественная фазовая микроскопия (КФМ) проводилась на длине волны 1045 нм с целью оценки изменения показателя преломления в отдельных записанных лазером треках. Для этого был использован моторизованный оптический микроскоп Olympus BX61, оснащенный монохромной 14-битной ПЗС-камерой Retiga 3000 и объективом Olympus UPlanFL 10X (числовая апертура 0.3).

Для изучения локальных структурных преобразований, происходящих под действием ФС-лазерных импульсов, применялся конфокальный

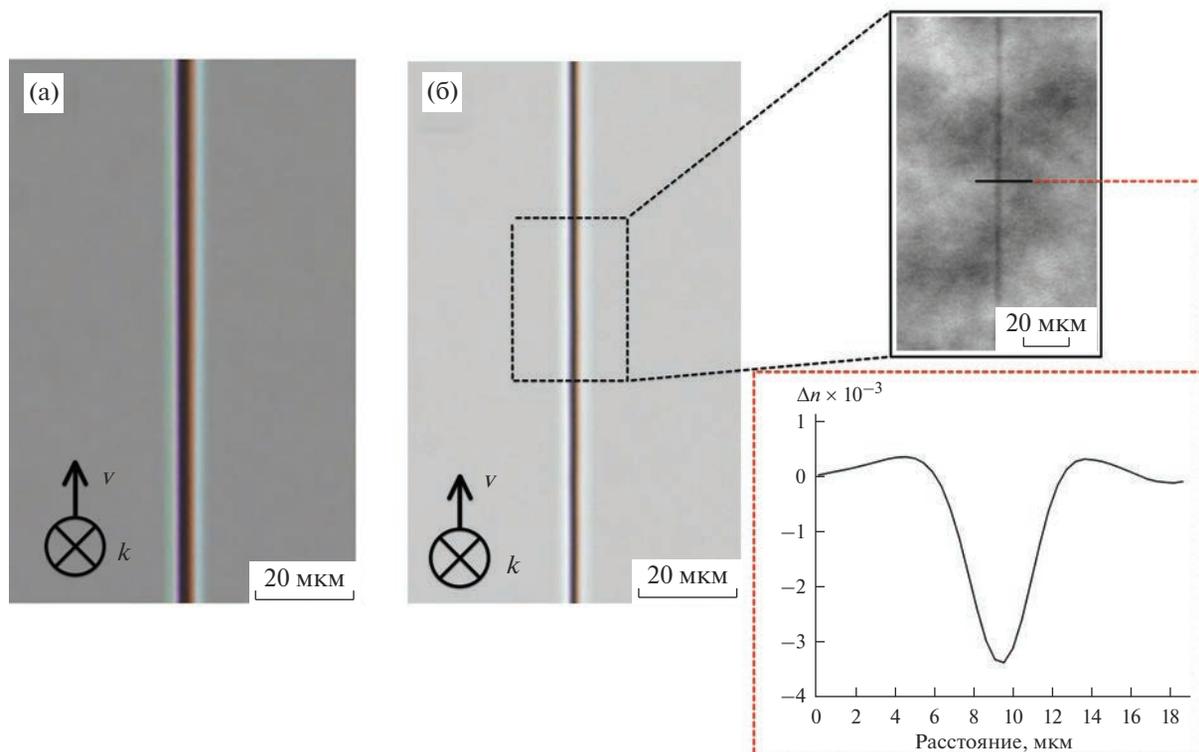


Рис. 1. Оптическая микрофотография трека, записанного в тепловом режиме (а) при частоте следования 500 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с, и оптическая микрофотография трека, карта фазового сдвига и усредненный профиль показателя преломления поперечного сечения трека, записанного в атермическом режиме (б) при частоте следования импульсов 10 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с (здесь и далее указаны направления волнового вектора лазерного пучка k и перемещения лазерного пучка относительно образца v).

КР-спектрометр Nanofinder в составе зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra (NT-MDT). Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось посредством аргон-ионного лазера с длиной волны 488 нм. Лазерный луч фокусировался объективом микроскопа Mitutoyo MPlan 100X в пятно диаметром ~ 0.8 мкм.

Для исследования структуры треков методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью сфокусированного ионного пучка из поперечного сечения трека были подготовлены тонкие ламели на растровом электронно/ионном микроскопе Versa 3D (Thermo Fisher Scientific, США). Непосредственное наблюдение и исследование структуры модифицированных областей ситаллов в наномасштабе выполнялось на ПЭМ Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США). Исследования проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оснащен высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High-Angle Annular Dark-Field detector) (Fischione, США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа SuperX (Bruker, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В образце ЛАС-ситалла равномерно перемещающимся лазерным пучком были записаны серии протяженных модификаций (треков) при варьируемых параметрах воздействия. В зависимости от различных сочетаний энергии импульсов и скорости сканирования лазерным пучком ширина треков в объеме ситалла изменялась от 1 до 3 мкм и от 2 до 7 мкм для атермического и теплового режимов соответственно. Результаты для наиболее удачного сочетания параметров записи приведены на оптических микрофотографиях (рис. 1).

Для оценки локального изменения показателя преломления проводилась регистрация стека оптических снимков трека в проходящем свете с шагом по глубине 1 мкм. Далее с помощью программной обработки строилось фазовое изображение, на основе которого, зная глубину записанного трека, можно рассчитать разность Δn между показателем преломления немодифицированной области ситалла и области, подвергшейся лазерной обработке. Различие показателей преломления в разных областях материала является обязательным условием для реализации в нем эффекта полного

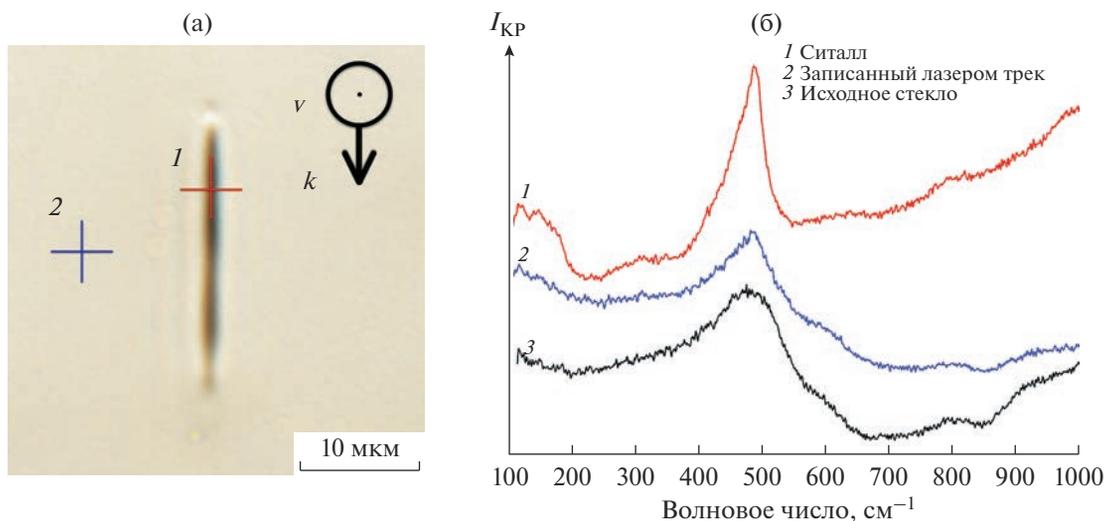


Рис. 2. Оптическая микрофотография торца трека, записанного в объеме ЛАС-ситалла при частоте следования импульсов 10 кГц, энергии импульсов 300 нДж, скорости сканирования 200 мкм/с (а), и спектры КР (б) немодифицированной области (1), записанного лазером трека (2), исходного стекла (3).

внутреннего отражения, на котором основаны методы создания оптических волокон и волноводных систем [14, 15]. Лазерная запись треков в ЛАС-ситалле в тепловом режиме воздействия пучком с частотой следования импульсов 500 кГц вызывает локальное изменение показателя преломления переменного знака на разной глубине и формирует сложный профиль Δn в записанных лазером треках, что коррелирует с результатами работы [13]. Однако под действием пучка ФС-лазера при частоте следования импульсов 10 кГц показатель преломления стабильно уменьшается и при энергии 300 нДж его локальное изменение достигает уровня $\Delta n = -0.0035$ (рис. 1). Наблюдаемый эффект может быть обусловлен частичным или полным расплавлением кристаллической фазы под действием лазерных импульсов. Подобные результаты были описаны в нашей предыдущей работе [8], где частичная аморфизация была косвенно подтверждена увеличением полуширины пиков на спектрах КР, обусловленных присутствием кристаллических фаз, но непосредственное наблюдение и детальный анализ локальной аморфизации ЛАС-ситаллов в записанных лазером треках ранее не проводились.

На рис. 2 приведена оптическая микрофотография торца трека, записанного при частоте следования 10 кГц. При изменении энергии лазерных импульсов от 100 до 500 нДж высота поперечного сечения треков изменяется в диапазоне 10–20 мкм. Также на рис. 2 приведены спектры КР немодифицированного ситалла, записанного лазерным пучком трека и исходного (неситализированного) стекла.

Спектры КР треков, записанных в ЛАС-ситалле (рис. 2), демонстрируют промежуточную картину между спектрами ситалла и исходного неаморфизованного ЛАС-стекла. Низкочастотные пики в области 100–180 cm^{-1} и пик при $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие титансодержащим фазам и твердому раствору β -эвкриптита [15] соответственно, становятся слабее и уширяются, таким образом становясь ближе по форме к соответствующим участкам спектра КР исходного ЛАС-стекла. Ранее [8] предполагалось, что в фокальной области лазерного пучка достигается повышение температуры примерно до 2800 К за один импульс с энергией 100 нДж, т.е. температура в области лазерной обработки достаточно высока для аморфизации нанокристаллов.

Исследования методами ПЭМ подтверждают аморфизацию кристаллической фазы в исследуемом ситалле как в тепловом (рис. 3), так и в атермическом (рис. 4) режимах.

На снимке хорошо видна фазоворазделенная структура ситалла вне области лазерной записи, включающая темные области размером порядка 10 нм, соответствующие нанокристаллам, тогда как структура трека оказывается однородна. Непосредственно наблюдаемое исчезновение нанокристаллов в треках хорошо коррелирует с дифракционными картинками, записанными в области воздействия лазерного пучка и за пределами этой области: в областях внутри трека брэгговские рефлексы отсутствуют, тогда как на дифракционной картине области за пределами зоны действия лазерного пучка наблюдаются точечные рефлексы от отдельных нанокристаллов, которые формируют кольца, что говорит о произвольной ориентации

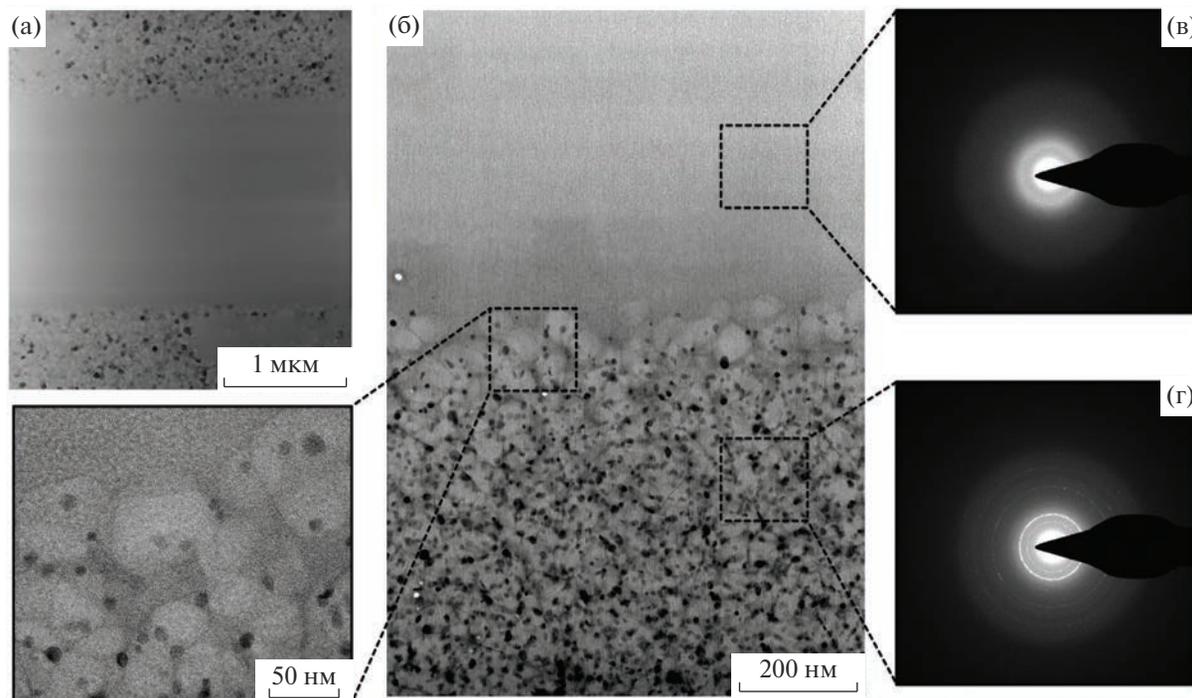


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения области ситалла с треком (а) и границы трека (б), записанного в ЛАС-ситалле в тепловом режиме лазерным пучком с частотой следования импульсов 500 кГц, энергией импульсов 300 нДж при скорости сканирования 200 мкм/с, и картины дифракции электронов от выделенных областей (в, г).

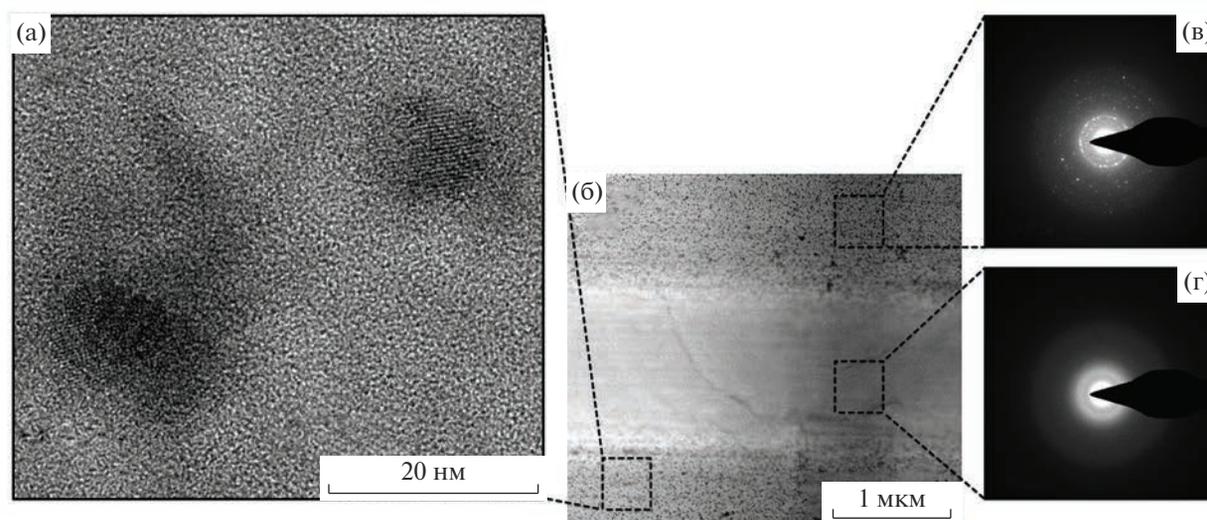


Рис. 4. Светлопольные изображения участка ситалла вне зоны лазерного модифицирования (а) и области ситалла в пределах трека (б), записанного в атермическом режиме ФС-лазерным пучком с частотой следования импульсов 10 кГц, энергией импульсов 300 нДж при скорости сканирования 200 мкм/с, полученные в режиме ПРЭМ, с дифракционными картинами от выделенных областей (в, г).

кристаллитов, и гало вокруг центрального рефлекса от аморфной матрицы. Аналогичные результаты были получены и для трека, записанного в атермическом режиме при частоте следования лазерных импульсов 10 кГц. Результатом также бы-

ла полная аморфизация кристаллической фазы в объеме ситалла (рис. 4). Таким образом, даже в условиях, не вызывающих эффекта накопления тепла от многих импульсов [16], тепловое воздействие отдельных импульсов оказывается доста-

точным для того, чтобы расплавить нанокристаллы, устранить многофазную структуру и восстановить однородную структуру стекла.

На изображениях ПЭМ в области за пределами трека хорошо заметна типичная многофазная ситалловая структура, причем концентрация темных нанокристаллов вблизи границ треков уменьшается, что свидетельствует о начале процессов растворения нанокристаллов в зоне резкого температурного градиента, который формируется вокруг фокальной области [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность прямой лазерной аморфизации наноразмерных кристаллов β -эвкриптитоподобных твердых растворов в ситалле с коэффициентом термического расширения, близким к нулю, и впервые показана принципиальная возможность формирования канальных волноводов в объеме термостабильной ситалловой матрицы.

По данным ПЭМ высокого разрешения и анализа дифракции электронов установлено, что полная аморфизация ситалла может быть достигнута как в тепловом, так и в атермическом режиме воздействия ФС-лазерных импульсов. В атермическом режиме при частоте следования импульсов 10 кГц полная аморфизация ситалла в области лазерной обработки приводит к заметному снижению показателя преломления ($\Delta n = -0.0035$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Low Thermal Expansion Glass Ceramics / Eds. Bach H., Krause D. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. P. 121–235.
https://doi.org/10.1007/3-540-28245-9_3
2. Hartmann P., Jedamzik R., Carré A., Krieg J., Westerhoff T. Glass ceramic ZERODUR®: Even Closer to Zero Thermal Expansion: a Review. Part 1 // JATIS. 2021. V. 7. № 2. P. 020901.
<https://doi.org/10.1117/1.JATIS.7.2.020901>
3. Mitra I. ZERODUR: a Glass-Ceramic Material Enabling Optical Technologies // Opt. Mater. Express. 2022. V. 12. № 9. P. 3563–3576.
<https://doi.org/10.1364/OME.460265>
4. Venkateswaran C., Sreemoolanadhan H., Vaish R. Lithium Aluminosilicate (LAS) Glass-Ceramics: a Review of Recent Progress // Int. Mater. Rev. 2022. V. 67. № 6. P. 620–657.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1994108>
5. Passaro V.M., Cuccovillo A., Vaiani L., De Carlo M., Campanella C.E. Gyroscope Technology and Applications: A Review in the Industrial Perspective // Sensors. 2017. V. 17 № 1. P. 2284.
<https://doi.org/10.3390/s17102284>
6. Tan D., Zhang B., Qiu J. Ultrafast Laser Direct Writing in Glass: Thermal Accumulation Engineering and Applications // Laser Photonics Rev. 2021. V. 15. № 9. P. 2000455.
<https://doi.org/10.1002/lpor.202000455>
7. Bhardwaj V.R., Simova E., Corkum P.B., Rayner D.M. Femtosecond Laser-Induced Refractive Index Modification in Multicomponent Glasses // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 8. P. 083102.
<https://doi.org/10.1063/1.1876578>
8. Lipatiev A., Fedotov S., Lotarev S., Naumov A., Lipateva T., Savinkov V., Shakhgildyan G., Sigaev V. Direct Laser Writing of Depressed-Cladding Waveguides in Extremely Low Expansion Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics // Opt. Laser Technol. 2021. V. 138. P. 106846.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106846>
9. Guan J. Femtosecond-Laser-Written Integrated Photonics in Bulk Glass-Ceramics Zerodur // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 7. P. 10189–10192.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.099>
10. Наумов А.С., Лотарев С.В., Лунатьев А.С., Федотов С.С., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Способ лазерной записи интегральных волноводов: Пат. РФ № 2781465 С1. 2022.
11. Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. Ultrafast-Laser Vitrification of Laser-Written Crystalline Tracks in Oxide Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 516. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.027>
12. Сигаев В.Н., Савинков В.И., Шахгильдян Г.Ю., Наумов А.С., Лотарев С.В., Клименко Н.Н., Голубев Н.В., Пресняков М.Ю. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиево-алюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений // Стекло и керамика. 2019. № 12. С. 11–16.
13. Сигаев В.Н., Лунатьев А.С., Федотов С.С., Лотарев С.В., Шахгильдян Г.Ю., Наумов А.С., Савинков В.И. Фемтосекундное лазерное модифицирование прозрачного литиево-алюмосиликатного ситалла и исходного стекла, содержащего сурьму // Стекло и керамика. 2019. № 10. С. 9–13.
14. Choudhury D., Macdonald J.R., Kar A.K. Ultrafast Laser Inscription: Perspectives on Future Integrated Applications // Laser Photonics Rev. 2014. V. 8. № 6. P. 827–846.
<https://doi.org/10.1002/lpor.201300195>
15. Alekseeva I., Dymshits O., Ermakov V., Zhilin A., Petrov V., Tsenter M. Raman Spectroscopy Quantifying the Composition of Stuffed β -Quartz Derivative Phases in Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 45–46. P. 4932–4939.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.016>
16. Eaton S.M., Zhang H., Herman P.R., Yoshino F., Shah L., Bovatsek J., Arai A.Y. Heat Accumulation Effects in Femtosecond Laser-Written Waveguides with Variable Repetition Rate // Opt. Express. 2018. V. 13. P. 4708–4716.
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.004708>

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ НА АНТИСТОКСОВУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КЕРАМИКИ $Y_2O_3S:Er$

© 2023 г. А. Н. Грузинцев*

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*
*e-mail: gran@iptm.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Изучены спектры свечения и времена затухания видимой фотолюминесценции керамики $Y_2O_3S:Er$ (1 ат. %) при различной длине волны ИК-оптической импульсной накачки. Показано, что видимая антистоксовая люминесценция материала, легированного эрбием, связана с изолированными ионами Er^{3+} или комплексами ионов эрбия. Определены характерные спектры свечения комплексов и изолированных центров эрбия. Разработан метод селективной временной регистрации люминесценции для разделения вкладов разных центров эрбия в антистоксовое свечение $Y_2O_3S:Er$.

Ключевые слова: антистоксовая люминесценция, ионы и комплексы эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X23040012, **EDN:** GLLXPT

ВВЕДЕНИЕ

Процессы преобразования нескольких фотонов в один фотон большей энергии приводят к антистоксовой фотолюминесценции (ФЛ) с участием многоуровневых редкоземельных ионов в материалах с малой безызлучательной рекомбинацией [1–3]. Ионы эрбия имеют множество излучательных переходов в ИК- и в видимой области спектра и наиболее часто используются в антистоксовых люминофорах [4]. Использование оксосульфида иттрия в качестве матрицы перспективно из-за высокой прозрачности, высокой химической стойкости, большой температуры плавления и малой энергии фононов этого материала [5, 6]. Наличие редкоземельного иттрия в кристаллической решетке соединения $Y_2O_3S:Er$ облегчает внедрение больших концентраций примеси эрбия без необходимости компенсации заряда.

Повышение эффективности антистоксовой люминесценции требует использования кристаллических матриц с малой энергией фононов, редкоземельных элементов (РЗЭ) с большими временами жизни метастабильных возбужденных состояний и сечением поглощения этими возбужденными состояниями в ИК-области спектра. Вместе с тем, вероятность люминесценции в видимой области с высоколежащих состояний должна быть большой. Имеются два механизма дальнейшего возбуждения метастабильных возбужденных состояний РЗЭ: за счет оптического поглощения второго ИК-фотона и за счет безызлучательной передачи

энергии от другого возбужденного иона РЗЭ (например, Er^{3+}) [7–9]. Во втором случае расстояние между двумя возбужденными ионами должно быть менее 2 нм, что требует высокой концентрации РЗЭ в кристалле и больших интенсивностей ИК-возбуждения. Для антистоксовой люминесценции при малых интенсивностях ИК-возбуждения и малых концентрациях примеси первый механизм является преобладающим, но он требует резонансного совпадения энергий первого и второго фононов с энергетическими расстояниями между уровнями РЗЭ [10, 11]. В данной работе мы предлагаем экспериментальный метод разделения спектров антистоксовой люминесценции, возникающей при поглощении второго фотона и при безызлучательном переносе энергии от второго возбужденного иона.

Цель настоящей работы – исследование влияния различных центров свечения эрбия (изолированных или комплексных) на спектры и кривые затухания антистоксовой ФЛ керамики $Y_2O_3S:Er$. Достижение результата потребовало использования оригинальной методики разделения антистоксовой люминесценции перестраиваемым по частоте импульсным ИК-лазером с временным разрешением при регистрации спектров. В результате обнаружен и разделен спектральный вклад в значительную интенсивность антистоксовой люминесценции как изолированных, так и комплексов ионов эрбия в $Y_2O_3S:Er$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали люминофоры состава $Y_{1.99}Er_{0.01}O_2S$, полученные методом твердофазного синтеза при взаимодействии оксидов иттрия, эрбия, а также серы. Для удобства измерений порошкообразный материал был получен в виде таблеток диаметром 20 мм методом холодного прессования с последующим отжигом в инертной (аргон) атмосфере при 1100°C в течение 1 ч [12]. Концентрацию примеси определяли по начальной смеси оксидов. Параметры кристаллической решетки и содержание различных фаз в конечном соединении контролировали методами рентгеновской дифракции. Спектры ФЛ регистрировались при возбуждении перестраиваемым импульсным титан-сапфировым лазером с длительностью импульса 6 нс. Люминесценция образца поступала в оптический волновод, расположенный под углом 45° к его поверхности на расстоянии 10 мм от нее, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6, фотоприемника ФЭУ-106 и цифрового осциллографа USB-1402, сопряженного с компьютером. При регистрации спектров возбуждения ФЛ использовалась лампа накаливания, длина волны на спектрометре МДР-6 фиксировалась на соответствующей полосе ФЛ, а длина волны возбуждения на втором монохроматоре МДР-12 варьировалась в диапазоне видимых или инфракрасных длин волн. Все измерения образцов осуществлялись при комнатной температуре (300 К) со спектральным разрешением не хуже 0.1 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [11] для соединения $Y_2O_3S:Er$ наблюдали широкие полосы поглощения в ИК-областях спектра от 900 до 1000 нм и от 1500 до 1600 нм. Можно предположить, что неоднородное уширение этих линий обусловлено взаимодействием ионов эрбия между собой и с дефектами кристаллической решетки. Использование селективного лазерного возбуждения перестраиваемым титан-сапфировым лазером антистоксовой люминесценции в зеленой (рис. 1) и красной (рис. 2) областях дает возможность варьировать вклад тех или иных центров свечения в спектры ФЛ. Характерным является присутствие нескольких линий свечения ионов эрбия при 530 и 550 нм, обусловленных переходами электронов соответственно с уровней $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ на основной уровень $^4I_{15/2}$ [13]. Тонкая структура спектров обусловлена спин-орбитальным взаимодействием и расщеплением кристаллическим полем. Отличием коротковолнового возбуждения с длиной волны лазера 920 нм от стандартного 980 нм является появление дополнительного пика ФЛ 544 нм (рис. 1). Для красной антистоксовой люминесценции при возбуждении

920 нм появляется дополнительный пик 648 нм в области электронных переходов $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (рис. 2).

На рис. 3 представлены кривые затухания антистоксовой зеленой и красной ФЛ, измеренные при импульсном инфракрасном возбуждении 920 и 980 нм. Методом наименьших квадратов было определено наличие двух экспонент в затухании интенсивностей свечения, которые могут быть выражены следующими формулами:

$$I(t) = a \exp(-t/550) + b \exp(-t/3600) \quad (1)$$

для зеленой полосы 556 нм (кривые 1 и 2),

$$I(t) = c \exp(-t/1450) + d \exp(-t/3600) \quad (2)$$

для красной полосы 671 нм (кривые 3 и 4). Здесь соотношения интенсивностей быстрой и медленной составляющих a/b и c/d зависят от длины волны возбуждения (рис. 3). Так, для кривой 1 $a/b = 0.96$, для кривой 2 $a/b = 1.39$, для кривой 3 $c/d = 1.1$ и для кривой 4 $c/d = 1.40$. Наличие двух экспонент на кривых затухания говорит об участии двух механизмов возбуждения антистоксовой люминесценции в соединении $Y_2O_3S:Er$. Первая, быстрая, экспонента возникает при оптическом последовательном поглощении двух ИК-фотонов с релаксацией возбуждения в $^4S_{3/2}$ -состояние для зеленой и $^4F_{9/2}$ -состояние для красной люминесценции ионов эрбия. Далее электроны из этих состояний рекомбинируют с временами жизни 550 и 1450 мкс соответственно в основное состояние $^4I_{15/2}$ [14]. Медленная экспонента возникает при безызлучательном сложении энергий двух возбужденных $^4I_{13/2}$ -состояний ионов эрбия, и время затухания последующего видимого свечения равно половине времени жизни этих состояний $\tau/2 = 3600$ мкс. Дело в том, что интенсивность этой части антистоксовой люминесценции пропорциональна квадрату заселенности $N^2(t)$ метастабильных состояний $^4I_{13/2}$:

$$I = \beta N^2(t) = \beta \exp(-2t/\tau). \quad (3)$$

Интересно отметить рост на начальном участке кривых затухания красной антистоксовой ФЛ 671 нм (рис. 3). Это обусловлено тем, что при оптическом и безызлучательном механизмах возбуждения вначале идет заброс электронов на высоколежащее $^4F_{7/2}$ -состояние эрбия с последующей рекомбинацией на более низкие возбужденные состояния [15, 16]. Именно эта довольно медленная рекомбинация на красные уровни $^4F_{9/2}$ с верхних уровней энергии дает первоначальный рост интенсивности красного свечения на кривых затухания 3 и 4 (рис. 3). На уровни зеленой люминесценции $^4S_{3/2}$ эта рекомбинация происходит существенно быстрее, поэтому мы ее не видим в эксперименте. Таким образом, выделение двух экспонент на кривой затухания антистоксовой ФЛ позволяет разделить вклад двухфотонного и безызлучательного механизмов ее возбуждения.

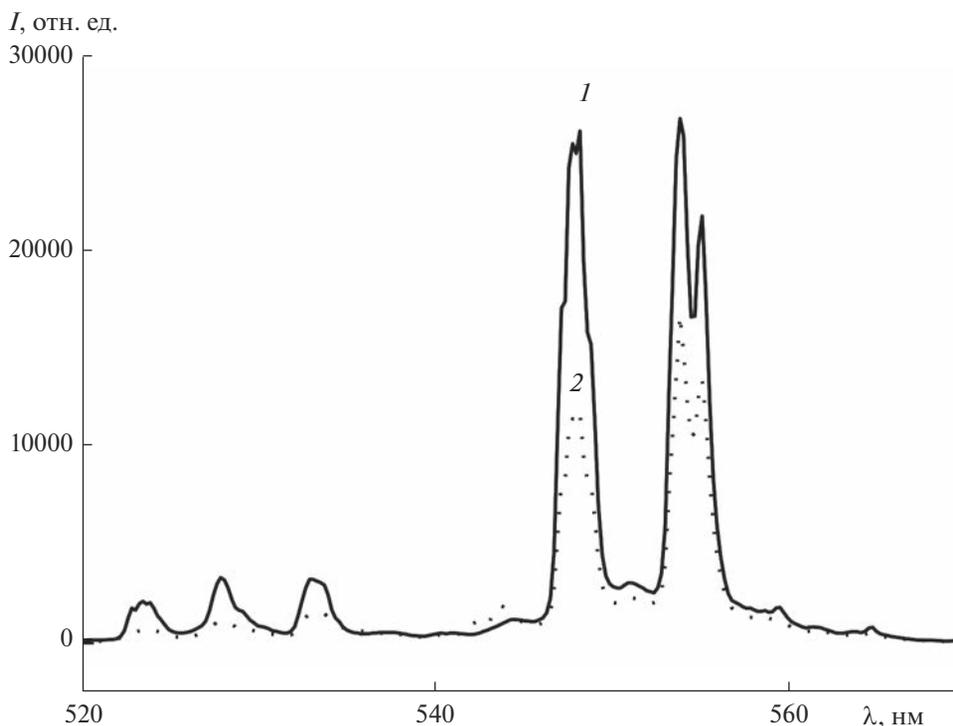


Рис. 1. Спектры зеленой антистоксовой ФЛ образцов $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) при возбуждении лазером с длиной волны 980 (1), 920 нм (2) ($T = 300$ К).

Приведенные выше данные для соотношений a/b и c/d свидетельствуют о том, что при возбуждении лазером с длиной волны 920 нм эти вклады приблизительно равны, а при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм двухфотонный оптический механизм возбуждения в 1.4 раза сильнее безызлучательного переноса энергии между двумя ионами эрбия. В общем случае ширина полосы ИК-возбуждения при оптическом механизме антистоксовой люминесценции всегда уже аналогичной полосы при безызлучательном механизме из-за возможного участия в последнем фононов кристалла. На кривых затухания ФЛ в быстрой части излучают как изолированные ионы эрбия, так и их комплексы. В медленной части излучают близко расположенные ионы или комплексы ионов эрбия, поскольку только в них может происходить безызлучательный переход (суммирование) энергии метастабильных состояний.

Для зеленой ФЛ, затухающей согласно выражению (1), мы регистрировали спектр при задержке 500 и 3500 мкс (рис. 4). Отличиями кривых 2 и 4 с медленной задержкой являются новый явно выраженный пик с длиной волны 543 нм и уменьшение вклада трех пиков в области 530 нм, связанных с переходами ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$. Для красной ФЛ, затухающей согласно выражению (2), мы регистрировали спектр при задержке 1500 и 3500 мкс (рис. 5). На кривой 4 с медленной задержкой и

возбуждением 980 нм появляется новый пик с длиной волны 648 нм, а для возбуждения 920 нм (рис. 5, кривая 2) спектр антистоксовой красной ФЛ сильно отличается по положению всех пиков тонкого расщепления.

Чтобы понять эти особенности, нужно заметить (см. выше), что при возбуждении 920 нм и медленном затухании мы регистрируем только свечение комплексов без изолированных ионов эрбия. Для понимания образования комплексов эрбия в соединении $Y_2O_2S:Er$ надо учитывать, что ионы Er^{3+} электронейтральны по отношению к ионам иттрия, на месте которых они расположены в кристаллической решетке. Поэтому между ионами эрбия отсутствует отталкивающее кулоновское взаимодействие и при малых расстояниях возникает притягивающее обменное взаимодействие. Последнее довольно короткодействующее и требует расположения эрбия в ближайших узлах кристаллической решетки. При таком близком положении излучающих центров происходят изменение взаимного расположения энергетических уровней электронов эрбия и трансформация спектров свечения (рис. 4 и 5) [17]. Но именно комплексы близкорасположенных ионов имеют большую вероятность безызлучательного переноса возбуждения в антистоксовой люминесценции и регистрируются при больших временах послесвечения и длине волны возбуждения 920 нм (кривые 2 на рис. 4 и 5). Видно

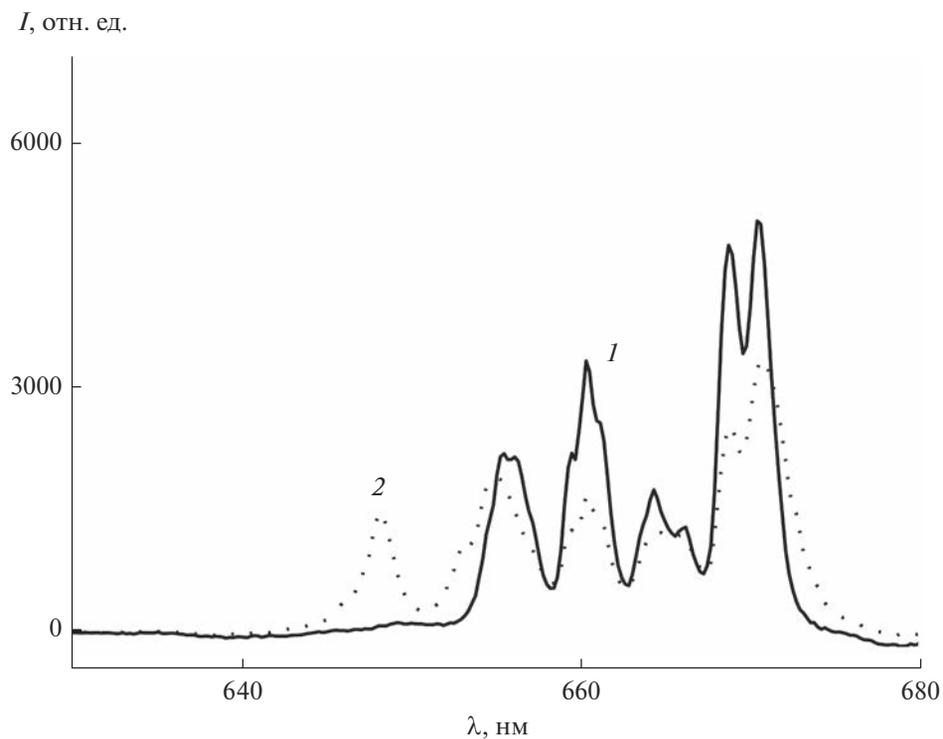


Рис. 2. Спектры красной антистоксовой ФЛ образцов $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) при возбуждении лазером с длиной волны 980 (1), 920 нм (2) ($T = 300$ К).

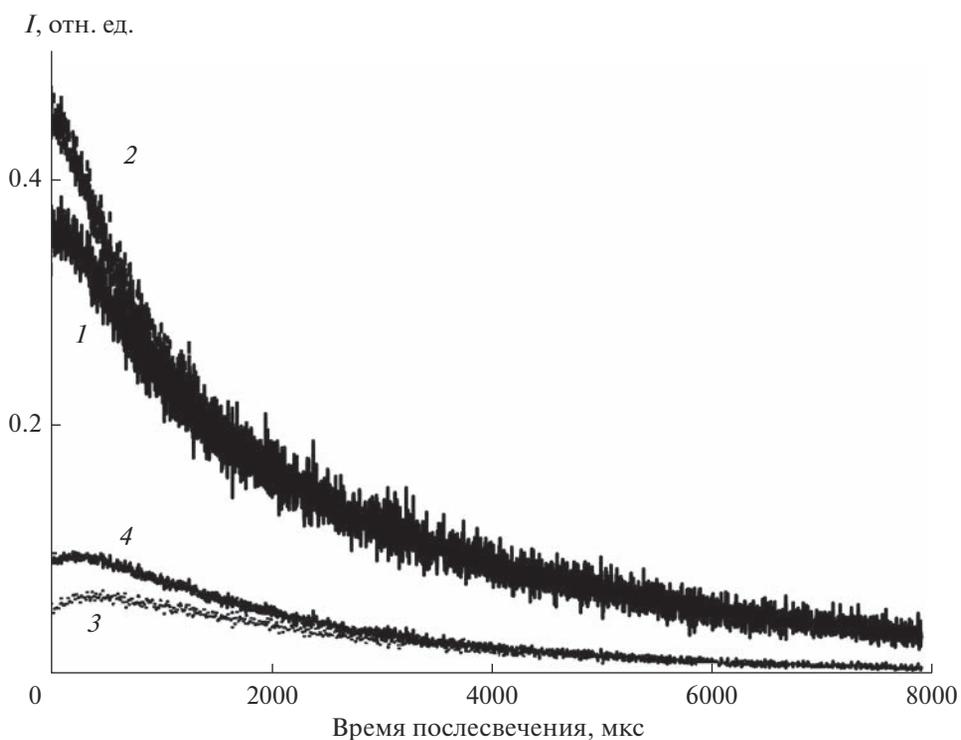


Рис. 3. Кривая затухания люминесценции 556 нм соединения $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) при возбуждении лазером 920 (1), 980 нм (2), а также люминесценции 671 нм при возбуждении лазером 920 (3), 980 нм (4) ($T = 300$ К).

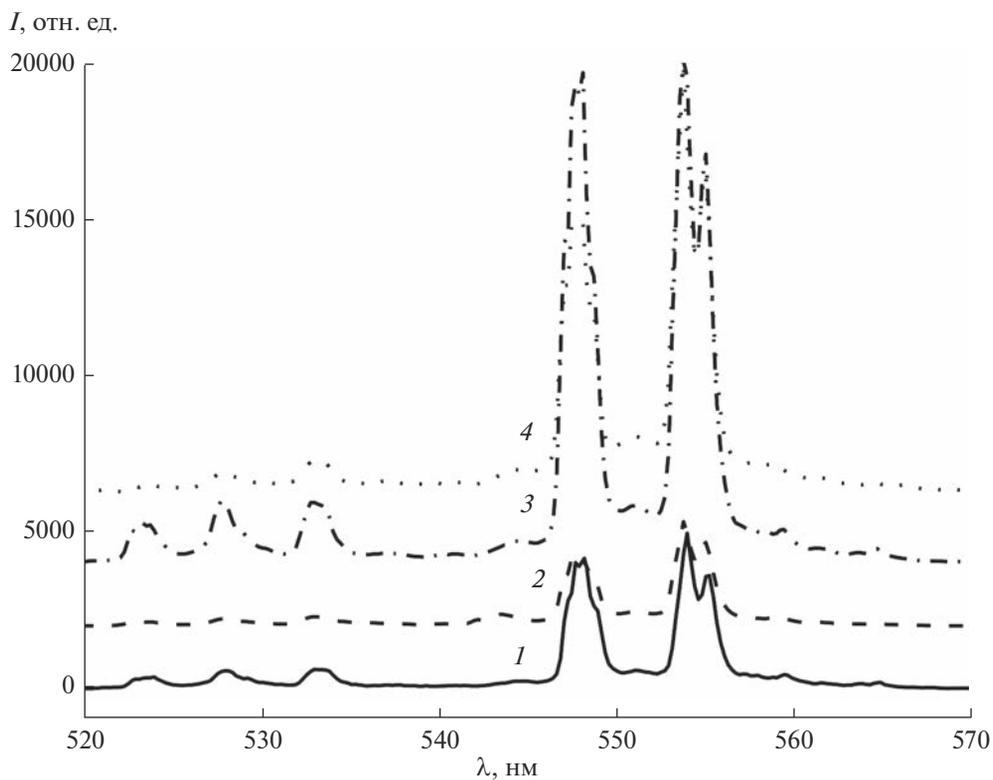


Рис. 4. Спектры зеленой антистоксовой ФЛ образцов $Y_2O_2S:Er$ при задержке 500 (1), 3500 мкс (2) для возбуждения лазером 920 нм и при задержке 500 (3), 3500 мкс (4) для возбуждения лазером 980 нм ($T = 300$ К).

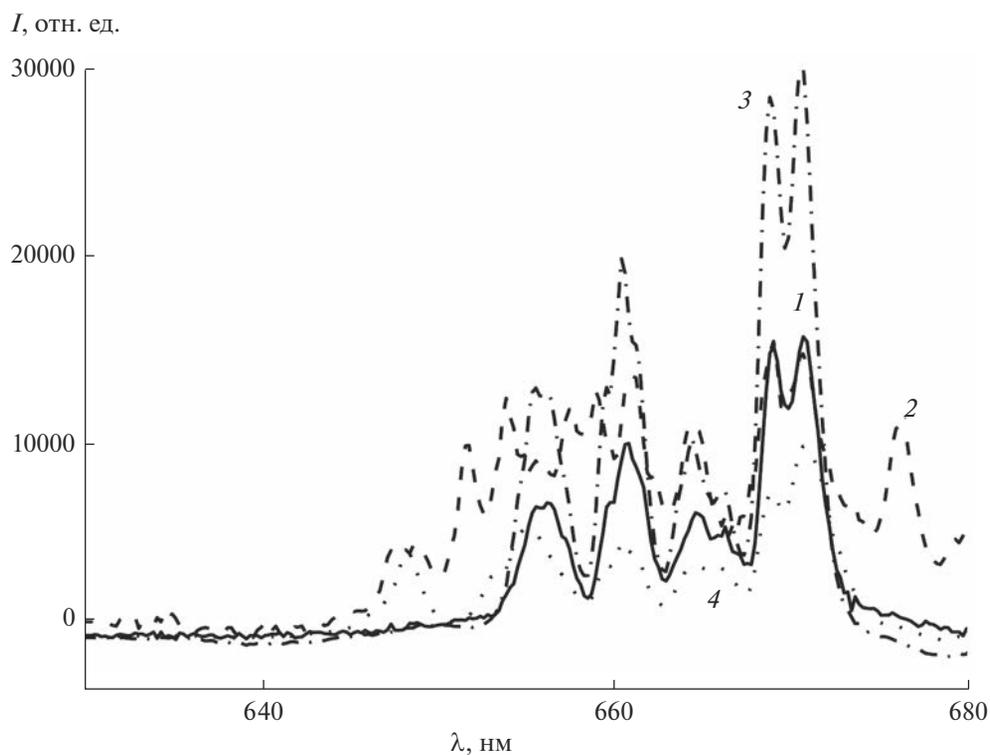


Рис. 5. Спектры красной антистоксовой ФЛ образцов $Y_2O_2S:Er$ при задержке 1500 (1), 3500 мкс (2) для возбуждения лазером 920 нм и при задержке 1500 (3), 3500 мкс (4) для возбуждения лазером 980 нм ($T = 300$ К).

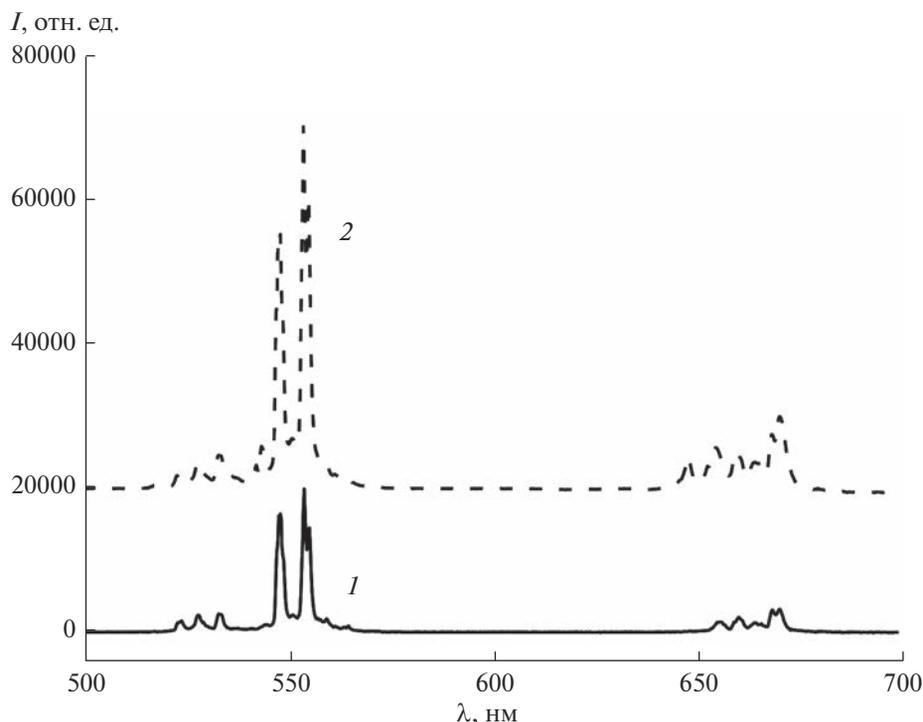


Рис. 6. Спектры видимой антистоксовой ФЛ образцов $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) с быстрым (1) и медленным (2) охлаждением после отжига в парах аргона при возбуждении лазером 980 нм ($T = 300$ К).

отличие спектров антистоксовой ФЛ комплексов и изолированных ионов, вклад которых в свечение велик при малых временах послесвечения и длине волны возбуждения 980 нм (кривые 3 на рис. 4 и 5).

Заметим, что все исследованные выше образцы $Y_2O_2S:Er$ довольно быстро (за 15 мин) охлаждались после отжига керамики в атмосфере аргона при температуре $1100^\circ C$. Один из образцов специально охлаждали медленно (в течение 6 ч) с постепенным равномерным понижением температуры. Инертная атмосфера использовалась для подавления изменения состава оксосульфида иттрия в процессе отжига, а медленное охлаждение увеличивало вероятность образования комплексов близкорасположенных ионов эрбия [18, 19], т. к. именно высокая температура вызывает термический распад этих комплексов и диффузию изолированных ионов Er^{3+} на среднестатистическое расстояние друг от друга.

На рис. 6 представлены спектры видимой антистоксовой ФЛ $Y_2O_2S:Er$ при быстром (кривая 1) и медленном (кривая 2) охлаждении после отжига для ИК-возбуждения 980 нм. В данном случае спектры регистрировались без временного разрешения, интегрально по всему контуру затухания. Метод регистрации позволял детектировать одновременно комплексы и изолированные ионы эрбия. Наблюдается большее число полос свечения для медленно

охлажденных образцов, что связано с образованием комплексов близкорасположенных ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза в атмосфере серы из оксидов РЗЭ получены порошкообразные люминофоры состава $Y_{1.99}Er_{0.01}O_2S$. Изучена структура, проведен анализ спектров антистоксовой ФЛ данного соединения при селективном импульсном лазерном возбуждении в различные моменты послесвечения.

Показано, что антистоксовая люминесценция оксосульфида иттрия, легированного эрбием, имеет большую интенсивность за счет двух механизмов возбуждения: последовательного поглощения двух одинаковых фотонов инфракрасной подсветки и безызлучательного переноса энергии от одного иона эрбия к другому. Определены разные времена затухания антистоксовой ФЛ для этих механизмов возбуждения видимого свечения люминофора $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %). При двухфотонном возбуждении люминесценция затухает быстрее, чем при безызлучательном переносе энергии (рис. 3).

Обнаружено появление антистоксовой зеленой и красной люминесценции при участии двух типов эрбийсодержащих центров свечения: изолированных ионов и комплексов из близкорасположенных ионов. Основной эффект в изменении

спектров ФЛ для разной энергии возбуждающих ИК-фотонов обусловлен изменением относительного вклада в люминесценцию этих различных центров от 1 до 1.5 (рис. 4 и 5).

Возможность формирования большого числа комплексов эрбия возникает из-за его изоэлектронной структуры с замещаемым иттрием в кристаллической решетке. Электрическая нейтральность примеси дает возможность эрбию локализоваться в ближайших узлах решетки и связываться в комплексы за счет обменного короткодействующего взаимодействия.

Показана возможность увеличения числа комплексных центров свечения при медленном охлаждении люминофора после высокотемпературного отжига. Естественным образом при этом меняются и спектры антистоксовой ФЛ материала (рис. 6). Увеличивается не только интенсивность, но и полуширина полос видимой люминесценции, что усиливает визуализацию ИК-света комплексами эрбия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00706-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yu Y., Wang P., How Z.* Influence of Yb Concentration on Upconversion Luminescence of Ho // *Opt. Commun.* 2011. V. 284. P. 1053–1056. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.10.042>
2. *Meijerink A., Martin-Rodriguez R.* Infrared to Near-Infrared and Visible Upconversion Mechanisms in LiYF₄: Yb, Ho // *J. Lumin.* 2014. V. 147. P. 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.008>
3. *Pavlov V.V., Kazakov B.N., Lovchev A.V.* Luminescence Kinetics of an Y_{0.8}Yb_{0.2}F₃:Tm Solid Solution Crystal // *JETP Lett.* 2014. V. 100. № 1. P. 11–15. <https://doi.org/10.7868/S0370274X14130037>
4. *Voroshilov I.V., Lebedev V.A., Ignatiev B.V., Gavrilenko A.N., Isaev V.A., Pisarenko V.F.* Optical Properties of CaGd₄Si₃O₁₃ (CGS) Crystals with Er³⁺ Used as 1.5 μm Laser Material // *J. Phys.: Condens Matter.* 2000. V. 12. № 18. P. L287–L292. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/18/101>
5. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартхоу К., Беналул П.* Инфракрасная люминесценция соединений Y₂O₃:Er³⁺ и Y₂O₃:Er³⁺ // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
6. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Никифорова Т.В., Бартхоу К., Беналул П.* Люминесцентные свойства соединения Y₂O₃:Er³⁺ // *Неорган. материалы.* 2002. Т. 38. № 10. С. 1199–1020.
7. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
8. *Voroshilov I.V., Lebedev V.A., Gavrilenko A.N., Ignatiev B.V., Isaev V.A., Shestakov A.V.* Study of Yb³⁺–Yb³⁺ and Yb³⁺–Ce³⁺ Energy Transfer in Yb,Ce:CaGd₄Si₃O₁₃ (Yb,Ce:CGS) Crystals // *J. Phys.: Condens Matter.* 2000. V. 12. № 12. P. L211–L215. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/12/101>
9. *Lebedev V.A., Voroshilov I.V., Ignatiev B.V., Gavrilenko A.N., Isaev V.A., Shestakov A.V.* Spectroscopy of Ytterbium in Gd₄CaO(SiO₄)₃ (CGS) // *J. Lumin.* 2000. V. 92. № 1–2. P. 139–144. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(00\)00234-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(00)00234-9)
10. *Lebedev V.A., Pisarenko V.F., Chuev Yu.M., Perfilin A.A., Avanesov A.G., Zhorin V.V., Okhrimchuk A.G., Shestakov A.V.* Study of Energy Transfer from Yb³⁺ to Er³⁺ in Rare-Earth Silicates and Borates // *J. Lumin.* 1997. V. 72–74. P. 942–944. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00036-7)
11. *Грузинцев А.Н.* Возбуждение антистоксовой люминесценции керамики Y₂O₃:Er с участием метастабильного состояния ⁴I_{13/2} ионов эрбия // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 4. С. 407–413. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22040054>
12. *Lakyashin K.E., Ishchenko A.V.* Synthesis and Optical Properties of YAG:Ce Ceramics with a High Cerium Concentration // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 8. P. 1203–1211. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080131>
13. *Грузинцев А.Н., Каримов Д.Н.* Двухфотонное возбуждение антистоксовой фотолюминесценции кристаллов Ca_{1-x}Er_xF_{2+x} // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 1. С. 116–120. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.01.4396.212>
14. *Pollnau M., Jackson S.D.* Erbium 3-mkm Fiber Lasers // *IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.* 2001. V. 7. № 1. P. 30–42.
15. *Грузинцев А.Н.* Оптическая модуляция антистоксовой люминесценции кристаллов CaF₂:Er // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 7. С. 801–807. <https://doi.org/10.3131857/S0002337X20070064>
16. *Каминский А.А.* Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 122 с.
17. *Ying Tian, Yao Fu, Mingming Xing, Xixian Luo.* Upconversion Luminescence Properties of Y₂O₃:Yb, Er and Y₂O₃:Yb, Er Nanoparticles Prepared by Complex Precipitation // *J. Nanomater.* 2015. V. 1. P. 51–58. <https://doi.org/10.1155/2015/103689>
18. *Moskvitina E.A., Vorobiev V.A.* IR-Emitting Luminescent Properties of CaNb₂O₆:Yb,Er,Ho // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 6. P. 938–942. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060140>
19. *Veselova V.O., Yurlov I.A., Egrysheva A.V.* Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline (1-x)ZrO₂-xEr₂O₃ (x = 0.015–0.5) Solid Solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 65. № 9. P. 1298–1303. <https://doi.org/10.1134/S0036023620090211>

УДК 666.293.522.53

СИНТЕЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ZrN АЗОТИРОВАНИЕМ СМЕСИ ЦИРКОН + АЛЮМИНИЙ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2023 г. О. Г. Крюкова¹, *, Т. А. Крылова²

¹Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,
Академический пр., 10/4, Томск, 634055 Россия

²Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Академический пр., 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: o.krjukova@hq.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза проведено азотирование циркония с добавками алюминия (5–30%). Установлено влияние основных параметров процесса (состава исходной смеси, давления газа, диаметра образца) на скорость горения, содержание азота и фазовый состав продуктов синтеза. Определены критические параметры, при которых процесс горения реализовать не удалось: количество алюминия менее 20%, давление азота менее 2 МПа, диаметр образца менее 35 мм. Показано, что введение 20–30% алюминия приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. При добавке 20–25% Al фазовый состав представлен ZrN, Al₂O₃, Si₃Al₃O₃N₅, ZrO₂, ZrSi₂; при 30% Al – ZrN, Al₂O₃, ZrSi₂, Al₃O₃N₅. Установлено, что в продуктах присутствует оксинитрид алюминия (Al₃O₃N₅), образующийся из газовой фазы. Показан механизм азотирования смеси ZrSiO₄ + Al в режиме горения. Композиционный порошок состава ZrN–Al₂O₃–ZrSi₂–Al₃O₃N₅ апробирован в качестве покрытия, полученного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид циркония, электронно-лучевая наплавка вне вакуума

DOI: 10.31857/S0002337X23040048, **EDN:** GMHNDNA

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид циркония (ZrN) обладает высокими температурой плавления (2980 ± 50°C), твердостью (~15 ГПа), теплопроводностью (45–50 Вт/мК), низким удельным электрическим сопротивлением, хорошей абразивной и коррозионной стойкостью [1, 2]. ZrN используется как огнеупорный материал [3], для нанесения защитных износостойких покрытий деталей, контактирующих с агрессивными средами [4–7]. Способы получения ZrN разнообразны: азотирование Zr [8, 9], карботермическое восстановление ZrO₂ с последующим азотированием [10, 11], кальциетермическое, магниетермическое восстановление ZrO₂ в среде азота [12–14], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [15–17]. Для получения ZrN и композитов на его основе актуальны ресурсо- и энергосберегающие технологии. В связи с этим целесообразно использовать металлотермическое восстановление ZrO₂ в азоте методом СВС.

Основное преимущество СВС – низкая энергозатратность (отсутствие длительного и энергоемкого нагрева в печи). Процесс СВС основан на проведении экзотермической химической реакции элементов или соединений в режиме направленного горения. В качестве альтернативного источника ZrO₂ можно использовать природный минерал циркон (ZrSiO₄). В работах [18, 19] получены композиционные материалы на основе Si₃N₄ при азотировании ферросилиция (сплав железо–кремний) с добавками циркония методом СВС. В [20, 21] предложен способ получения керамических материалов – металлотермическое восстановление ZrSiO₄ с использованием Al, С. Авторами [22] созданы нитридсодержащие композиты в процессе алюмотермического восстановления в системах Al–ZrSiO₄–N₂, Al–SiO₂–N₂ в режиме горения. В исходные смеси вводились добавки Zr, С, Cr₂O₃.

Цель настоящей работы – изучение влияния основных параметров СВС на фазовый состав, морфологию продуктов горения и свойства ком-

позитов на основе ZrN, полученных при азотировании в системе ZrSiO₄–Al, а также исследование возможности использования композита ZrN–Al₂O₃–ZrSi₂–Al₃O₃N в качестве покрытия, полученного методом электронно-лучевой наплавки вне вакуума.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовалось следующее сырье. Циркон (ZrSiO₄) – природный минерал (Туганское месторождение, Томская область, Россия); содержание ZrO₂ – 63.15%¹, SiO₂ – 34.37%, примеси (оксиды Fe, Ti, Al) – менее 2.5%; размер частиц менее 80 мкм, удельная поверхность 1.21 м²/г. Порошок Al коммерческий, марка АСД-4 (содержание алюминия >99.7%), удельная поверхность 0.81 м²/г. Азотирование исходных смесей проводили в установке постоянного давления в среде газообразного азота (чистота 99.9 об. %) методом СВС [19]. Установка представляет собой герметичный сосуд емкостью 3 л, способный работать при повышенных давлениях газа (до 15 МПа). Исходные порошки перед проведением СВС подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150–200°С для удаления влаги и летучих примесей. Подготовленную смесь засыпали в цилиндрическую газопроницаемую трубку диаметром 35–50 мм и проводили азотирование при давлении 1–4 МПа. Воспламенение образцов осуществлялось от поджигающей смеси, реакцию в которой инициировали молибденовой спиралью, через которую пропускали электрический ток. Волна горения проходила по образцу сверху вниз в самораспространяющемся режиме. Азот в зону реакции поступал путем фильтрации как через исходную смесь, так и через продукты горения. После синтеза продукт извлекали из установки для дальнейших исследований.

Электронно-лучевая наплавка вне вакуума осуществлялась на ускорителе электронов ЭЛВ-6 [23]. Параметры обработки следующие: энергия электронов 1.4 МэВ, ток пучка 24 мА, скорость перемещения образца 1 см/с, диаметр пучка 1.2 см, расстояние между выходным отверстием и поверхностью 9 см, ширина сканирования 5 см. При таких параметрах энерговклад составил 6.72 кДж/см². Для защиты от окислительного воздействия атмосферы в наплавляемую смесь добавляли флюс MgF₂. В качестве подложки использовали низкоуглеродистую сталь.

¹ Здесь и далее указаны мас. %.

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ (прибор SORBI-M, Россия). Скорость горения определяли базисным методом как результат деления высоты образца на время прохождения фронта горения по образцу. Содержание азота определяли на приборе LECO-ONH 836 (США); структуру покрытия – на растровом электронном микроскопе ZEISS LEO EVO50 (Германия) Томского ЦКП СО РАН. При проведении исследований использовалось оборудование Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ: дифрактометр Shimadzu XRD-6000 (Япония) для идентификации фазового состава продуктов синтеза; растровый электронный микроскоп PHILIPS SEM 515 (Нидерланды) для изучения морфологии синтезированных материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

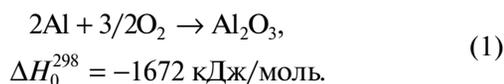
Процесс азотирования смеси ZrSiO₄ + Al осуществляется в режиме фильтрационного горения. Поэтому существенное влияние на закономерности горения и конечный состав продуктов оказывают соотношение исходных компонентов смеси, давление азота, диаметр образца. Для получения композита на основе ZrN проводили азотирование смеси ZrSiO₄ + xAl методом СВС (x = 5–30%). Результаты экспериментов показали, что при x < 20% процесс горения не осуществляется. При увеличении количества Al в смеси до 20–30% и давлении азота 1–4 МПа наблюдаются рост скорости горения и снижение содержания азота в продуктах синтеза, что обусловлено значительным увеличением скорости роста температуры, приводящим к быстрому закупориванию пор в образце из-за плавления реагентов. Это вызывает фильтрационные затруднения подвода азота в зону реакции, уменьшение длительности догорания в волне горения и, соответственно, снижение содержания азота в конечном продукте. Горение смесей при давлении менее 2 МПа реализовать не удалось. Аналогичная ситуация наблюдалась при изучении влияния диаметра образца (35–50 мм) на процесс азотирования. Для образцов диаметром менее 35 мм процесс горения не осуществляется.

В табл. 1 представлены фазовый состав и свойства полученных композиционных материалов. Введение 20–25% Al приводит к формированию в продуктах горения ZrN, Al₂O₃, Si₃Al₃O₃N₅, ZrSi₂, также присутствует остаточный компонент исходной смеси ZrO₂; при x = 30% продукт представлен ZrN, Al₂O₃, ZrSi₂, Al₃O₃N. Фазовый состав продуктов при разном x в зависимости от давления азота и диаметра образца существенно не изменяется.

Таблица 1. Фазовый состав и свойства полученных композитов при горении смеси $ZrSiO_4 + Al$ в азоте

Состав смеси	Фазовый состав	$S_{уд}, м^2/г$	N, %
80% $ZrSiO_4 + 20\% Al$	$ZrN, Al_2O_3, Si_3Al_3O_3N_5, ZrO_2$	0.77	7.43
75% $ZrSiO_4 + 25\% Al$	$ZrN, Al_2O_3, Si_3Al_3O_3N_5, ZrO_2, ZrSi_2$	0.52	6.52
70% $ZrSiO_4 + 30\% Al$	$ZrN, Al_2O_3, ZrSi_2, Al_3O_3N$	0.32	4.96

По результатам эксперимента можно предположить физико-химические процессы, происходящие в волне горения при азотировании смеси $ZrSiO_4 + Al$. Основным источником тепловыделения – это процесс окисления Al, протекающий по диффузионному механизму (температура 500–600°C):



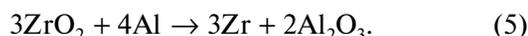
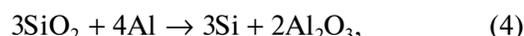
При $t > 800^\circ C$ происходит разрушение оксидной оболочки на Al и процесс окисления переходит в газофазный с образованием летучих субоксидов:



Далее осуществляется взаимодействие субоксидов алюминия с азотом:



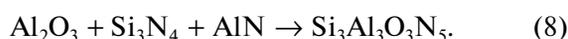
В результате реализации реакции (1) начинается второй процесс – алюминотермическое восстановление циркона (SiO_2 и ZrO_2):



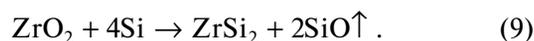
Кремний и цирконий взаимодействуют с азотом:



Независимо от условий синтеза при азотировании смеси 80% $ZrSiO_4 + 20\% Al$ образуется фаза $Si_3Al_3O_3N_5$:



При добавке 25% Al интенсивность рефлексов $Si_3Al_3O_3N_5$ снижается, при 30% данная фаза отсутствует, появляются рефлексы $ZrSi_2$. В соответствии с [24] при $t > 1200^\circ C$ осуществляется процесс восстановления ZrO_2 кремнием:



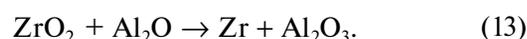
Улетучивание SiO, возможно, также является одной из причин уменьшения содержания азота в продуктах горения, поскольку на стенках установки после проведения синтеза обнаружен осадок коричневого цвета. Введение 25–30% Al приводит к появлению на образцах белого ватообразного налета – тонкого слоя оксинитрида алюминия Al_3O_3N , образующегося из газовой фазы. Оксинитридная фаза присутствует в продукте в значительно меньшем количестве, чем основные фазы ($ZrN, Al_2O_3, ZrSi_2$). Наиболее вероятным механизмом образования Al_3O_3N является спекание $\gamma-Al_2O_3$ и AlN в зоне догорания [25]:



В свою очередь $\gamma-Al_2O_3$ может образоваться во время охлаждения по реакции



Субоксиды алюминия обладают высокой химической активностью, поэтому наряду с реакциями (4), (5) могут осуществляться реакции



Изучение микроструктуры сколов полученных композитов показало наличие объемных оплавленных кристаллов (рис. 1а), нитевидных кристаллов диаметром от 0.5 до 1 мкм (рис. 1б), кри-

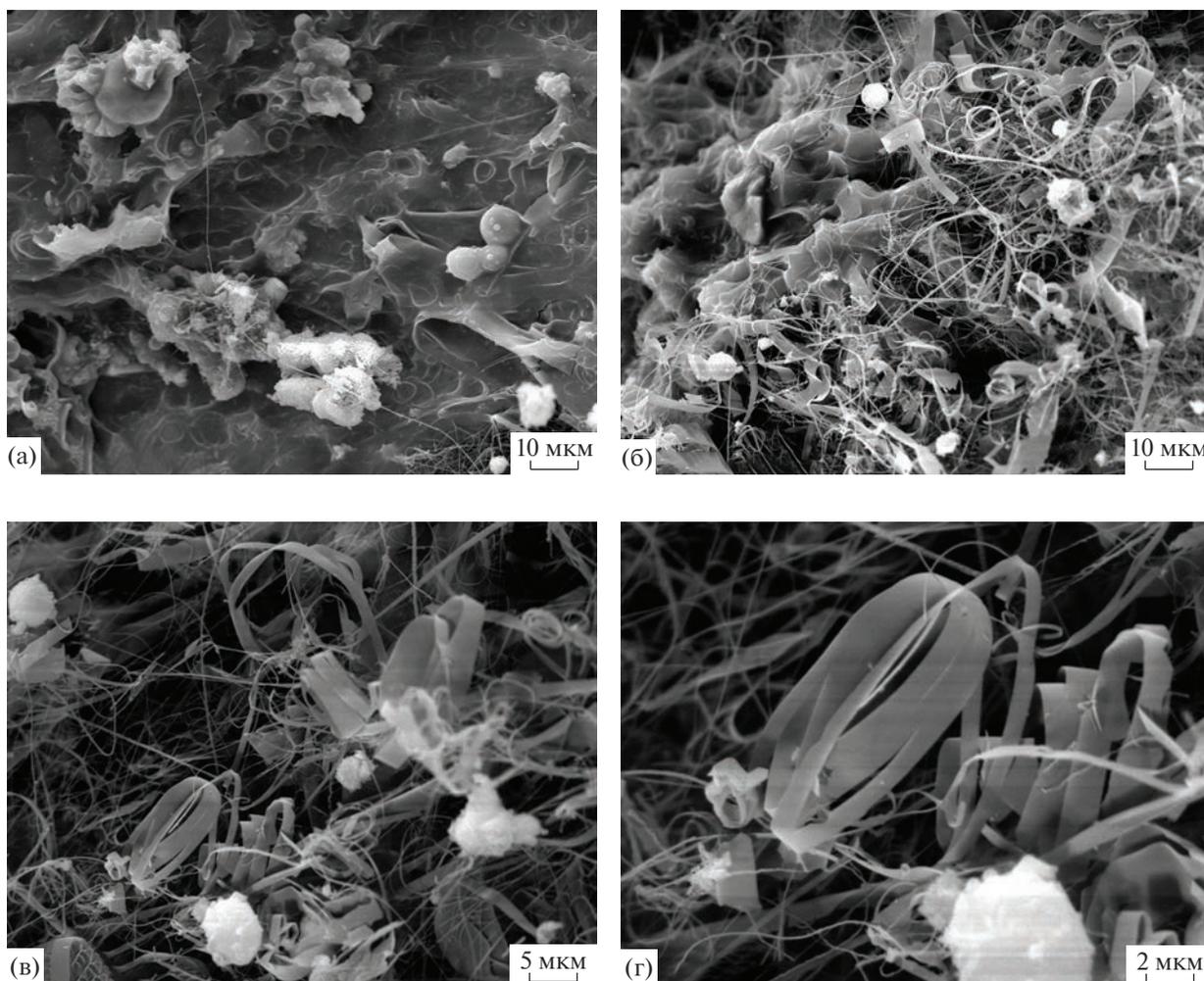
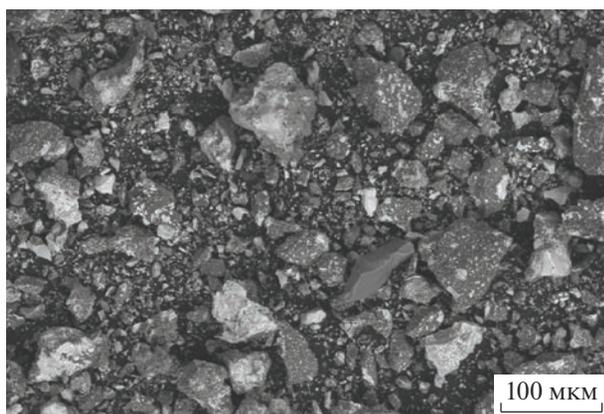
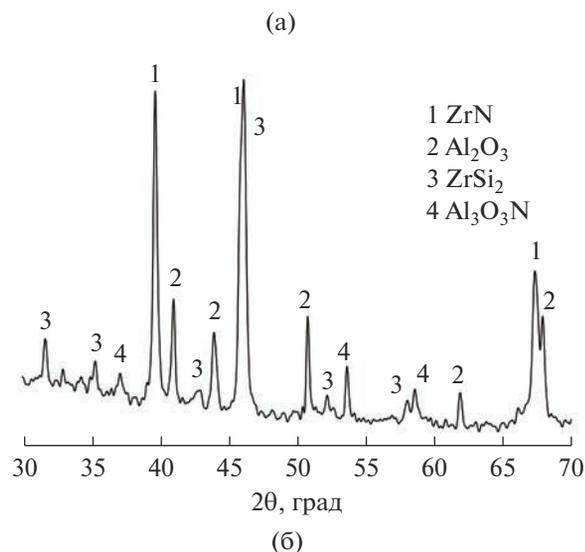


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения смеси 70% $ZrSiO_4$ + 30% Al в азоте ($p = 4$ МПа, $d = 40$ мм).

сталлов в виде закрученных лент шириной от 0,8 до 2 мкм (рис. 1в, 1г), что указывает на образование продуктов через расплав и в присутствии газовой фазы.

Порошок состава $ZrN-Al_2O_3-ZrSi_2-Al_3O_3N$ (размер частиц менее 80 мкм) апробирован для получения покрытия методом электронно-лучевой наплавки с применением пучка релятивистских электронов вне вакуума. На рис. 2а представлен фазовый состав, на рис. 2б – микроструктура данного порошка. При воздействии пучка электронов наблюдался разлет порошка, потери которого составили порядка 30%. Внешний вид поверхности образца после наплавки имеет цвет белого золота, что характерно для покрытий на основе циркония. При этом частично остался спеченный непрореагировавший порошок, наблюдались поры. Рентгенофазовый анализ поверхности покрытия показывает наличие α -Fe (основная фаза), ZrN, Al_2O_3 , $ZrSi_2$. На рис. 2в представлено по-

перечное сечение покрытия, толщина которого составляет 15–20 мкм. Для получения покрытия большей толщины и высокого качества (плотная структура, отсутствие пор) не хватило смачивающего компонента в наплавляемой смеси. Наплавляемый порошок – это 60% керамики и 40% флюса (MgF_2). Отсутствие смачивающего компонента затрудняет погружение керамического порошка в ванну расплава, из-за плохого теплоотвода порошок сильно перегревается и окисляется. Это и привело к большим потерям порошка при наплавке. В данном случае целесообразно было бы добавить в качестве смачивающего компонента порошок железа, поскольку материал подложки – сталь. В дальнейшем планируется проведение дополнительной серии экспериментов по подбору состава наплавляемой смеси на основе ZrN с целью получения качественных покрытий методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.



(б)

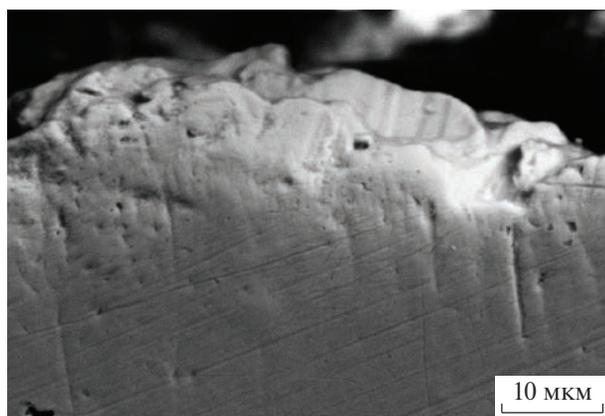


Рис. 2. Фазовый состав (а), микроструктура (б) порошка и изображение поперечного сечения по толщине покрытия (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При азотировании методом СВС порошковых смесей, содержащих ZrSiO₄ и Al, получен композит состава ZrN–Al₂O₃–ZrSi₂–Al₃O₃N. Оптималь-

ные условия для синтеза данного композита следующие: количество алюминия в смеси <30%, давление азота 3–4 МПа, диаметр образца 40 мм. Фазовый состав и морфология продуктов азотирования определяются химическими превращениями, происходящими в волне горения.

Для применения порошкового композита ZrN–Al₂O₃–ZrSi₂–Al₃O₃N при электронно-лучевой наплавке необходимо использовать связку, которая бы обеспечивала полное смачивание порошка, отвод тепла от модифицирующей составляющей и увеличение вязкости расплава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ГНЦ СО РАН, проект № 121031800148-5.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалёв И.А., Шокодько А.В., Огарков А.И., Шевцов С.В., Коновалов А.А., Канькин С.В., Ашмарин А.А., Коломиец Т.Ю., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Фазовые превращения в приповерхностном слое компактной керамики на основе нитрида циркония // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 769–774. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1907008X>
2. Patsalas P. Zirconium Nitride: A Viable Candidate for Photonics and Plasmonics? // Thin Solid Films. 2019. V. 688. P. 137438. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137438>
3. Xuan C.J., Zhao Z., Jönsson P.G. Wettability and Corrosion of Spark Plasma Sintered (SPS) ZrN by Liquid Iron and Steel // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 10. P. 2435–2442. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.006>
4. Kameneva A., Kichigin V. Corrosion, Wear, and Friction Behavior of a Number of Multilayer Two-, Three- and Multicomponent Nitride Coatings on Different Substrates, Depending on the Phase and Elemental Composition Gradient // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 489. P. 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.331>
5. Ul-Hamid A. Microstructure, Properties and Applications of Zr–Carbide, Zr–Nitride and Zr–Carbonitride Coatings: a Review // Adv. Mater. 2020. № 5. P. 1012–1037. <https://doi.org/10.1039/D0MA00233J>
6. Lopez G., Staia M.H. High-Temperature Tribological Characterization of Zirconium Nitride Coatings // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. № 7. P. 2092–2099. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2004.08.221>
7. Singh A., Kumar N., Kuppusami P., Prasanthi T.N., Chandramohan P., Dash S., Srinivasan M.P., Mohandas E., Tyagi A.K. Tribological Properties of Sputter Deposited ZrN Coatings on Titanium Modified Austenitic Stainless Steel // Wear. 2012. V. 280–281. P. 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.013>
8. Sugunakar Reddy R., Kamaraj M., Kamachi Mudali U., Chakravarthy S.R., Sarathi R. Generation and Charac-

- terization of Zirconium Nitride Nanoparticles by Wire Explosion Process // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 7. P. 5507–5512.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.065>
9. Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Просвирнин Д.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структурно-фазовые превращения и твердость керамики, получаемой в процессе высокотемпературной нитридации циркония // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 12. С. 1635–1639.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16120163>
 10. Zhao S., Ma J., Xu R., Lin X., Cheng X., Hao S., Zhao X., Deng C., Liu B. Synthesis and Characterization of Zirconium Nitride Nanopowders by Internal Gelation and Carbothermic Nitridation // *Sci. Rep.* 2019. № 9. P. 19199.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-55450-x>
 11. Zhao S., Song J., Xu R., Nie L., Ma J., Deng C., Cheng X., Zhao X., Hao S., Li J. Fabrication of Zirconium Nitride Nanopowder with a High Specific Surface // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 16. P. 23267–23274.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.039>
 12. Maksimov Yu.M., Avramchik A.N., Braverman B.Sh., Shulpekov A.M. Combustion of Thermite $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Ca Mixtures in Nitrogen Gas // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2020. V. 29. № 1. P. 31–35.
<https://doi.org/10.3103/S1061386220010069>
 13. Yin L., Jones M. Synthesis of ZrN Powders by Aluminum-Reduction Nitridation of ZrO_2 Powders with CaCO_3 Additive // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 3. P. 3183–3189.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.140>
 14. Chen Y., Deng C., Yu C., Ding J., Zhu H. Molten-Salt Nitridation Synthesis of Cubic ZrN Nanopowders at Low Temperature via Magnesium Thermal Reduction // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 7. P. 8710–8715.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.019>
 15. Загоржевский В.В., Лорян В.Э., Боровинская И.П., Кириллов А.В., Санникова С.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида циркония из элементов // *Новые огнеупоры.* 2016. № 9. С. 56–58.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-9-56-58>
 16. Zaki Z.I., Alotaibi S.H., Alhejji B.A., Mostafa N.Y., Amin M.A., Qhatani M.M. Combustion Synthesis of High Density ZrN/ZrSi₂ Composite: Influence of ZrO₂ Addition on the Microstructure and Mechanical Properties // *Materials.* 2022. № 15. P. 1698.
<https://doi.org/10.3390/ma15051698>
 17. Wu X., Li J., Yang Z., Liu G. Combustion Synthesis of ZrN and AlN Using Si₃N₄ and BN as Solid Nitrogen Sources // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 10. P. 11914–11917.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.200>
 18. Витушкина О.Г., Чухломина Л.Н., Верещагин В.И. Получение керамической композиции Si₃N₄-ZrO₂ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Новые огнеупоры.* 2011. № 11. С. 37–39.
 19. Kryukova O.G., Bolgaru K.A., Avramchik A.N. Combustion of Ferrosilicon-Zircon Mixtures in Nitrogen Gas: Impact of Aluminum Additives // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2021. V. 30. № 4. P. 236–240.
<https://doi.org/10.3103/S1061386221040051>
 20. Yeh C.L., Liou G.T. Aluminothermic Reduction of ZrSiO₄ in the Presence of Carbon for in Situ Formation of Zr-Based Silicides/Carbides Composites // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 360–365.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.130>
 21. Yeh C.L., Wang Y.H. Preparation of ZrB₂-SiC-Al₂O₃ Composites by SHS Method with Aluminothermic Reduction // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 8. P. 11202–11208.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.245>
 22. Мансуров З.А., Фоменко С.М., Алибаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Зарко В.Е. Особенности алуминотермического горения систем на основе оксида хрома в условиях высокого давления азота // *Физика горения и взрыва.* 2016. Т. 52. № 2. С. 67–75.
<https://doi.org/10.15372/FGV20160208>
 23. Полетика И.М., Голковский М.Г., Крылова Т.А., Петровская М.В. Структура и свойства хромсодержащих покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки в атмосфере // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2009. № 3 (645). С. 15–22.
 24. Ткаченко А.В., Косолапова Т.Я. Условия получения силицидов циркония // *Порошковая металлургия.* 1968. Т. 63. № 3. С. 23–27.
 25. Gromov A.A., Chukhlomina L.N. Nitride Ceramics. Combustion Synthesis, Properties, and Applications. Weinheim: Wiley, 2015. 331 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527684533>

УДК 546.65.68.95:548.314

ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ И Gd_6Ru_2In С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. Д. В. Седельников¹, *, Ж. М. Куренбаева¹, Е. В. Мурашова¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sedelnikov.denis.96@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

В системах $R-Ru-In$ в области с высоким содержанием редкоземельных элементов (>60 ат. %) обнаружен ряд изоструктурных соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), которые кристаллизуются в тетрагональной ячейке ($P4/mbm$) со структурным типом $Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$, а также получены соединения $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ с тетрагональной ячейкой ($I4/mcm$) со структурным типом Y_3Rh_2 и Gd_6Ru_2In с ромбической ячейкой ($Immm$) со структурным типом Ho_6Co_2Ga . Все соединения синтезированы методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге из стехиометрических количеств элементарных компонентов. Структуры были определены методом рентгеноструктурного анализа монокристалла и уточнены методом Ритвельда по порошковым рентгенограммам. Соединения $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) существуют в области гомогенности $0.28 < x < 0.47$. Все кристаллические структуры полученных соединений построены на основе каркаса из атомов редкоземельных элементов, внутри которого находятся меньшие по размеру атомы рутения и индия. Общим фрагментом всех рассмотренных структур являются колонны различной длины из соединенных общими основаниями тетрагональных призм InR_8 и тетрагональных антипризм RuR_8 . Новые соединения имеют конгруэнтный характер плавления.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, микроструктура, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, температура плавления

DOI: 10.31857/S0002337X23040103, EDN: VUNPBG

ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения, содержащие индий, переходный металл и редкоземельный элемент, представляют интерес из-за своих разнообразных физических свойств, особенно тех, которые относятся к сильно коррелированным электронным системам (например, тяжелофермионные сверхпроводники $CeCoIn_5$ [1] и $CeIrIn_5$ [2, 3]). Широко исследуются магнитные свойства фаз, богатых Gd , на предмет их возможного применения в качестве хладагентов в магнитных холодильных устройствах [4]. Для систем $R-T-In$ (R – редкоземельный элемент (РЗЭ), T – переходный металл) характерно наличие большого числа тройных соединений, особенно в области с высоким содержанием РЗЭ [5]. Взаимодействие индия с переходными и редкоземельными металлами имеет сложный характер из-за различной электронной конфигурации взаимодействующих компонентов, что обуславливает большое разнообразие соединений в таких системах. Имеются сведения о се-

риях интерметаллидов составов $R_{12}Co_6In$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$) со структурным типом $Sm_{12}Ni_6In$ [6], $R_{14}T_3In_3$ и $R_{14}T_2In_3$ ($R = Sc, Y, Gd-Tm, Lu, T = Co, Rh, Ni$) со структурными типами $Lu_{14}Co_3In_3$ и $Lu_{14}Co_2In_3$ [7–9], а также R_5Ni_2In ($R = Er, Tm$) со структурным типом Mo_5SiB_2 [10]. В работе [11] получены индиды лютеция $Lu_{26}T_{17-x}In_x$ с различными переходными металлами ($T = Rh, Ir, Pt$) со структурным типом $Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$ [12]. Структуры перечисленных соединений построены на основе каркаса из РЗЭ, в пустотах которого находятся атомы переходных металлов и индия с высокими координационными числами.

Тройные системы $R-Ru-In$ с индием в качестве p -элемента систематически не исследовались, особенно для РЗЭ середины и конца ряда. Из индилов рутения с РЗЭ с содержанием $R > 60$ ат. % описано несколько соединений: $La_{21}Ru_{9+x}In_{5-x}$ ($x = 1.2$) [13] со структурой, производной от Y_3Rh_2 [14],

$Ce_{23}Ru_7In_4$ [15] и ряд интерметаллидов с легкими РЗЭ R_4RuIn ($R = La-Sm$) [16].

В работе [17] были изучены фазовые равновесия в системе $Dy-Fe-In$ при температуре 870 К и получено соединение $Dy_6Fe_{1.72}In$ со структурным типом Ho_6Co_2Ga . Интересным фактом является наличие в структуре $Dy_6Fe_{1.72}In$ укороченных расстояний $Fe-Fe$ (2.294(1) Å), направленных вдоль наибольшего параметра элементарной ячейки c . При этом расстояния $Fe-Fe$ вдоль других направлений имеют обычные значения, близкие к сумме атомных радиусов.

В настоящей работе впервые получен ряд соединений в системе $R-Ru-In$ со структурным типом $Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$ для $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$, а также в ходе исследования получены соединения $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ и Gd_6Ru_2In . Определены границы областей гомогенности, температуры плавления, кристаллические структуры новых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тройных интерметаллических соединений проводили из стехиометрических количеств элементарных компонентов: R (99.85 мас. %), Ru (99.96 мас. %), In (99.9999 мас. %) методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге в атмосфере аргона [18]. Для удаления следовых количеств газов использовали геттеры из циркония. Навески образцов плавляли трижды, переворачивая после каждой плавки, для полного взаимодействия компонентов. После этого полученные образцы помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали и отжигали в трубчатых печах при температуре 600°C в течение 30 сут до установления равновесия. Затем ампулы с отожженными образцами закачивали в ледяную воду. Полученные образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), рентгеновской дифракции на порошке (РФА) и монокристалле (РСА), дифференциального термического анализа (ДТА).

ЛРСА выполняли на электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP с EDX-спектрометром, оборудованном анализатором INCA Energy 450 (Oxford Instruments). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Погрешность измерения для каждого элемента не превышала 0.5 ат. %.

Образцы для РФА снимали на автодифрактометре STOE STADI P в геометрии “на пропускание” ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, Ge (111)-монокроматор), оборудованном линейным детектором PSD. Съемку проводили в интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ с шагом 0.01° и экспозицией 10 с на точку. Индексирование рентгенограмм и расчет параметров элементарных ячеек выполняли с использованием пакета программ STOE WinXpow [19]. При отсутствии мо-

нокристаллов удовлетворительного качества структуры новых соединений уточняли методом Ритвельда, используя экспериментальную порошковую дифрактограмму и известную структурную модель аналога или модель, полученную из РСА. Расчеты проводили с помощью пакета программ FULLPROF [20, 21]. В качестве структурной модели использовали координаты атомов известных прототипов ($Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$, $Dy_6Fe_{1.72}In$).

Кристаллы для РСА отбирали из расколотых отожженных образцов и изучали на автодифрактометрах Bruker APEX2, APEX3 (MoK_{α} -излучение, графитовый монокроматор). Определение кристаллических структур проводили с использованием прямых методов (SHELXS) и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (SHELXL) [22]. Поглощение учитывали с помощью программы SADABS [23]. Основные кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, 2. Проекция кристаллических структур, рисунки полиэдров и другие структурные детали были выполнены с применением программы DIAMOND [24].

Структурная информация депонирована в объединенную структурную базу CCDC/FIZ (Karlsruhe), депозиты: 2215021 – $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, 2215022 – $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$, 2215023 – Gd_6Ru_2In .

Дифференциальный термический анализ проводили на сканирующем калориметре производства фирмы NETZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT в атмосфере гелия высокой степени чистоты. Образцы массой до 30 мг нагревали в интервале температур от 25 до 1200°C со скоростью 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ряд полученных соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) является первым среди индиев рутения, принадлежащим к структурному типу $Sm_{26}(Co_xGa_{1-x})_{17}$. Кристаллическую структуру рассматриваемых соединений можно представить в виде колонн из соединенных гранями квадратных призм и антипризм с атомами РЗЭ в вершинах. Более крупные атомы индия заполняют тетрагональные призмы, а позиции внутри тетрагональных антипризм заселены атомами рутения. Укладка из этих призматических единиц имеет строго определенный порядок: одна призма, за которой следуют 4 антипризмы. Координационные полиэдры остальных атомов представляют собой сильно искаженные 8- и 9-вершинники с атомами РЗЭ в вершинах (рис. 1).

Кристаллическая структура соединения была определена по монокристалльным данным для $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$). По полученной структурной модели было проведено уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда для

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ (монокристалльные данные)

Формула соединения	$\text{Nd}_{26}\text{Ru}_8\text{In}_9$	$\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$	$\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$
Молекулярная масса	5592.18	4361.98	1260.46
Состав по ЛРСА, ат. %	$\text{Nd}_{60}\text{Ru}_{19}\text{In}_{21}$		$\text{Gd}_{67}\text{Ru}_{22}\text{In}_{11}$
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
$a, \text{Å}$	12.1415(4)	11.9789(12)	9.4350(16)
$b, \text{Å}$	12.1415(4)	11.9789(12)	9.6038(16)
$c, \text{Å}$	16.2303(6)	25.326(3)	10.4204(17)
$V, \text{Å}^3$	2392.61(18)	3634.1(8)	944.2(3)
Пр. гр.	$P4/mbm$	$I4/mcm$	$Immm$
Z	2	4	4
$D_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	7.762	7.972	8.867
$\mu, \text{мм}^{-1}$	34.271	33.890	46.900
$F(000)$	4706	7379	2084
Размер кристалла, мм	$0.12 \times 0.08 \times 0.04$	$0.12 \times 0.06 \times 0.04$	$0.12 \times 0.08 \times 0.06$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	2.372–30.519	2.404–27.942	2.884–28.374
Диапазон hkl	$-17 \leq h \leq 17$	$-15 \leq h \leq 15$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-17 \leq k \leq 14$	$-15 \leq k \leq 15$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-23 \leq l \leq 23$	$-33 \leq l \leq 33$	$-13 \leq l \leq 13$
Коррекция поглощения	Полуэмпирическая из эквивалентов		
Max, min пропускания	0.0326, 0.0061	0.0533, 0.0172	0.0137, 0.0013
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2		
Собрано отражений	36602	67971	8571
Независимых отражений	2003	1193	693
$\sigma I > 2\sigma(I), R_{\text{int}}$	1640, 0.0597	1180, 0.0480	583, 0.0501
Количество уточняемых параметров	85	54	33
GoF	1.289	1.273	1.609
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.042, 0.080	0.040, 0.094	0.047, 0.115
$R1, wR2$ (все отражения)	0.054, 0.083	0.040, 0.094	0.055, 0.117
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e Å}^3$	1.735, -1.776	1.621, -1.753	2.292, -2.510

всех полученных соединений. Параметры и объемы элементарных ячеек для всего ряда соединений уменьшаются от Pr к Lu вследствие лантаноидного сжатия (табл. 3, рис. 2).

Пример такого уточнения для интерметаллида $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ представлен на рис. 3. На вставке показана микроструктура этого образца. Основная фаза $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$) представлена светло-серым цветом на микроструктуре, а небольшие черные вкрапления являются оксофторидами диспрозия. Согласно данным ЛРСА, образцы с другими РЗЭ получились практически однофазными.

Для изоструктурных соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) установлено, что они существуют в области гомогенности. Для определения границ областей гомогенности этих интерметаллидов были приготовлены образцы составов $\text{R}_{60}\text{Ru}_{10}\text{In}_{30}$, $\text{R}_{60}\text{Ru}_{15}\text{In}_{25}$, $\text{R}_{60}\text{Ru}_{20}\text{In}_{20}$ для $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$. На рис. 4 представлены фрагменты рентгенограмм для образцов с лутецием. По мере увеличения содержания рутения и уменьшения содержания индия в образце происходит сдвиг самых интенсивных отражений в сторону больших углов 2θ , что свидетельствует об

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (монокристалльные данные) в структурах $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ и Gd_6Ru_2In

Атом	Позиции Уайкова	x	y	z	$U_{eq}, \text{Å}^2$
$Nd_{26}Ru_8In_9$					
Nd(1)	16l	0.5698(1)	0.7024(1)	0.8755(1)	0.028(1)
Nd(2)	8g	0.4199(1)	0.2979(1)	1/2	0.032(1)
Nd(3)	16l	0.3015(1)	0.4248(1)	0.6846(1)	0.035(1)
Nd(4)*	8k	0.1718(2)	0.3282(2)	0.0163(2)	0.025(1)
Nd(4B)*	4g	0.1504(14)	0.3496(14)	0	0.050(6)
Nd(5)*	8k	0.4940(20)	-0.0060(20)	0.6090(1)	0.042(3)
Nd(6)*	8k	0.0242(2)	0.4758(2)	0.8195(2)	0.029(1)
Nd(6B)*	4f	0	1/2	0.8442(8)	0.036(3)
In(7)	8k	0.3377(1)	0.1623(1)	0.7030(1)	0.028(1)
In(8)	4g	0.0907(1)	0.5907(1)	0	0.028(1)
In(9)	2a	1/2	1/2	0	0.030(1)
In(10)	4h	0.3444(1)	-0.1556(1)	1/2	0.032(1)
Ru(11)	4e	1/2	1/2	0.7870(1)	0.027(1)
Ru(12)	4e	1/2	1/2	0.5930(1)	0.027(1)
Ru(13)*	8k	0.1962(2)	0.3038(2)	0.8198(2)	0.025(1)
Ru(14)*	8k	0.1665(2)	0.3335(2)	0.8230(3)	0.025(1)
$Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$					
Pr(1)	32m	0.0792(1)	0.2024(1)	0.1916(1)	0.027(1)
Pr(2)	32m	0.2090(1)	0.0766(1)	0.0726(1)	0.022(1)
Pr(3)*	16l	0.0158(6)	0.5158(6)	0.2477(5)	0.033(3)
Pr(4)	8h	0.6521(1)	0.1521(1)	0	0.024(1)
Pr(5)	8g	0	1/2	0.1031(1)	0.030(1)
In(1)	16l	0.1569(1)	0.6569(1)	0.1863(1)	0.028(1)
In(2)	4c	0	0	0	0.023(1)
Ru(1)*	16l	0.6880(1)	0.1880(1)	0.1094(1)	0.032(1)
Ru(2)	8h	0.0964(1)	0.5964(1)	0	0.025(1)
Ru(3)	8f	0	0	0.1266(1)	0.024(1)
Ru(4)	4a	0	0	1/4	0.024(1)
Gd_6Ru_2In					
Gd(1)	8n	0.2838(1)	0.1847(1)	0	0.036(1)
Gd(2)	8m	0.3116(1)	0	0.3268(1)	0.036(1)
Gd(3)	8l	0	0.2002(1)	0.2391(1)	0.037(1)
Ru(1)	4j	1/2	0	0.1189(4)	0.050(1)
Ru(2)	4g	0	0.3308(3)	0	0.037(1)
In(1)	2c	1/2	1/2	0	0.035(1)
In(2)	2a	0	0	0	0.038(1)

* Заселенность позиций атомами в $Nd_{26}Ru_8In_9$: Nd(4) – 0.42, Nd(4B) – 0.16, Nd(5) – 0.5, Nd(6) – 0.42, Nd(6B) – 0.16, Ru(13) – 0.58, Ru(14) – 0.42; в $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$: Pr(3) – 0.25, Ru(1) – 0.8.

изменении параметров элементарной ячейки $Lu_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ в области гомогенности. При этом, согласно правилу Вегарда, параметры a и c уменьшаются при увеличении концентрации рутения,

аналогичные зависимости прослеживаются для других соединений РЗЭ $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm$). Протяженность области гомогенности у соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ практически одинаково-

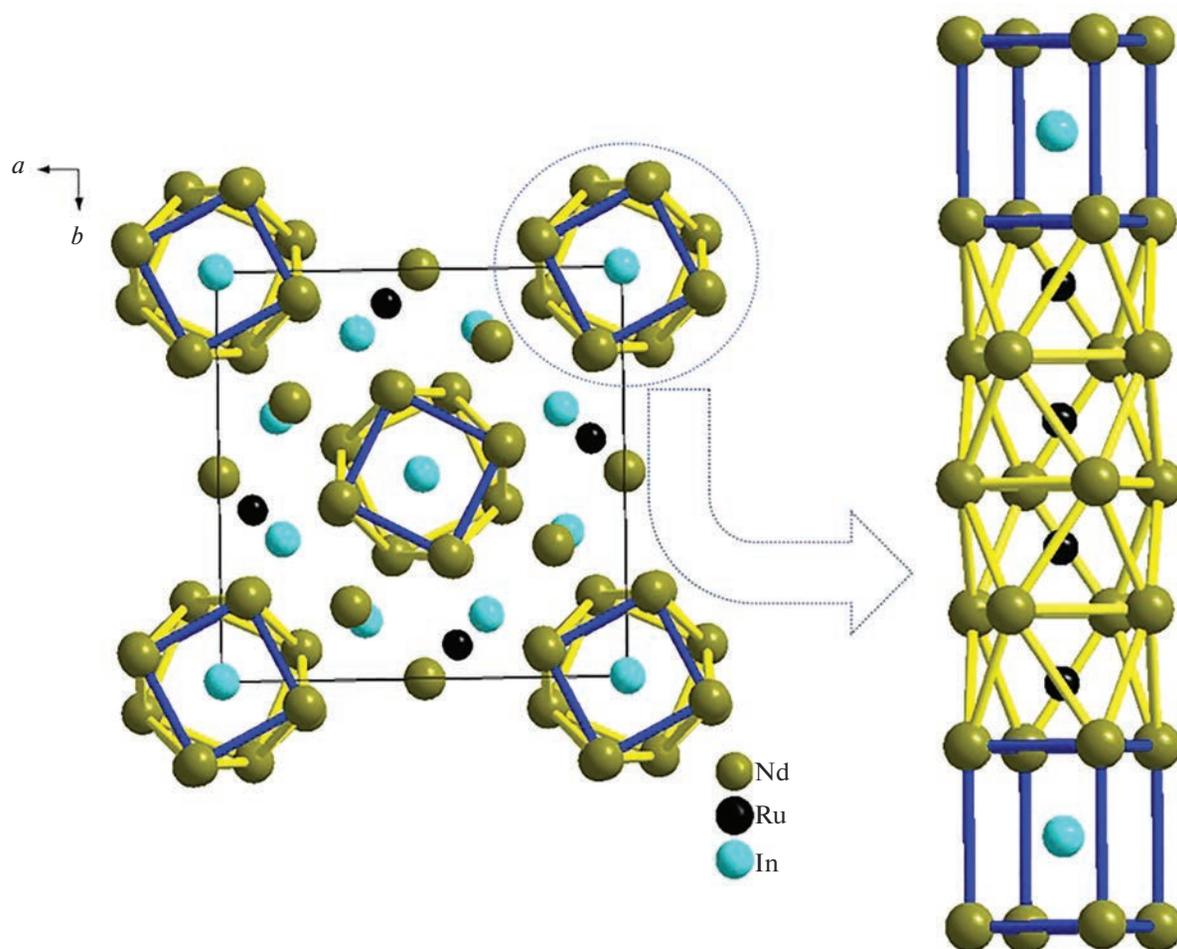


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$.

ва, составляет 8 ат. %, согласно ЛРСА исследованных образцов, и лежит в пределах $0.28 < x < 0.47$.

Температуры плавления новых соединений были определены по результатам дифференциального термического анализа (табл. 3). Температу-

ры плавления соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ увеличиваются в ряду от празеодима к лутецию. Согласно ДТА, соединения не претерпевают фазовых переходов до плавления. Рентгенофазовый анализ образцов, охлажденных после плавления,

Таблица 3. Параметры и объемы элементарных ячеек, температуры плавления соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$)

R	a , Å	c , Å	V , Å ³	$t_{\text{пл}}$, °C
Pr	12.2050(17)	16.195(5)	2412.5(7)	754(1)
Nd	12.1549(19)	16.267(4)	2403.3(5)	812(1)
Sm	12.0377(20)	16.193(5)	2346.5(6)	823(1)
Gd	11.9022(13)	15.998(5)	2266.4(6)	941(1)
Tb	11.8721(15)	16.087(3)	2267.4(4)	1031(1)
Dy	11.8011(10)	16.018 (2)	2230.8(3)	1046(1)
Ho	11.7186(16)	15.937(6)	2188.6(7)	1054(1)
Er	11.7092(9)	15.9520(20)	2187.1(3)	1070(1)
Tm	11.6165(9)	15.823(3)	2135.2(3)	1117(1)
Lu	11.5790(5)	15.8365(11)	2123.25(16)	1150(1)

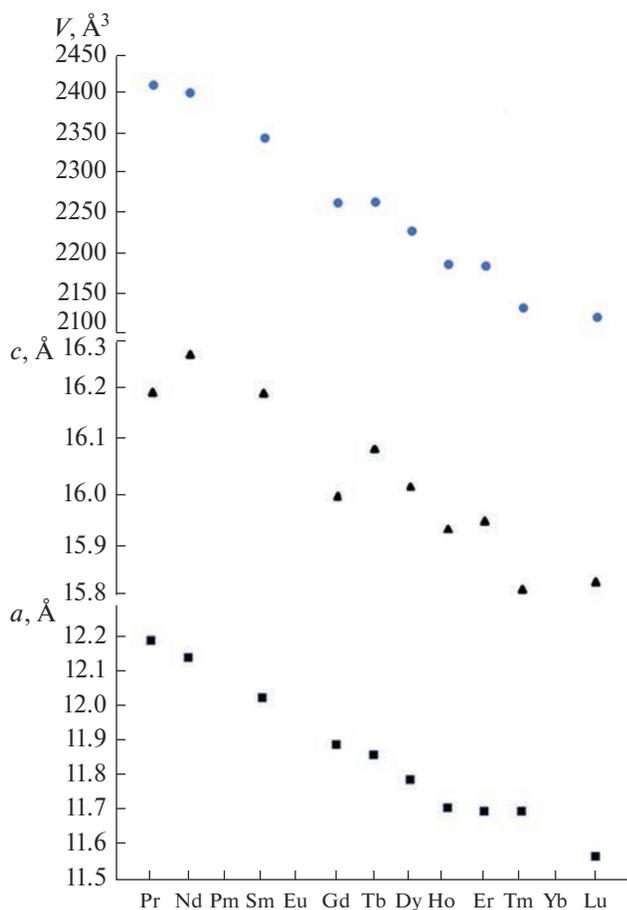


Рис. 2. Закономерность изменения параметров и объемов элементарных ячеек соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$.

демонстрирует тот же фазовый состав, что и до плавления, что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления интерметаллидов $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$. На рис. 5 представлена ДСК-кривая образца $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$. Появление небольшого пика после начала плавления, вероятно, связано с присутствием оксофторида диспрозия в исследуемом образце (рис. 3), который разлагается при температуре 1075°C [25].

В ходе исследования образца с высоким содержанием РЗЭ $Pr_{66}Ru_{23}In_{11}$ методом ДТА был получен монокристалл неизвестного соединения и определена его структура. В результате РСА было установлено, что состав соединения — $Pr_{21}Ru_{8,2}In_5$, а его структура является производной от структуры двойного интерметаллида Y_3Rh_2 (рис. 6).

Соединение $Pr_{21}Ru_{8,2}In_5$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пр. гр. $I4/mcm$. Результаты монокристалльного эксперимента и кристаллографические данные соединения представлены в табл. 1, 2. Одна из позиций атома рутения в структуре $Ru(1)$ заселена не полностью, а только на 80%. Атом празеодима $Pr(3)$ в отличие от

аналогичного атома своего прототипа Y_3Rh_2 смещен из позиции $4a$ (табл. 2). Структуру соединения можно представить в виде вертикальных колонн из квадратных призм и антипризм, соединенных четырехугольными основаниями. Внутри призм находятся атомы индия, а внутри антипризм — атомы рутения, в вершинах многогранников находятся атомы празеодима. В расположении призм и антипризм прослеживается определенный порядок: квадратные призмы отделены друг от друга колонной из трех антипризм. Координационные полиэдры атомов рутения и индия, находящихся между этими колоннами, представляют собой искаженные многогранники с атомами празеодима в вершинах: $Ru1$ находится внутри искаженной тригональной призмы, $Ru2$ находится внутри искаженной тетрагональной антипризмы, $In1$ — внутри искаженного десятивершинника (рис. 7).

В процессе исследования системы $Gd-Ru-In$ получено новое соединение Gd_6Ru_2In в образце состава $Gd_{67}Ru_{22}In_{11}$. Соединение Gd_6Ru_2In кристаллизуется в орторомбической ячейке с пр. гр. $Immm$ со структурным типом Ho_6Co_2Ga . Структура была определена из монокристалльного эксперимента (табл. 1, 2). Полученная структурная модель была уточнена по методу Ритвельда (рис. 8). Атомы в структуре тройного интерметаллида Gd_6Ru_2In распределены по семи кристаллографически независимым позициям, три из которых занимают атомы РЗЭ, две занимают атомы рутения и две — атомы индия (табл. 2). В структуре можно выделить колонны из тетрагональных призм и антипризм, внутри которых расположены атомы индия и рутения соответственно. Кроме этого, часть атомов рутения расположены в тригональных призмах, образуя фрагменты типа AlB_2 , а часть атомов индия, расположенных в центрах икосаэдров, объединяются с ними общими ребрами. В вершинах многогранников находятся атомы гадолиния (рис. 9).

Согласно ЛРСА, основной фазой в образце с гадолинием является фаза состава $Gd_{66}Ru_{22}In_{11}$, что соответствует Gd_6Ru_2In . В образце обнаружены еще 2 фазы с атомными составами: $Gd_{72}Ru_{27}In$ и $Gd_{66}Ru_{18}In_{16}$. Фаза состава $Gd_{66}Ru_{18}In_{16}$ соответствует известному в литературе тройному соединению Gd_4RuIn с высоким содержанием РЗЭ. Вторая примесная фаза является твердым раствором на основе одного из двойных соединений в системе $Gd-Ru$ с высоким содержанием гадолиния Gd_3Ru . Однако на рентгенограмме не обнаружено отражений, соответствующих этим фазам, ввиду их малого содержания в образце.

Методом ДТА была определена температура плавления соединения Gd_6Ru_2In (рис. 10). Соединение не претерпевает фазовых переходов до плавления (867°C) и фазовый состав охлажденного образца после термической обработки иденти-

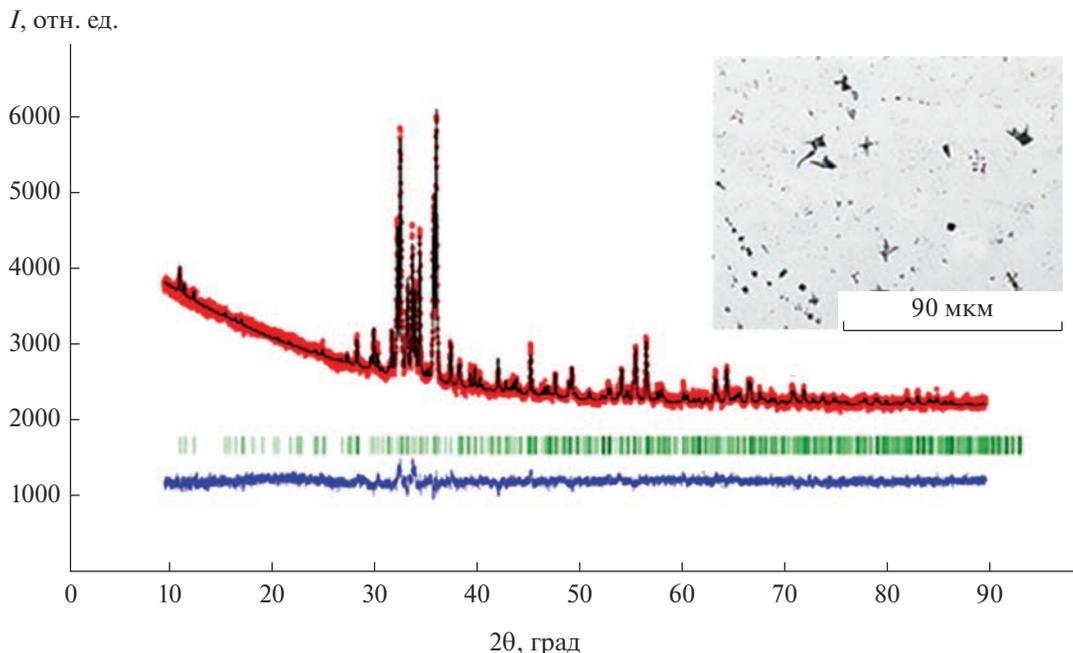


Рис. 3. Экспериментальная (красная линия), теоретическая (черная линия) рентгенограммы и разностные кривые (синие линии) для образца $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга; на вставке приведена микроструктура образца с диспрозием.

чен исходному, что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления образца. На ДСК-кривой наблюдается небольшой пик выше 900°C , появление которого может быть связано с присутствием в образце оксофторида гадолиния, разлагающегося при температуре 932°C [26].

Структуры всех рассмотренных соединений имеют общий фрагмент: колонны из тетрагональных призм InR_8 и тетрагональных антипризм RuR_8 различной длины, соединенных общими основаниями. Полученные соединения $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ и $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ дополняют известную из литературы

серию соединений E.Parthé $A_{5n+6}B_{3n+5}$ ($n = 3, 4$) [27, 28] и являются ее новыми представителями (рис. 11). Структура Gd_6Ru_2In , несмотря на то что содержит колонны из тетрагональных призм и двух антипризм, не относится к этой серии с $n = 2$.

В бинарных представителях серии E.Parthé квадратные призмы и антипризмы заполнены либо переходным металлом, либо p -элементом. В структурах соединений W_5Si_3 [29], Y_3Rh_2 [30], $Yb_{36}Sn_{23}$ [31] характерной особенностью является наличие коротких расстояний металл–металл,

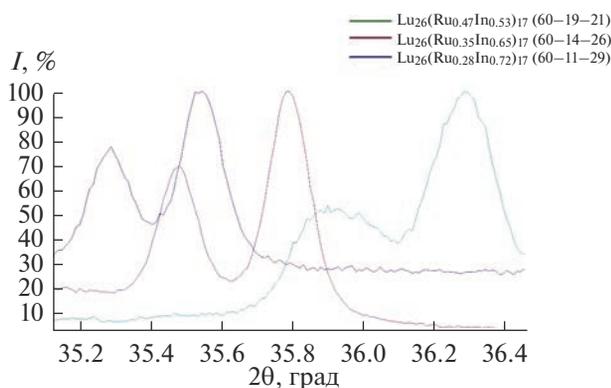


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм $Lu_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), $Lu_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.35$), $Lu_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.28$).

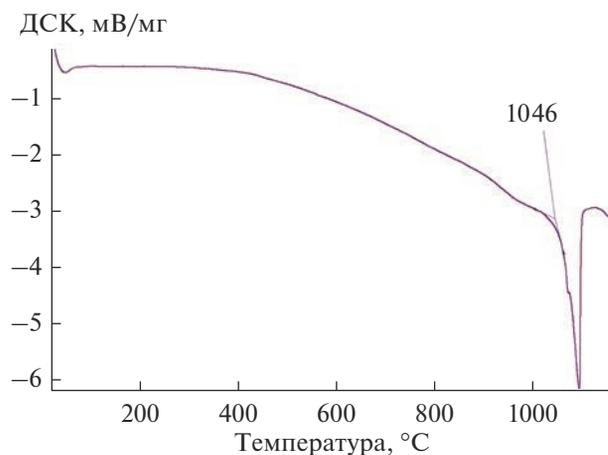


Рис. 5. ДСК-кривая образца $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$).

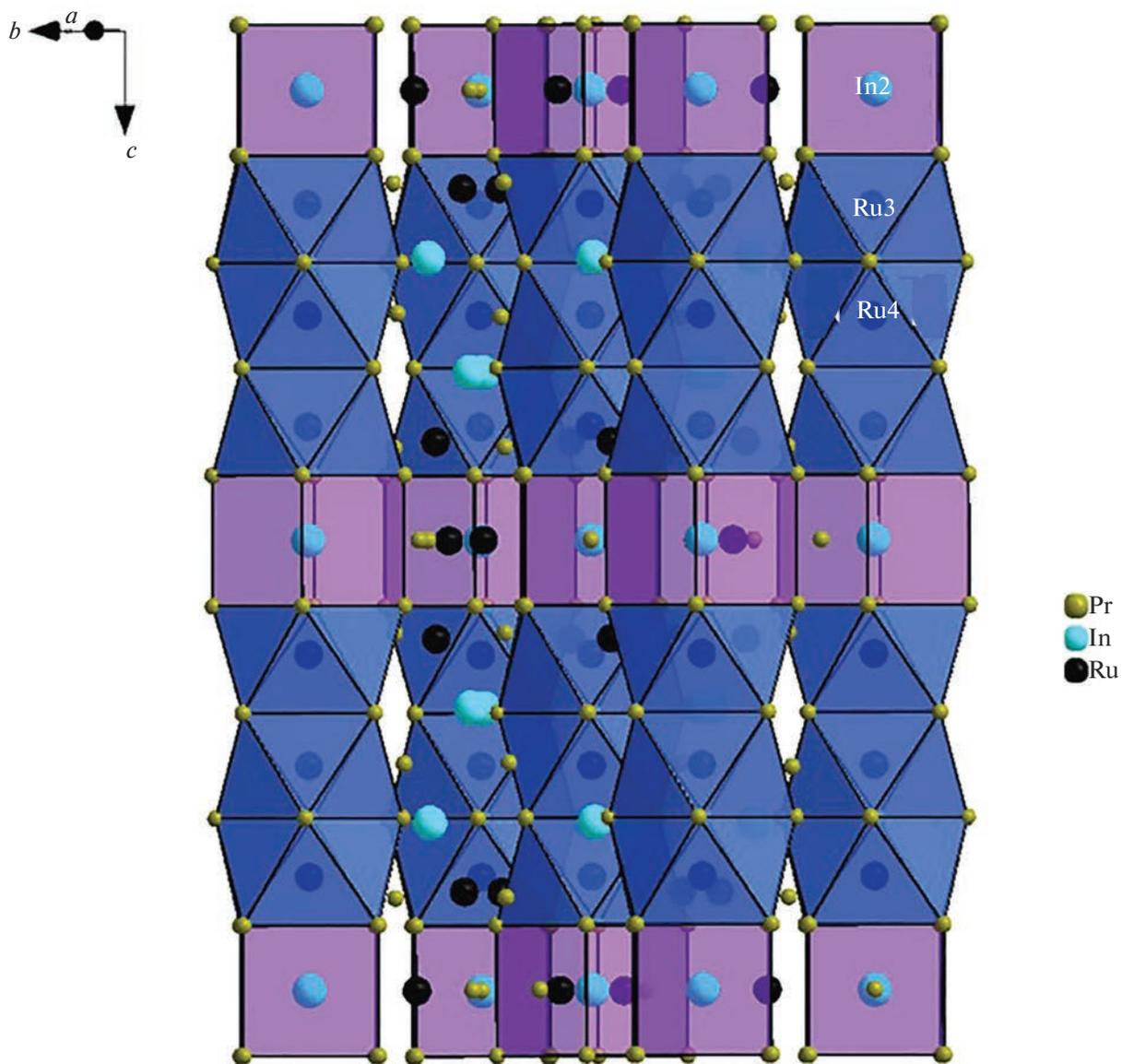


Рис. 6. Кристаллическая структура $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$.

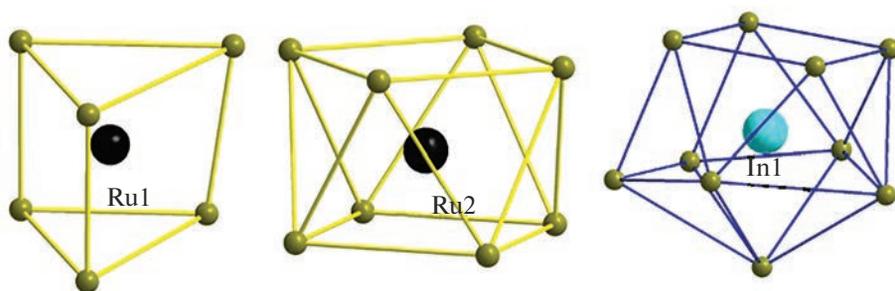


Рис. 7. Координационные полиэдры атомов рутения и индия в структуре $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$.

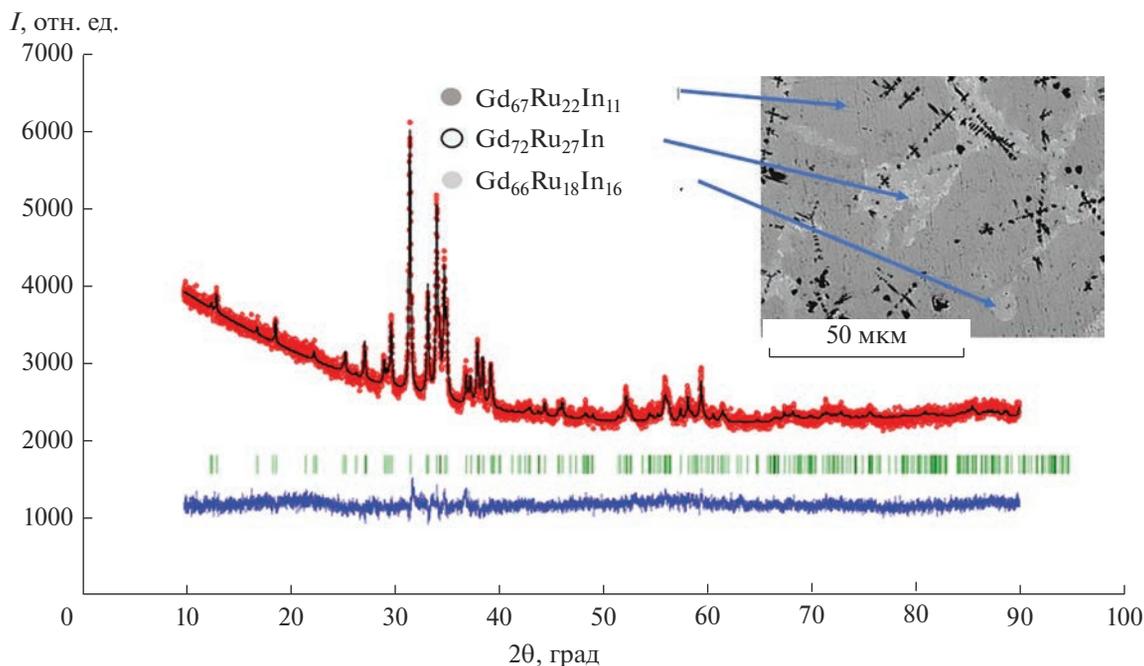


Рис. 8. Экспериментальная (красная линия), теоретическая (черная линия) рентгенограммы и разностные кривые (синие линии) для образца состава $Gd_{67}Ru_{22}In_{11}$, полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга; на вставке приведена его микроструктура.

которые меньше суммы не только атомных, но даже ковалентных радиусов (табл. 4).

В структуре тройного соединения $Nd_{26}(Ru_{0.47}In_{53})_{17}$ расстояния Nd–Ru в антипризмах меньше суммы атомных радиусов Nd ($r = 1.82 \text{ \AA}$), Ru ($r = 1.34 \text{ \AA}$) и лежат в пределах $2.9699(10)$ – $3.0665(11) \text{ \AA}$, а между атомами рутения в соседних антипризмах – превышают сумму их атомных радиусов и составляют $3.018(3)$ и $3.150(2) \text{ \AA}$ (см. Приложение). В тетрагональных призмах межатомные расстояния Nd–In составляют $3.2922(6) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов атомов Nd ($r = 1.82 \text{ \AA}$) и In ($r = 1.63 \text{ \AA}$) [30]. Наличие таких коротких межатомных расстояний свидетельствует об усилении химического взаимодействия между атомами Nd и Ru, Nd и In при введении третьего компонента.

В структуре $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ расстояния Pr1–Ru3, Pr1–Ru4, Pr2–Ru3 и Pr2–In2, в тетрагональных

призмах и антипризмах составляют соответственно $3.0806(13)$, $2.9941(7)$, $2.9978(11)$ и $3.3287(7) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов Pr ($r = 1.83 \text{ \AA}$) и Ru, Pr и In. При этом расстояния между атомами рутения Ru3–Ru4, центрирующими соседние полиэдры, превышают сумму атомных радиусов рутения и составляют $3.1248(19) \text{ \AA}$. Интересно отметить, что в двойном соединении Y_3Rh_2 из серии E. Parthé, структура которого лежит в основе структуры тройного соединения $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$, в указанных колоннах из призм и антипризм межатомные расстояния Rh–Y также меньше суммы соответствующих атомных радиусов (табл. 4). Аномально короткие расстояния Pr–Ru встречаются в тригональных призмах, центрированных атомом рутения Ru1, которые находятся между колоннами из призм и антипризм (рис. 7). Межатомные расстояния Pr1–Ru1 и Pr4–Ru1 меньше суммы не только атомных, но даже ковалентных радиусов ато-

Таблица 4. Межатомные расстояния (d) в бинарных соединениях – представителях серии E. Parthé, атомные и ковалентные радиусы атомов [32]

Соединение	$d, \text{ \AA}$	Атом	Ковалентные радиусы, \AA	Атомные радиусы, \AA
W_5Si_3	W–W = 2.48(2)	W	1.30	1.37
$Yb_{36}Sn_{23}$	Yb–Yb = 3.242(4)	Yb	1.70	1.94
Y_3Rh_2	Rh–Y = 2.71(1)	Y	1.62	1.78
		Rh	1.25	1.34

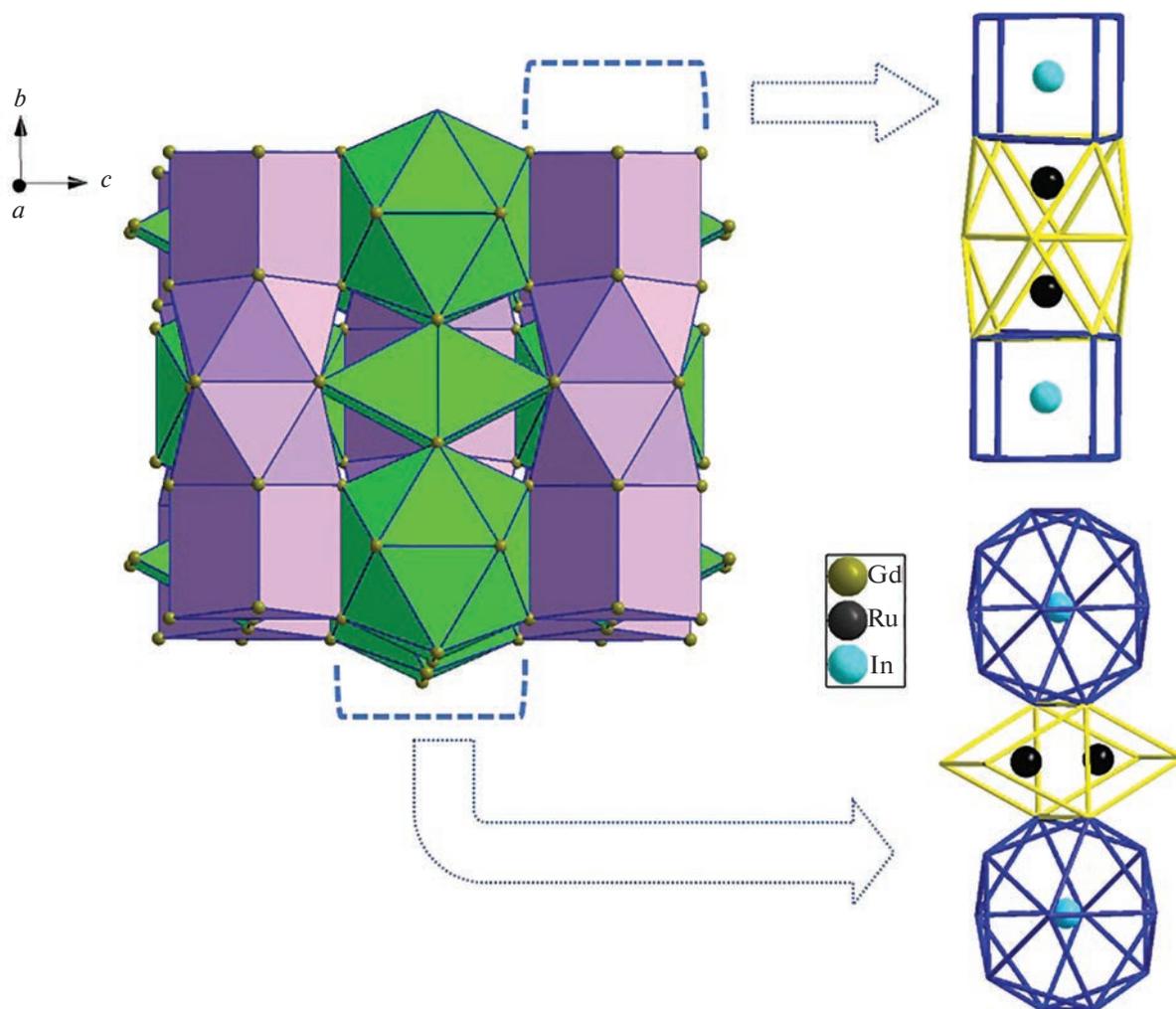


Рис. 9. Кристаллическая структура Gd_6Ru_2In .

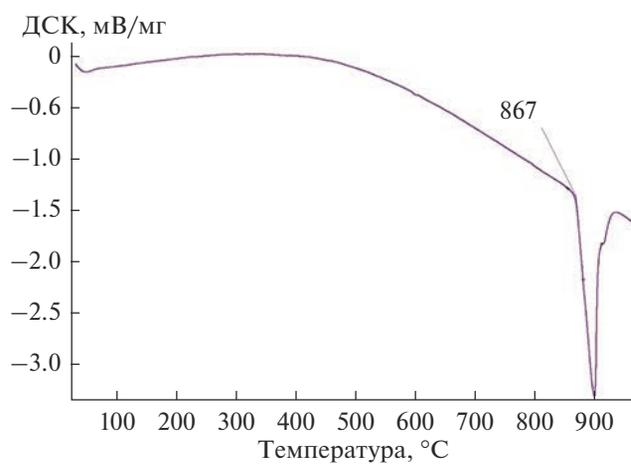


Рис. 10. ДСК-кривая образца Gd_6Ru_2In .

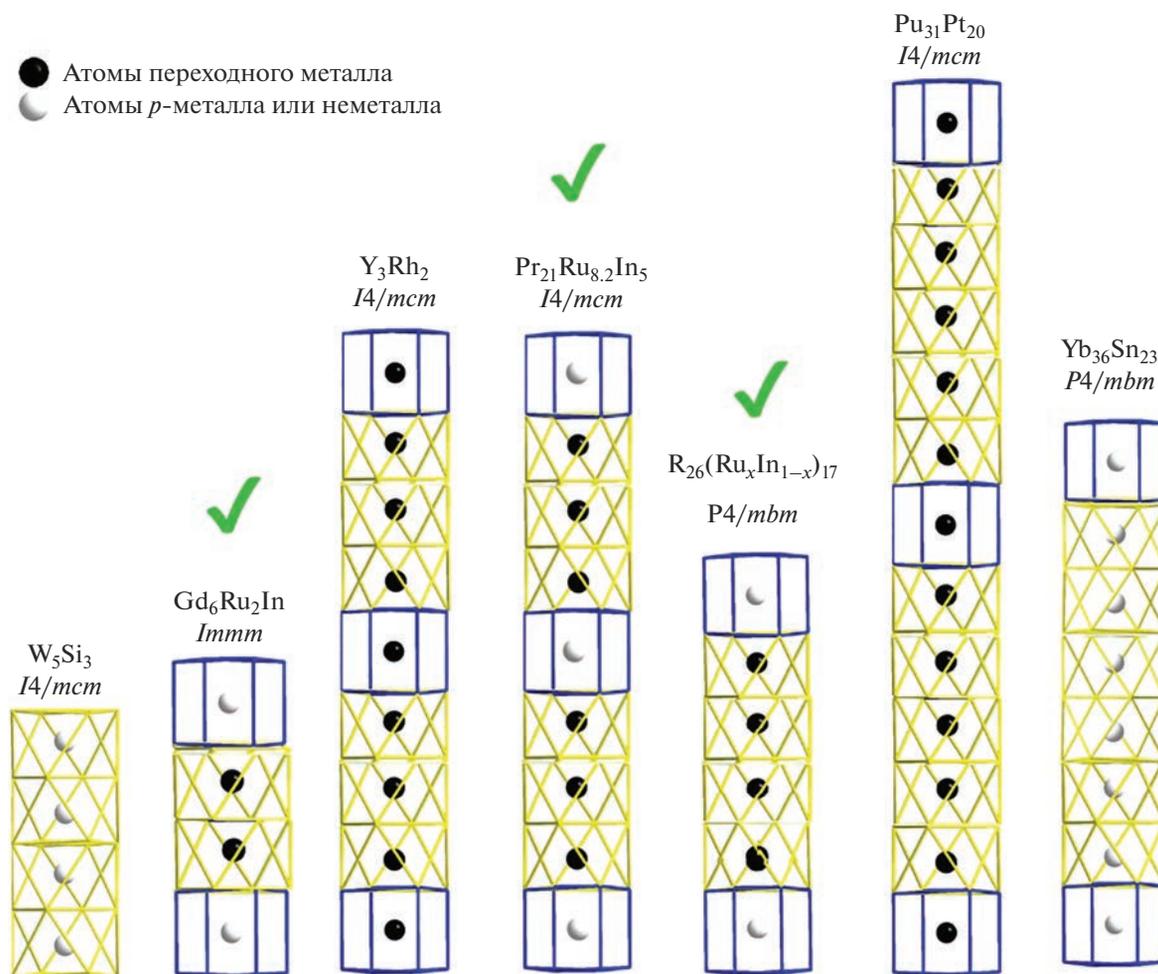


Рис. 11. Сравнение одинаковых структурных фрагментов в соединениях, полученных в настоящей работе и известных из литературы.

мов Pr ($r = 1.65 \text{ \AA}$), Ru ($r = 1.24 \text{ \AA}$) и составляют $2.7850(16)$ и $2.837(2) \text{ \AA}$ соответственно.

В структуре Gd₆Ru₂In присутствуют укороченные расстояния в колоннах из призм и антипризм. В тетрагональных призмах расстояния между атомами индия и гадолиния лежат в пределах $3.1468(13)$ – $3.2119(13) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов Gd ($r = 1.80 \text{ \AA}$) и In ($r = 1.63 \text{ \AA}$). В антипризмах, центрированных атомами Ru₂, межатомные расстояния Ru–Gd лежат в диапазоне $2.7892(19)$ – $3.0227(19) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов Gd ($r = 1.8 \text{ \AA}$) и Ru ($r = 1.34 \text{ \AA}$), при этом расстояние Gd₃–Ru₂, равное $2.7892(19) \text{ \AA}$, меньше суммы даже ковалентных радиусов атомов Gd ($r = 1.61 \text{ \AA}$) и Ru ($r = 1.24 \text{ \AA}$).

В структуре известного из литературы соединения Dy₆Fe_{1.72}In были обнаружены укороченные расстояния Fe–Fe ($2.294(1) \text{ \AA}$), а в структуре исследованного в настоящей работе интерметаллического соединения Gd₆Ru₂In, которое ему изоструктур-

но, расстояния между атомами рутения вдоль параметра c элементарной ячейки составляют $2.478(8) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов атома Ru и близко к сумме ковалентных радиусов атомов Ru. При этом расстояния между атомами Ru в других направлениях имеют обычные значения. Такое уменьшение межатомных расстояний может указывать на значительное химическое связывание между атомами переходного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции тройные интерметаллические соединения: R₂₆(Ru_xIn_{1-x})₁₇ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), Pr₂₁Ru_{8.2}In₅ и Gd₆Ru₂In. Все структуры полученных соединений имеют общий фрагмент, который представляет собой колонны различной длины из тетра-

гональных призм и антипризм из атомов РЗЭ с индием и рутением в центре соответственно.

Для всех представленных структур характерно наличие укороченных расстояний металл–металл: Nd–Ru, Nd–In, Pr–Ru, Pr–In, Gd–Ru, Gd–In, а в структуре Gd_6Ru_2In присутствует укороченное расстояние Ru–Ru, что может указывать на наличие значительного химического связывания между этими атомами. При этом расстояния между атомами Ru и In в структурах имеют обычные значения. Все полученные соединения имеют конгруэнтный характер плавления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания (№АААА-А21-121011590083-9) по теме “Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов”.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные данные для рентгеноструктурного анализа получены на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

Авторы благодарят С.Е. Филиппову за помощь в проведении термического анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Petrovic C., Pagliuso P.G., Hundley M.F., Movshovich R., Sarrao J.L., Thompson J.D., Fisk Z., Monthoux P. Heavy-Fermion Superconductivity in $CeCoIn_5$ at 2.3 K // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. V. 13. № 17. P. 337–342. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/17/103>
- Petrovic C., Movshovich R., Jaime M., Pagliuso P.G., Hundley M.F., Sarrao J.L., Fisk Z., Thompson J.D. A New Heavy-Fermion Superconductor $CeIrIn_5$: a Relative of the Cuprates? // *Europhys. Lett*. 2001. V. 53. № 3. P. 354–359. <https://doi.org/10.1209/epl/i2001-00161-8>
- Moshopoulou E.G., Fisk Z., Sarrao J.L., Thompson J.D. Crystal Growth and Intergrowth Structure of the New Heavy Fermion Materials $CeIrIn_5$ and $CeRhIn_5$ // *J. Solid State Chem*. 2001. V. 158. № 1. P. 25–33. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9052>
- Canepa F., Napolitano M., Fornasini M.L., Merlo F. Structure and Magnetism of Gd_2Co_2Ga , Gd_2Co_2Al and $Gd_{14}Co_3In_{2.7}$ // *J. Alloys Compd*. 2002. V. 345. № 1–2. P. 42–49. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00395-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00395-X)
- Kalychak Y.M., Zarembo V.I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D. Rare Earth-Transition Metal-Indides // Gschneider K.A., Pecharsky V.K., Bünzli J.-C. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. Elsevier, 2005. V. 34. № 218. P. 1–133.
- Kalychak Y.M., Zarembo V.I., Степень-Дамм Дж., Галаджун Я.В., Аксельруд Л.Г. Кристаллическая структура $Sm_{12}Ni_6In$ и родственных соединений // *Кристаллография*. 1998. Т. 43. С. 17–20. <https://doi.org/10.1134/1.170758>
- Zarembo V.I., Kalychak Y.M., Zavalu P.I.U. Кристаллическая структура $R_{14}Co_2In_3$ // *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 2. С. 352–355.
- Lukachuk M., Galadzhun Y.V., Zarembo R.I., Dzevenko M.V., Kalychak Y.M., Zarembo R.I., Rodewald U.Ch., Pöttgen R. New Rare Earth Metal-Rich Indides $RE_{14}Ni_3In_3$ (RE = Sc, Y, Gd–Tm, Lu) – Synthesis and Crystal Chemistry // *J. Solid State Chem*. 2005. V. 178. № 9. P. 2724–2733. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.021>
- Zarembo R.I., Pöttgen R. Rare Earth Metal-Rich Indides $RE_{14}Rh_{3-x}In_3$ (RE=Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) // *J. Solid State Chem*. 2007. V. 180. № 9. P. 2452–2458. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.06.005>
- Lukachuk M., Kalychak Y.M., Dzevenko M., Pöttgen R. On the Crystal Chemistry of $Tm_2Ni_{1.896(4)}In$, $Tm_{2.22(2)}Ni_{1.81(1)}In_{0.78(2)}$, $Tm_{4.83(3)}Ni_2In_{1.17(3)}$, and Er_5Ni_2In // *J. Solid State Chem*. 2005. V. 178. № 4. P. 1247–1253. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.11.023>
- Gulay N.L., Kösters J., Reimann M.-K., Kalychak Y.M., Pöttgen R. $Lu_{26}T_{17-x}In_x$ (T = Rh, Ir, Pt) – First Indium Intermetallics with $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$ -Type Structure // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci*. 2022. V. 77. № 10. P. 735–741. <https://doi.org/10.1515/znbn-2022-0111>
- Ярмолюк Я.П., Гринь Ю.Н., Олеш О.М. Кристаллическая структура соединений $R_{26}Ga_xCo_{17-x}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) и $R_{26}Ga_xNi_{17-x}$ (R = Ce, Pr, Nd, Sm) // *Кристаллография*. 1980. Т. 25. № 2. С. 248–255.
- Tursina A.I., Chervikov S.G., Noël H., Chernyshev V.V., Seropegin Y.D. Lanthanum Ruthenium Indide, $La_{21}Ru_{9+x}In_{5-x}$ (x = 1.2) // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*. 2010. V. 66. P. i40. <https://doi.org/10.1107/S1600536810014509>
- Moreau J.M., Paccard D., Parthe E. The Tetragonal Crystal Structure of R_3Rh_2 Compounds with R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*. 1976. V. 32. P. 1767–1771. <https://doi.org/10.1107/S0567740876006365>
- Шаблинская К.В., Грибанова В.А., Марушина Е.В., Куренбаева Ж.М., Мурашова Е.В. Тройные интерметаллические соединения церия с структурой $La_{23}Ni_3Mg_4$ // Матер. Всерос. науч. конф. с международным участием “II Байкальский материаловедческий форум”. Т. 1. (29 июня–5 июля) Россия: БНЦ СО РАН Улан-Удэ, 2015. С. 136–137.
- Tappe F., Schwickert C., Linsiger S., Pöttgen R. New Rare Earth-Rich Aluminides and Indides with Cubic Gd_4RhIn -Type Structure // *Monatsh. Chem*. 2011. V. 142. P. 1087–1095. <https://doi.org/10.1007/s00706-011-0622-3>
- Demchyna M., Belan B., Manyako M., Akselrud L., Gagor A., Dzevenko M., Kalychak Y. Phase Equilibria in the Dy–Fe–In System and Crystal Structure of $Dy_6Fe_{1.72}In$ // *Intermetallics*. 2013. V. 37. P. 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.01.010>
- Мурашова Е.В., Куренбаева Ж.М. Синтез и кристаллическая структура новых тройных интерметаллидов системы Ce–Ru–Ga с известными структурными типами // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 8. С. 833–840. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19080104>

19. *STOE WINXPOW*, Version 2.24. Stoe & Cie GmbH, Germany, Darmstadt, 2007.
20. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse. 1990. P. 127.
21. *Roissnel T., Rodriguez-Carvajal J.* Materials Science Forum // Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7). 2000. P. 118.
22. *Sheldrick G.M.* Crystal Structure Refinement with SHELXL // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Sheldrick G.M.* SADABS – Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction. University of Göttingen, 2004.
24. *Brandenburg K.* DIAMOND. Release 3.2k. Crystal Impact GmbH, Bonn. 2014.
25. *De Kozak A., Samouel M., Erb A.* Le Système DyF₃–Dy₂O₃ // Rev. Chim. Miner. 1980. V. 17. P. 440–444.
26. *De Kozak A., Samouel M., Chrétien A.* Les Systèmes GdF₃–MF (M = K, Rb, Cs) et GdF₃–Gd₂O₃ // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. P. 259–271.
27. *Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthé E.* Rare Earth-Iridium Compounds with Pu₅Rh₃ and Y₃Rh₂ Structure Types: Members of a New Structural Series with Formula R_{5n+6}T_{3n+5} // J. Less-Common Met. 1980. V. 76. № 1–2. P. 131–135.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90016-8)
28. *Tappe F., Schappacher F.M., Langer T., Schellenberg I., Pöttgen R.* Solid Solutions RE₁₆Rh_{11-x}Z_x (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm; Z = Ga, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi) – Centrosymmetric *n* = 2 Variants of Parthé’s Homologous Series A_{5n+6}B_{3n+5} // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2012. V. 67. P. 594–604.
<https://doi.org/10.5560/znb.2012-0070>
29. *Aronsson B.* The Crystal Structure of Mo₅Si₃ and W₅Si₃ // Acta Chem. Scand. 1955. V. 9. № 7. P. 1107–1110.
30. *Moreau J.M., Paccard D., Parthé E.* The Tetragonal Crystal Structure of R₃Rh₂ Compounds with R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1976. V. 32. P. 1767–1771.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876006365>
31. *Leon-Escamilla E.A., Corbett J.D.* Solid State Compounds with Tin-Tin Bonding. Yb₃₆Sn₂₃: A Novel Compound Containing Oligomeric Tin Anions // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 4. P. 738–743.
<https://doi.org/10.1021/ic980861x>
32. *Emsley J.* The Elements. Oxford: Oxford University Press, 1999. P. 255.

УДК 539.38548.74620.178.746.22

МИКРОСТРУКТУРА И УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ИГОЛЬЧАТОГО ФЕРРИТА В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МНОЖЕСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА УДАРНЫЙ ИЗГИБ

© 2023 г. М. М. Кантор¹, В. В. Судьин¹*, В. А. Боженков¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

Путем анализа результатов испытания на ударный изгиб большого количества образцов исследовано разрушение металла сварного шва, преимущественно состоящего из игольчатого феррита. Исследованный металл обладает очень широким интервалом вязко-хрупкого перехода, начинающимся при +20 и заканчивающимся ниже –60°C. В пределах исследованных температур наблюдаются 3 стабильных уровня ударной вязкости, переходы между которыми с понижением температуры определяют рассеяние работы разрушения образцов. Фрактографически вязко-хрупкий переход осуществляется за счет однократного изменения с вязкого механизма разрушения на скол. Зарождение трещин скола происходит на крупных зернах игольчатого феррита, различное взаиморасположение которых в очаге скола определяет уровень ударной вязкости образца. Путем сопоставления динамических кривых разрушения и макростроения излома показано, что трещины скола зарождаются в вершине стабильно растущей вязкой трещины. При этом на изломах можно выделить отдельные события скола, наблюдаемые на динамической кривой.

Ключевые слова: игольчатый феррит, ударный изгиб, хладноломкость, скол

DOI: 10.31857/S0002337X23040024, **EDN:** GLTAYG

ВВЕДЕНИЕ

В сварных соединениях низколегированных сталей возможно образование нескольких составляющих микроструктуры. Важнейшими из них являются различные модификации феррита и неметаллические включения [1]. Предпочтительной составляющей рассматривается игольчатый феррит (ИФ), само существование которого впервые было установлено именно в металле сварных соединений. Было показано, что трещина в ИФ возникает позже, чем в других структурных составляющих [2, 3]. Экспериментально установлено повышение ударной вязкости сварных соединений при увеличении в них объемной доли ИФ [4–10]. Образование ИФ протекает с низкой скоростью диффузии железа, и в некоторых работах ИФ рассматривается как вид бейнита [3]. Однако образование карбидов на границах зерен ИФ говорит о достаточно высокой скорости диффузии углерода [11, 12]. Особенности ИФ являются малый размер и вытянутая форма зерна.

Согласно современным представлениям, обобщенным в ряде обзоров [3, 13, 14], образуется ИФ следующим образом: в процессе гамма–альфа-превращения в результате специфических условий на поверхности внутризеренных неметаллических включений подходящего типа образуются зародыши ИФ. Большое количество неметаллических включений в сварном шве приводит к одновременному образованию множества зародышей. Вследствие этого внутри зерна исходного аустенита возникает множество зерен ИФ, размер которых лимитируется пространством для роста, ограниченными соседними зародышами и границами аустенитного зерна. Одновременно происходит процесс формирования феррита на границах зерен исходного аустенита, в результате которого образуются крупные зерна зернограничного феррита. Конкуренция между процессами образования ферритных фаз внутри или по границам аустенитных зерен во многом определяет микроструктуру и свойства получаемого сварного соединения.

Особенности разрушения металла сварных швов, содержащих ИФ, также связаны со взаимо-

действием между неметаллическими включениями, крупнозернистыми структурными составляющими и ИФ. Деформация, возникающая на ранних этапах деформирования образца, неравномерна [2]. Более прочный ИФ [15] деформационно упрочняется после того, как произойдет упрочнение менее прочного зернограничного феррита. Хрупкие неметаллические включения, находящиеся в деформирующихся зернах, разрушаются с образованием микроскопических трещин скола [2]. Последующий переход трещины скола в ферритное зерно может являться критическим событием [2, 16], после которого наступает макроскопическое хрупкое разрушение.

Склонность к хрупкому разрушению оценивают по температурам перехода от вязкого разрушения к хрупкому. Температуру такого перехода можно оценить по повышенному рассеянию значений ударной вязкости, уровню ударной вязкости, соотношению вязкой и хрупкой составляющих излома. На основе изучения рассеяния ударной вязкости показано очень неравномерное распределение ударной вязкости и пластичности в основном металле [17]. Также показана микроструктурная природа неравномерного распределения вязкости в околосшовной зоне [18]. Очаги скола, ассоциированные с неметаллическими включениями, описаны почти во всех работах, где обсуждается фрактография разрушения сварных швов [2, 16, 19–25]. Напряжение скола, измеренное в испытаниях на трещиностойкость, тем меньше, чем больше размер неметаллического включения в фокусе очага скола [16, 21, 24]. Это наблюдение согласуется с тем, что на крупных включениях трещины зарождаются с большей вероятностью [20]. Аналогичным образом напряжение скола связано с размером очаговой фасетки [19]. В целом такое поведение согласуется с представлениями о зависимости между напряжением скола и размером ячейки разрушения, определяемым границами свободного движения дислокаций (1). В случае исследованного металла в роли такой ячейки может выступать неметаллическое включение или ферритное зерно [26]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{E\gamma}{\pi(1-\nu^2)d}}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга, γ – поверхностная энергия, ν – коэффициент Пуассона, d – размер ячейки разрушения.

Возможность остановки трещины скола, возникшей в зернограничном феррите, во многом определяется локальной микроструктурой окружения этого зерна. Так, в ряде работ отмечено образование отдельных фасеток скола в области стабильного роста первоначальной вязкой трещины [23, 24] и очаговых фасеток скола в области хрупкого излома, со всех сторон окруженных гребнями вязкого ямочного излома [19].

После возникновения трещины ее распространение в основном проходит по цепи зерен зернограничного феррита [2, 27], что свидетельствует о более высокой сопротивляемости ИФ распространению трещин скола. При этом, в некоторых работах отмечается, что оставшиеся после роста трещин скола участки ИФ могут разрушаться вязко [2, 28]. Повышенную сопротивляемость ИФ сколу обычно связывают с малым размером зерна и высокой разориентацией между соседними зернами, обусловленной ориентационными соотношениями γ – α -превращения [29].

Обычно помимо ИФ микроструктура сварного соединения содержит другие структурные составляющие на основе α -Fe. Это обстоятельство затрудняет понимание свойств ИФ, в т. ч. в переходном интервале.

Важнейшим свойством любого материала на основе α -Fe, в т. ч. ИФ, является склонность к хрупкому разрушению, определяемая особенностями температурного интервала вязко-хрупкого перехода. Температурный интервал перехода ИФ изучен недостаточно из-за того, что в объектах экспериментальных исследований всегда присутствовало большое количество других ферритов. Известно влияние размера зерен феррита на ударную вязкость. В работе [30] экспериментально установлено, что при измельчении зерен феррита вплоть до 1 мкм температурный интервал перехода от вязкого к хрупкому состоянию смещается в область низких температур, а также увеличиваются абсолютные значения работы разрушения как на верхней, так и на нижней полках.

В последнее время были развиты представления о том, что поведение ферритно-перлитных сталей в переходном интервале зависит не только от размеров и природы элементов микроструктуры, но также и от соотношения более хрупкой и более пластичной структурных составляющих. В низколегированных сталях, содержащих достаточное количество перлита, наблюдали двухстадийную картину вязко-хрупкого перехода [31]. Представления о двухстадийном переходе и ранее связывали с двухстадийностью изменения механизма разрушения [32].

Показано, что даже в основном металле вязкость и пластичность распределены неравномерно [17]. Это обстоятельство не учитывается в большинстве исследований, хотя такая неравномерность может приводить к неоднозначности фрактографических наблюдений, которые справедливы только для индивидуальных пар “измеренное значение ударной вязкости–морфология излома”. В настоящей работе были проведены множественные испытания образцов сварного соединения низколегированной стали, микроструктура которого состояла преимущественно из ИФ.

Таблица 1. Составы металла сварного шва и основного металла

Образец	Содержание элементов, мас. %											
	Si	Mn	Ni	P	Cu	Cr	Al	C	Ti	Nb	S	Zr
Сварной шов	0.481	1.507	0.258	0.010	0.083	0.040	0.017	0.061	0.030	0.014	0.0048	0.013
Основной металл	0.587	1.543	0.059	0.010	0.111	0.044	0.038	0.104	0.006	0.010	0.0017	0.014

Примечание. Остальное железо.

Таблица 2. Сравнение механических свойств при статическом растяжении сварного шва и основного металла

Образец	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Сварной шов	561 ± 4	425 ± 7	18 ± 1	80 ± 2
Основной металл	561 ± 6	456 ± 6	23 ± 2	80 ± 2

Примечание. σ_B – временное сопротивление, $\sigma_{0.2}$ – условный предел текучести, δ – относительное удлинение, ψ – относительное сужение.

Целью данной работы являлось количественное изучение микроструктуры сварного соединения с преобладанием ИФ, определение интервала вязко-хрупкого перехода для полученной микроструктуры и их связи с поведением ИФ в переходном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы сварные соединения листов стали 09Г2С после закалки с отпуском. Двухстороннее стыковое сварное соединение пластин стального проката толщиной 14 и длиной 1500 мм выполнялось в вертикальном положении.

Сварка всех слоев шва (корневого, заполняющих, облицовочных, шва с обратной стороны стыка) производилась с подогревом кромок методом механизированной сварки порошковой проволокой в смеси аргона и углекислого газа.

Концентрации углерода и серы измеряли методом инфракрасной спектроскопии по количеству газообразных CO_2 и SO_2 , выделившихся при окислительном плавлении в керамическом тигле в индукционной печи с плавнем на анализаторе Leco CS-600.

Концентрации химических элементов, кроме углерода, определяли при помощи атомно-эмиссионного спектрометра тлеющего разряда Leco GDS-850A. Составы металла сварного шва и основного металла представлены в табл. 1.

Макроструктура полученного сварного соединения представлена на рис. 1. Наблюдается несколько слоев сварного шва, причем их ширина увеличивается от корневого к облицовочным.

Средние значения механических свойства основного металла и металла сварного шва, определенные по результатам испытания трех образцов, представлены в табл. 2.

Для испытаний на ударный изгиб были использованы стандартные образцы размером $10 \times 10 \times 55$ мм с V-образным надрезом, изготовленные по ГОСТ 9454-78. Образцы были вырезаны перпендикулярно сварному шву. Надрез наносился по оси шва перпендикулярно толщине листа.

Испытания на ударный изгиб были проведены на инструментированном маятниковом копре Roell Amsler RKP-450 (Zwick/Roell). Энергия маятника копра составляла 450 Дж, скорость – маятника 5.24 м/с. Множественные испытания проводились при температурах -60 , -40 , -20 , 0 , и $+20^\circ\text{C}$ по 15 образцов на температуру. При этом

**Рис. 1.** Общий вид сечения сварного шва.

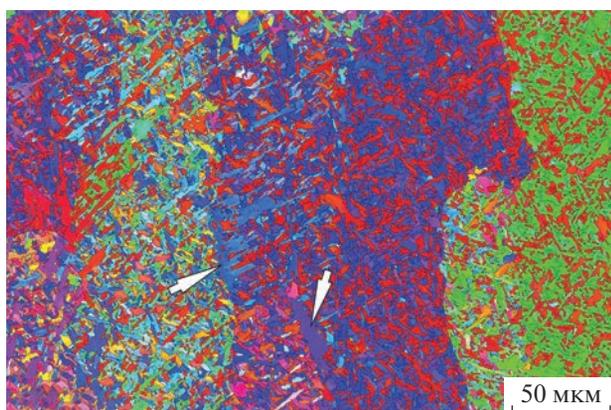


Рис. 2. Микроструктура области первичной кристаллизации сварного шва (стрелками отмечены отдельные зерна зернограничного феррита).

руководствовались требованиями к испытаниям при минимальной температуре, возможной при строительстве и эксплуатации конструкции из низколегированной стали в арктических условиях [33]. Для каждого образца была записана динамическая кривая разрушения в координатах усилие–прогиб образца.

Для образцов, испытанных на ударный изгиб, были получены изображения изломов с помощью макрофотографической станции на основе Canon (EOS 6D + Macro Photo Lens MP-E 65mm). На изображениях были выделены области вязкого и хрупкого разрушения и рассчитана доля вязкой составляющей как отношение площади вязкой части излома ко всей площади излома. При этом вязкий излом не разделялся на область под надрезом, боковые крылья и долом, а измерялась его суммарная площадь. Для всех образцов по цифровым снимкам было измерено расстояние между вершиной надреза и началом участка хрупкой трещины.

Поверхности разрушения образцов исследовали с использованием двухлучевой системы Cross-Beam 1540 EsB (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Определение очагов зарождения скола проводили, анализируя направления распространения разрушения по виду речного узора на фасетках. Для установления состава неметаллических включений, обнаруживаемых на изломе, использовали приставку для рентгеноспектрального микроанализа Inca X-Act (Oxford Instruments) с комплексом программного обеспечения Aztec (Oxford Instruments). Для ориентационного картирования методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) использовали приставку Nordlyss S (Oxford Instruments). Первичную обработку дифракционных данных проводили с использованием комплекса программного обеспечения HKL Channel 5 (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

С точки зрения микроструктуры сварной шов можно разделить на несколько областей, относящихся либо к первично закристаллизованному металлу, либо к металлу, подвергнутому после первичной кристаллизации нагреву от наложения последующих проходов шва.

Область первичной кристаллизации металла сварного шва преимущественно состоит из игольчатого феррита (рис. 2) с вкраплениями отдельных зерен зернограничного феррита.

Поскольку картирование методом ДОЭ дает информацию непосредственно о каждом отдельном зерне, для более информативной характеристики микроструктуры определяли средневзвешенный по площади размер зерна. Для этого каждому зерну присваивался вес, равный его площади, и среднее значение определялось по следующей формуле:

$$\bar{d}_w = \frac{\sum_{i=1}^n (w_i d_i)}{\sum_{i=1}^n (w_i)},$$

где w_i – вес отдельного зерна, равный его площади, d_i – диаметр отдельного зерна. Диаграммы распределения средневзвешенного по площади размера зерна для всех областей сварного шва и чистого ИФ приведены на рис. 3. Распределение для всего шва построено по 8 картам ориентации кристаллитов, полученных с трех образцов. Суммарная площадь карт составляет 0,25 мм², всего на них зарегистрировано 37516 зерен. Модальный размер составляет 2,9 мкм, медианный – 4,9 мкм. Доля зернограничного феррита в металле шва составляет 3%. Преимущество гистограммы средневзвешенного по площади размера зерна заключается в наглядном отображении того, как распределена доля площади, занимаемая зернами каждого размера.

Микроструктура сварного шва неоднородна, и в первично закристаллизованном металле присутствуют области, содержащие отдельные крупные зерна зернограничного феррита. В областях, состоящих только из ИФ, модальный размер составляет 2,9 мкм, медианный – 3,4 мкм, при этом практически отсутствуют зерна с эквивалентным диаметром более 10 мкм. Таким образом, по данным ДОЭ, диапазон размеров зерен зернограничного феррита составляет 10–40 мкм.

Распределение разориентации границ зерен отличается от случайного. В нем преобладают границы с углом разориентации менее 20° и более 45° (рис. 4а). При этом распределение таких границ в микроструктуре случайно, без явных кластеров (рис. 4б).

Распределение соотношения осей эквивалентных эллипсов (СОЭЭ) указывает на вытянутость

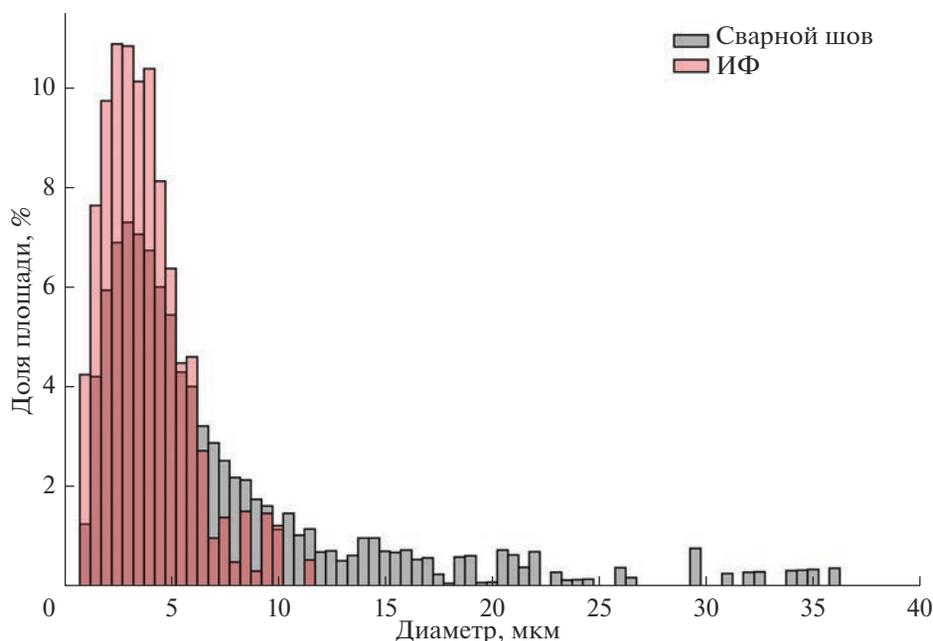


Рис. 3. Распределение средневзвешенного по площади размера зерна для всех областей сварного шва (серое) и для области, состоящей только из игольчатого феррита (красное).

зерен. Так, 50% зерен имеют СОЭЭ более 2.3. Это соответствует наблюдаемой форме зерен как ИФ, так и зернограничного феррита.

В области первичной кристаллизации встречаются отдельные образования зернограничного феррита. Эти образования имеют вытянутую форму, при этом непрерывная сетка зернограничного феррита по всему сварному шву не образуется (рис. 5).

В зоне термического воздействия последующих проходов сварки на металл первичной кристаллизации наблюдается образование тонких полос частично полигонизированного феррита (рис. 6).

Неметаллические включения сварного шва имеют округлую форму и состоят преимущественно из силиката марганца с крупными выделениями оксида титана.

На рис. 7 представлено распределение значений ударной вязкости при температурах от -60 до $+20^{\circ}\text{C}$ на скрипичной диаграмме. Ширина закрашенной области на графике соответствует плотности вероятности нахождения значения ударной вязкости на соответствующем уровне, вычисленной по методу, изложенному в [34] при помощи библиотеки методов SciPy языка программирования Python, точками обозначены экспериментально определенные значения. В совокупной выборке можно провести верхнюю и нижнюю огибающие, проходящие соответственно через верхний и нижний уровни ударной вязкости. Верхний уровень при температуре испытания $+20^{\circ}\text{C}$ совпадает с верхней полкой — 100% вязкого разрушения — и со-

ответствует вязкости 250 Дж/см^2 . Нижний уровень составляет 90 при $+20$ и 25 Дж/см^2 при -60°C .

Факт уменьшения максимальных значений при понижении температуры позволяет утверждать, что с понижением температуры испытаний ударная вязкость понижается. Однако, несмотря на то что в данном исследовании изучали микроструктуру, преимущественно состоящую только из одной структурной составляющей, имеет место значительное рассеяние результатов измерений, что является важной особенностью переходного интервала. Размах рассеяния составляет порядка 120 Дж/см^2 при всех температурах испытания. Рассеяние величин ударной вязкости является важным признаком переходного интервала хладноломкости и результатом неравномерного распределения вязкости в микроструктуре [17].

Фрактографическое исследование изломов показало, что при температуре $+20^{\circ}\text{C}$ часть образцов разрушается с образованием излома, на 20% состоящего из фасеток скола, что говорит о не полном переходе к вязкому разрушению. С понижением температуры доля вязкого излома снижается, доходя до 40% при -60°C (рис. 8).

Таким образом, переход от вязкого разрушения к хрупкому, по результатам измерения ударной вязкости, исходя из рассеяния ее величин начинается при температуре $+20^{\circ}\text{C}$. Ориентируясь на появление в изломах областей фасеток скола, составляющих до 20% площади поверхности, также можно утверждать, что переход от вязкого к хрупкому разрушению происходит уже при $+20^{\circ}\text{C}$. Высо-

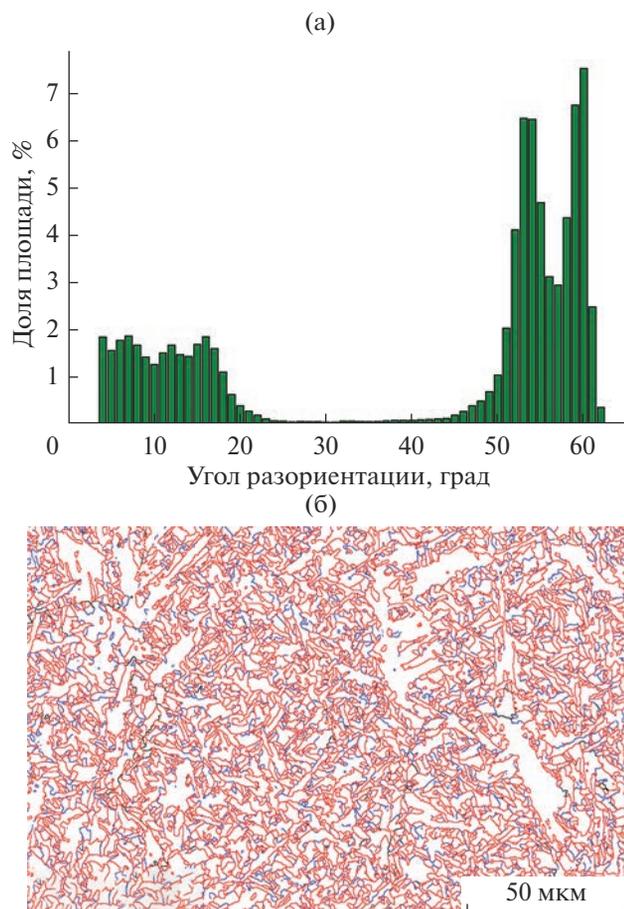


Рис. 4. Распределение углов разориентации кристаллитов для всех областей сварного шва (а) и карта разориентации границ кристаллитов (синим цветом обозначены границы с углом разориентации более 10°, черным – более 20°, красным – более 35°) (б).

кое рассеяние значений ударной вязкости при температуре -60°C и доля вязкого излома около 40% говорят о том, что переход от вязкого разрушения к хрупкому заканчивается при температуре ниже -60°C и при дальнейшем снижении температуры испытания следует ожидать более низких значений ударной вязкости. Известно, что значения температуры перехода, определенные по ударной вязкости и по соотношению хрупко-вязкой составляющей в изломах, могут не совпадать [35]. Учитывая неопределенность экспериментальной оценки температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому, ее величину рассматривают как условную и являющуюся предметом соглашения [36–38]. Принимая во внимание, что в данном случае важно расположение температурного интервала испытаний относительно температуры перехода, считаем эту температуру большей или равной $+20^{\circ}\text{C}$. Иными словами считаем, что температуры испытаний от -60 до $+20^{\circ}\text{C}$ лежат внутри переходного интервала.

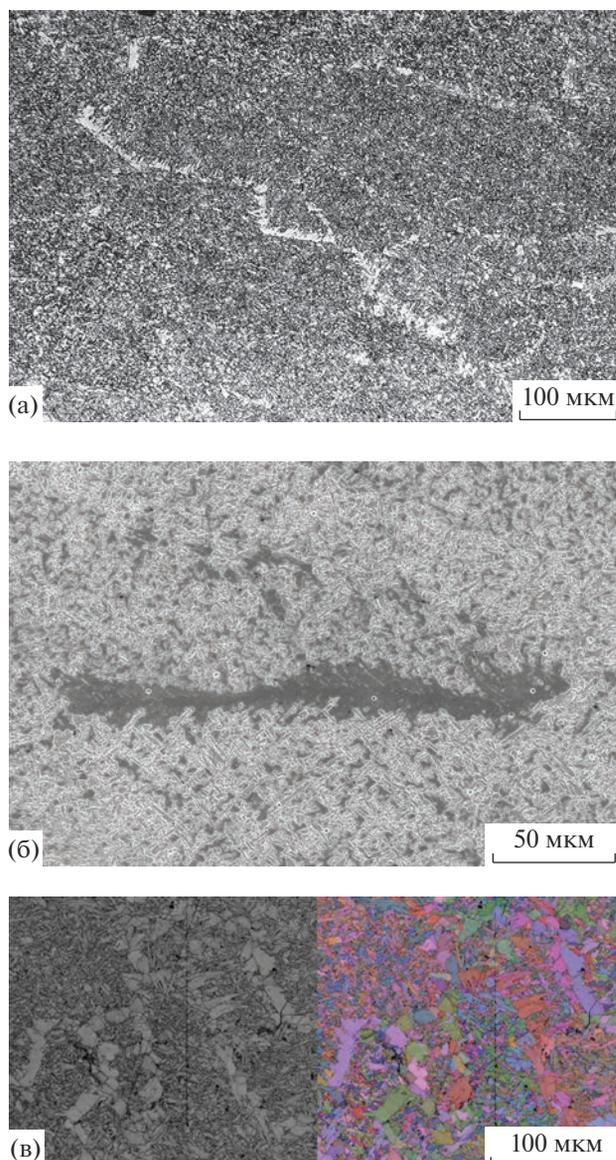


Рис. 5. Формы присутствия зернограницного феррита в исследованном сварном шве: а – оптическая микроскопия, б – растровая электронная микроскопия, в – ориентационное картирование.

При микрофрактографическом анализе изломов мы считаем признаком хрупкого разрушения наблюдение фасеток скола, а признаком вязкого разрушения наблюдение ямок. При этом скол определяли по образованию плоских участков излома с характерными линиями речного узора. Гребни рассматриваем как деформационную особенность транскристаллитного распространения трещин скола, обусловленную несовпадением плоскостей скола в соседних зернах [28, 39].

Строение поверхности хрупкого разрушения изученных образцов различается в зависимости от

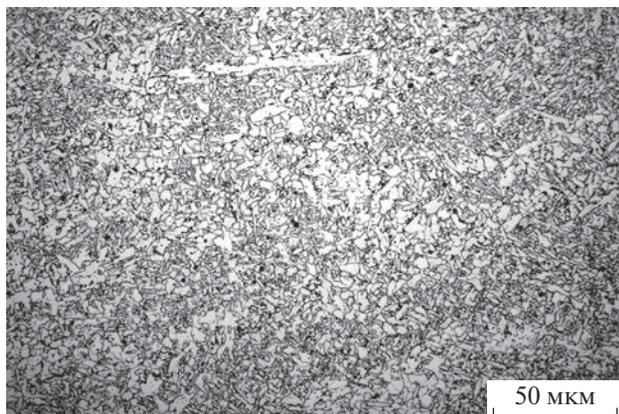


Рис. 6. Частично полигонизированная микроструктура в области повторного нагрева сварного шва.

структурной составляющей, через которую распространялась трещина.

В ИФ из-за малого размера зерна размер гребней вязкого излома, образующихся между фасетками, близок к размеру самих фасеток. Фракто-

графически картина разрушения такой микроструктуры выглядит как хаотично расположенные области с речным узором, разделенные гребнями и областями вязкого ямочного излома так, что суммарно плоские участки составляют менее 30% занимаемой площади (рис. 9). Исследование сечений изломов вблизи поверхности разрушения показало, что в отличие от фасеток скола в полигональном феррите области пластической деформации не локализованы вблизи границ зерен, а образуют непрерывную пластическую зону под изломом глубиной порядка 15 мкм (рис. 10). Такую деформацию некоторые авторы связывают с разрушением по механизму квазискола [31]. При этом наблюдаемые деформационные особенности появляются уже после образования фасеток [39], механизм формирования которых можно охарактеризовать как транскристаллитный скол по кристаллографическим плоскостям на основе наблюдения линий речного узора на таких фасетках. Также определенная деформация зерен создается при макроскопическом изменении формы образца. Наличие деформации под поверхностью фасеток, обусловленной макроскопическим

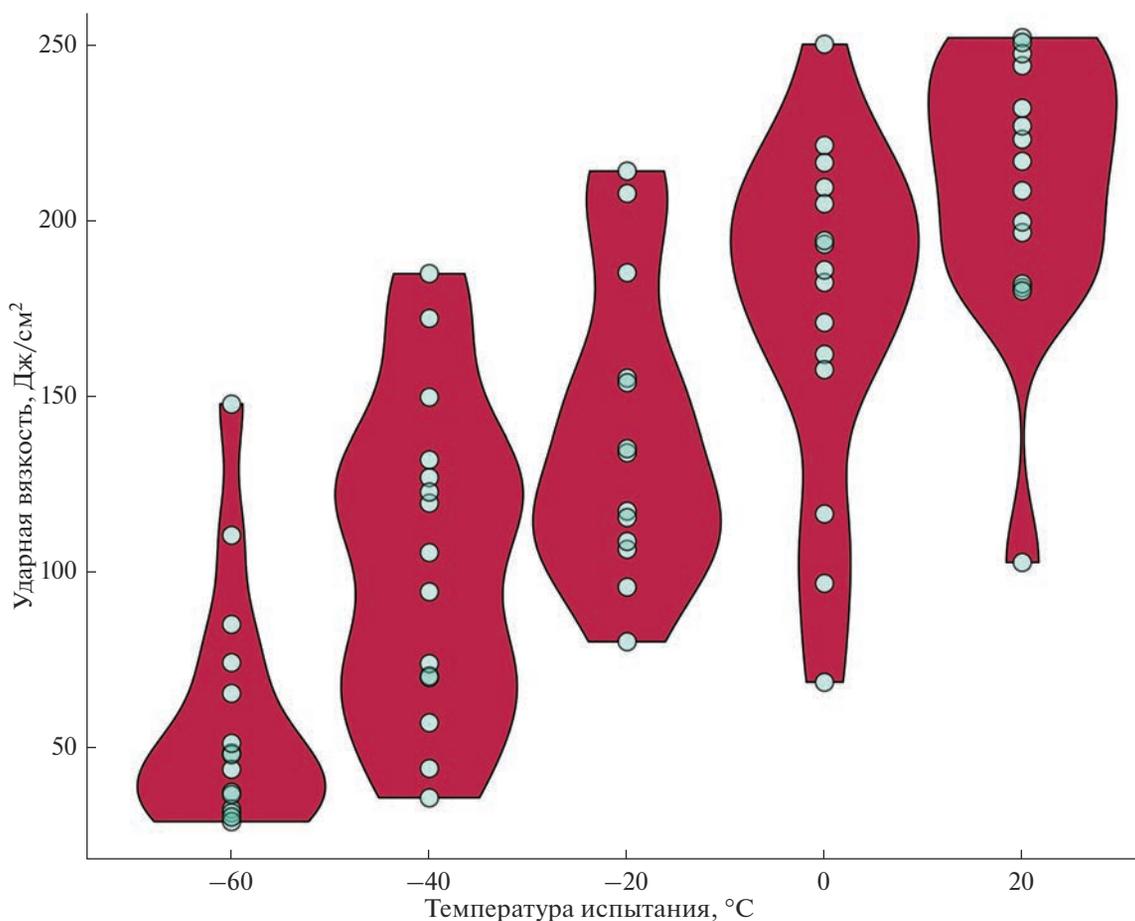


Рис. 7. Серийная кривая испытаний на ударный изгиб металла сварного шва в виде скрипичных диаграмм.

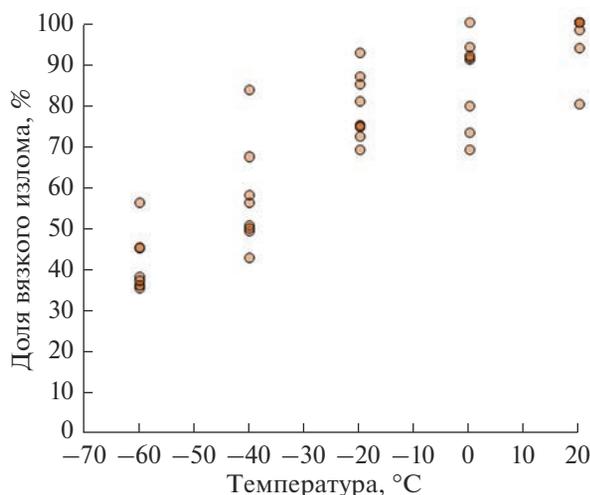


Рис. 8. Зависимость доли вязкого излома от температуры испытания на ударный изгиб.

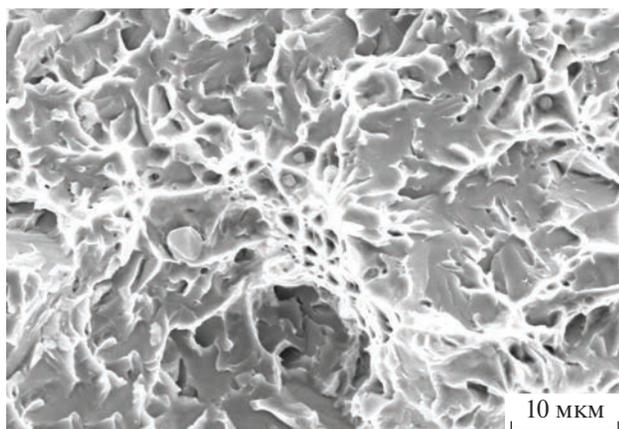


Рис. 9. Характерный вид поверхности хрупкого излома ИФ.

изгибом, также не может указывать на их образование по механизму квазискола.

При прохождении трещины через отдельное зерно зернограницного феррита образуется круп-

ная фасетка, окруженная областью разрушенного ИФ (рис. 11).

Распространение трещины скола через полигонизированную микроструктуру, образованную при термическом воздействии повторных проходов сварки на микроструктуру ИФ, приводит к образованию излома, состоящего из отдельных хорошо разделимых фасеток размером порядка 5–10 мкм (рис. 12).

Различия между микроскопическим строением отдельных фасеток, образовавшихся при различных температурах, не наблюдали. При всех температурах фасетки обладают речным узором, что позволяет охарактеризовать механизм их разрушения как скол. Также изменение температуры испытания не приводит к изменению вида гребней вязкого излома между фасетками.

Для изученных изломов характерно образование большого количества очагов зарождения скола — десятки на излом. Характерный очаг скола сварного шва имеет вид фасетки с речным узором, расходящимся от ее центра к краям во все стороны с неметаллическим включением в точке пересечения линий речного узора. Такие неметаллические включения представляют собой оксид титана в смеси с алюмосиликатом марганца (рис. 13), они обычно расколоты — части включения наблюдаются на обеих ответных половинах образца.

Фасетки, составляющие очаги скола, расположенные в области макроскопического хрупкого излома, обычно крупнее окружающих фасеток (рис. 14).

Характерной особенностью является появление отдельных фасеток скола или областей, состоящих из нескольких объединенных фасеток, внутри вязкого излома некоторых образцов, не образующих заметных оптическими методами участков макроскопического хрупкого излома (рис. 15).

Размер таких микроскопических областей скола зависит от температуры испытания. С повышением температуры их размер увеличивается. Если при температуре испытания -60°C наблюдаются лишь одиночные фасетки диаметром 10–50 мкм, то при $+20^{\circ}\text{C}$ в областях вязкого разрушения могут

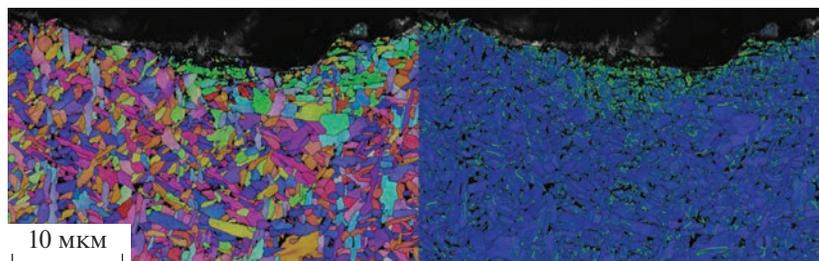


Рис. 10. Ориентационная карта области вблизи поверхности разрушения ИФ: слева — цветовая кодировка ориентации кристаллитов в координатах обратных полюсных фигур, справа — цветовая кодировка локальной разориентации.

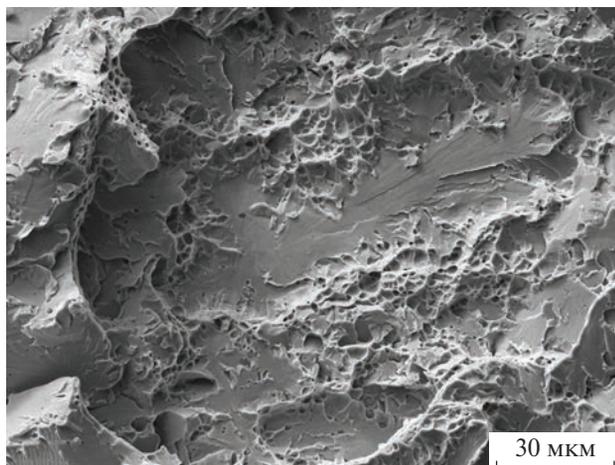


Рис. 11. Характерный вид поверхности хрупкого излома единичного зерна зернограничного феррита, окруженного ИФ.

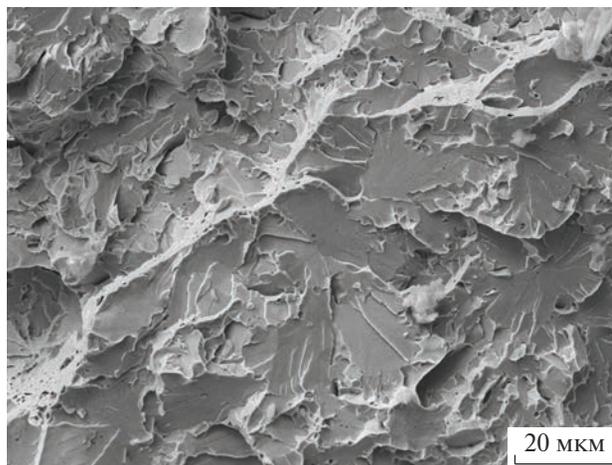


Рис. 12. Характерный вид поверхности хрупкого излома частично полигонизованного ИФ.

быть обнаружены участки скола, объединяющие 10–20 фасеток со средним суммарным размером порядка 200 мкм (рис. 16).

Линии речного узора в таких фасетках, расположенных среди вязкого излома, сходятся на неметаллических включениях, в которых зародились трещины скола, перешедшие в ближайшие зерна феррита.

При этом исследование сечений, проходящих через отдельные фасетки в области вязкого излома, показало, что такие фасетки образуются в отдельных крупных зернах зернограничного феррита, окруженных мелкозернистым ИФ (рис. 17).

Образование отдельных фасеток в области первоначальной вязкой трещины может рассматриваться как элементарный акт зарождения и остановки трещины скола. При этом разрушение образцов сопровождается чередованием таких стадий зарождения и остановки трещины и на макроскопическом уровне.

На динамической кривой информация о распространении трещины скола представлена вертикальной ступенькой, абсцисса которой характеризует положение бойка в момент возникновения и остановки трещины скола (или прогиб образца). Положение верхней точки ступеньки показывает усилие, приложенное к образцу в момент возникновения трещины скола, а положение нижней точки ступеньки – усилие, приложенное к образцу в момент остановки трещины скола. Разность между этими значениями в первом приближении характеризует уменьшение рабочего сечения образца.

На рис. 18а, 18в представлены динамические кривые разрушения, на которых отмечено несколько последовательных резких спадов усилия, отделенных друг от друга участками стабильного снижения нагрузки. С использованием цифровых снимков была построена зависимость расстояния между надрезом и ближайшей точкой области скола от прогиба образца в момент образования первой ступеньки спада усилия. Построенная за-

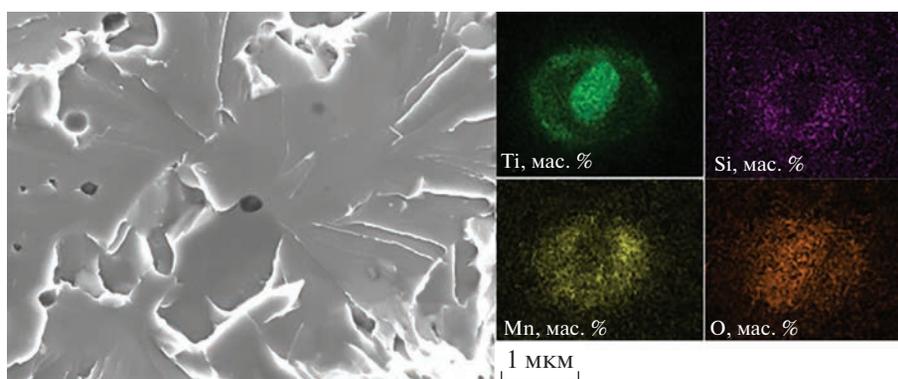


Рис. 13. Неметаллическое включение в очаге скола.

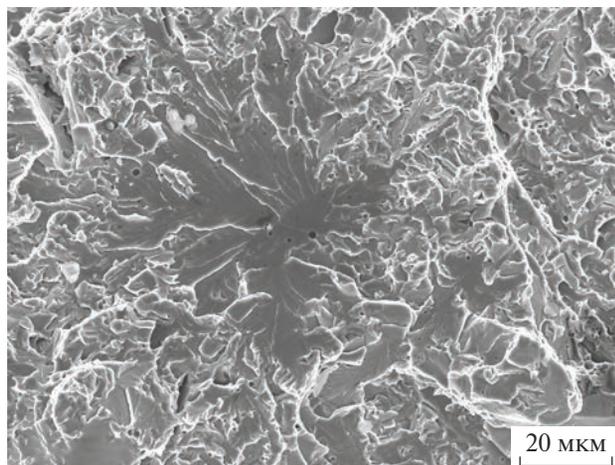


Рис. 14. Фасетка в очаге скола.

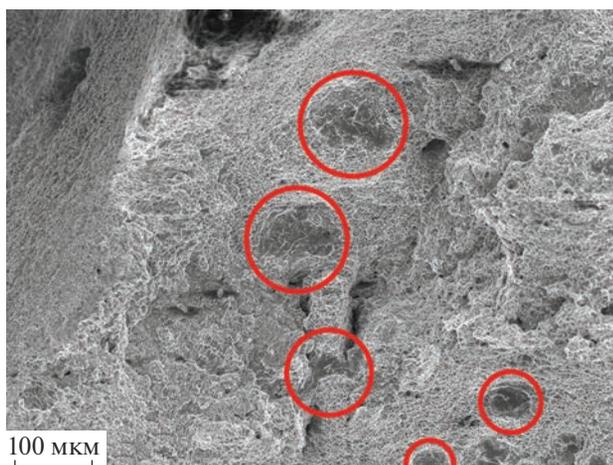


Рис. 15. Отдельные фасетки скола в области вязкого излома.

висимость приведена на рис. 19. Высокая корреляция измеренных величин подтверждает, что ступеньки связаны именно с образованием участков трещин скола, а также что трещина скола зарождается в непосредственной близости от границы фронта растущей вязкой трещины, что соотносится с фрактографическими наблюдениями. При этом один участок скола, окруженный вязким изломом, образует одну ступеньку. С использованием построенной кривой на изломах образцов, разрушение которых сопровождалось образованием нескольких ступенек на динамической кривой, были отмечены точки предполагаемой остановки и зарождения новых участков макроскопического хрупкого излома (рис. 18б, 18г).

Примечательно, что на изображениях изломов предсказанные расстояния от надреза до области хрупкого излома совпадают с реальными для второго и последующих повторных зарождений тре-

щины скола. При этом наблюдаются как циклы зарождения-остановки при росте трещины в одном направлении, так и независимое зарождение трещин скола в разных частях образца в разные моменты времени с последующей их остановкой.

На полученных динамических кривых при этом наблюдается протяженная область плавного снижения усилия после нескольких или одного скачкообразного падения. Измерение отношения работы, затраченной до образования первой трещины скола, к общей работе разрушения показывает, что вязкий долом составляет в среднем 40% от общей энергии разрушения образца сварного соединения.

Исследование образцов методом микрофрактографии и анализ динамических кривых дают представление о разрушении в разных масштабах. На динамических кривых не отражаются отдельные события скола, которые можно наблюдать на поверхности разрушения при помощи РЭМ, т. к. они приводят к слишком маленькому изменению сечения образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рассмотрения отдельных результатов измерения при одной и той же температуре испытания можно прийти к заключению о существовании трех уровней вязкости. При температурах от +20 до -20°C наблюдается переход от верхнего уровня к промежуточному, сопровождающийся рассеянием значений между этими двумя уровнями (250–125 Дж/см²). При температурах от -20 до -60°C наблюдается переход от промежуточного уровня к нижнему (125–30 Дж/см²), также сопровождающийся рассеянием. Рассеяние величин ударной вязкости при одной и той же температуре испытаний является следствием локальной неоднородности пластической деформации. Примечательной чертой промежуточного уровня являются одинаковые величины вязкости. Уровень вязкости от 90 до 120 Дж/см² можно наблюдать при всех температурах испытаний от -60 до 0°C. Верхний уровень вязкости отражает предельную вязкость феррита без учета охрупчивающего влияния неоднородностей микроструктуры и неметаллических включений. Нижний уровень вязкости приводит к разрушению, поглощенная энергия которого в определяющей степени зависит от макроскопической вязкой деформации. Промежуточный уровень характеризуется наибольшим рассеянием ударной вязкости.

Наглядно распределение значений ударной вязкости представлено на скрипичной диаграмме (рис. 7). Также 3 моды наблюдаются и на частотном распределении значений ударной вязкости суммарной совокупности всех результатов испытаний (рис. 20). Аналогичные результаты были получены ранее при множественных испытаниях

на ударный изгиб основного металла той же стали [40]. На рис. 21 приведено распределение значений ударной вязкости основного металла стали 09Г2С в состоянии после закалки с отпуском, построенное по результатам множественных испытаний при температурах от -60 до $+20^{\circ}\text{C}$ (по 75 образцов на температуру). В распределении наблюдаются две моды — 220 и 300 Дж/см². Разрушения одинаковой энергоемкости при разных температурах испытаний наблюдали и на горячекатаном металле стали той же плавки. В частности, значения от 120 до 175 Дж/см² наблюдали при температурах от -60 до -20°C . Наблюдение разрушений одинаковой энергоемкости является признаком двухстадийного разрушения в переходном интервале температур. Различия в механизмах разрушения стали с изменением микроструктуры описаны и в других работах [31, 41].

Наивысшие величины ударной вязкости ИФ, достижимые при каждой температуре испытаний, можно рассматривать как предельную вязкость ИФ без учета охрупчивающего влияния неоднородностей микроструктуры и неметаллических включений [40]. Эти величины составляют верхнюю огибающую. Минимальные значения при каждой температуре испытаний определяются степенью макроскопической вязкой пластической деформации, предшествующей разрушению, и составляют нижнюю огибающую.

Можно предположить, что образование среднего плато ударной вязкости внутри интервала вязко-хрупкого перехода является общим явлением для микроструктур, содержащих две составляющие, заметно отличающиеся по температуре перехода от вязкого разрушения к хрупкому. В нашей работе хрупкой составляющей, трещины скола в которой зарождаются легче, является зернограничный феррит, а более вязкой — ИФ. В работах [31, 41], в качестве таких составляющих выступали феррит и перлит, а в работе [40] — феррит и бейнит. Во всех указанных случаях общим является существование разрушений одинаковой энергоемкости при различных температурах испытаний. Это может быть объяснено существованием в металле структурных составляющих, которые отличаются по температуре перехода от вязкого разрушения к хрупкому. При этом происходит образование нескольких уровней ударной вязкости с соответствующим разделением общего переходного интервала на части, каждая из которых соответствует переходу между выделенными уровнями.

Разрушение металла исследованного сварного соединения происходит с остановкой трещины скола задолго до полного разрушения образца, что не характерно для основного металла или металла околошовной зоны [42]. На динамических кривых, приведенных на рис. 18, это проявляется в длинном хвосте спада усилия после ступенек,

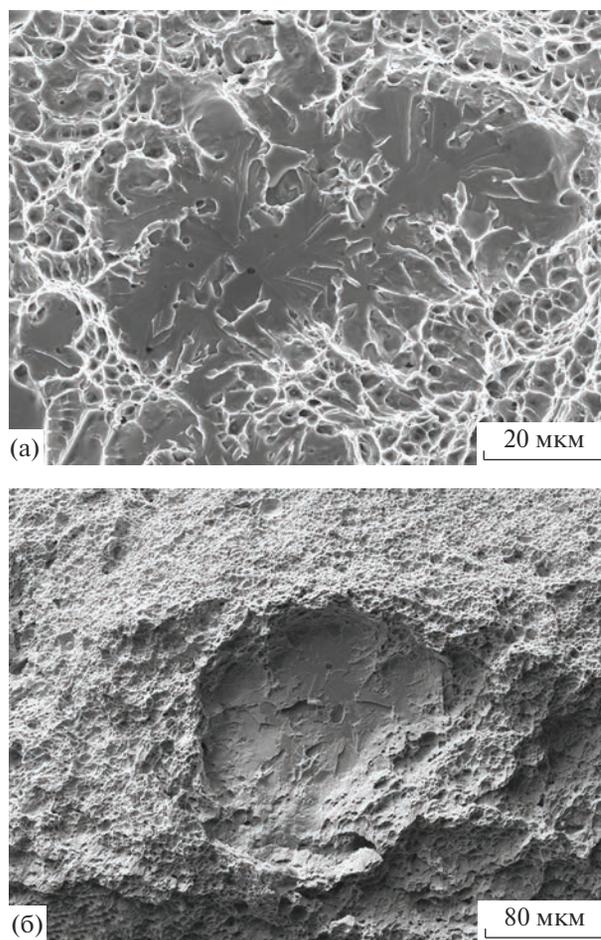


Рис. 16. Отдельные фасетки скола в области вязкого излома при различных температурах испытания: -60 (а), $+20^{\circ}\text{C}$ (б).

соответствующих образованию хрупкого излома. Температурные зависимости для значений работы, произведенной до образования и после остановки макроскопической трещины скола, представлены на рис. 22.

На температурных зависимостях отмечается рассеяние значений энергии, затраченной на разрушение образца как до образования трещины скола, так и в области вязкого долома — после остановки трещины скола. Связь рассеяния значений ударной вязкости с различиями в прогибе, при котором образуется трещина скола в образцах, испытанных при одной температуре, была показана ранее [42, 43]. Новым наблюдением является рассеяние значений ударной вязкости после остановки трещины скола. Поскольку высокая энергия долома не характерна для низколегированных сталей, рассеяние этой энергии при их испытаниях ранее не наблюдалось. При этом в случае разрушения ИФ эта часть рассеяния ударной вязкости вносит существенный вклад в общее рассеяние. Увеличение суммарного рассеяния

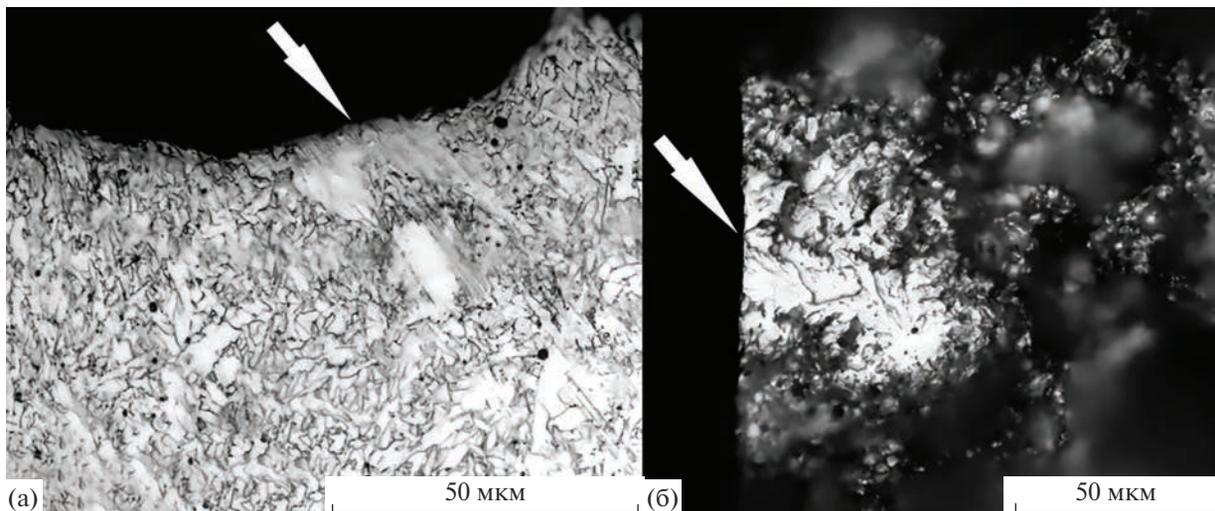


Рис. 17. Сечение отдельной фасетки скола в области вязкого излома.

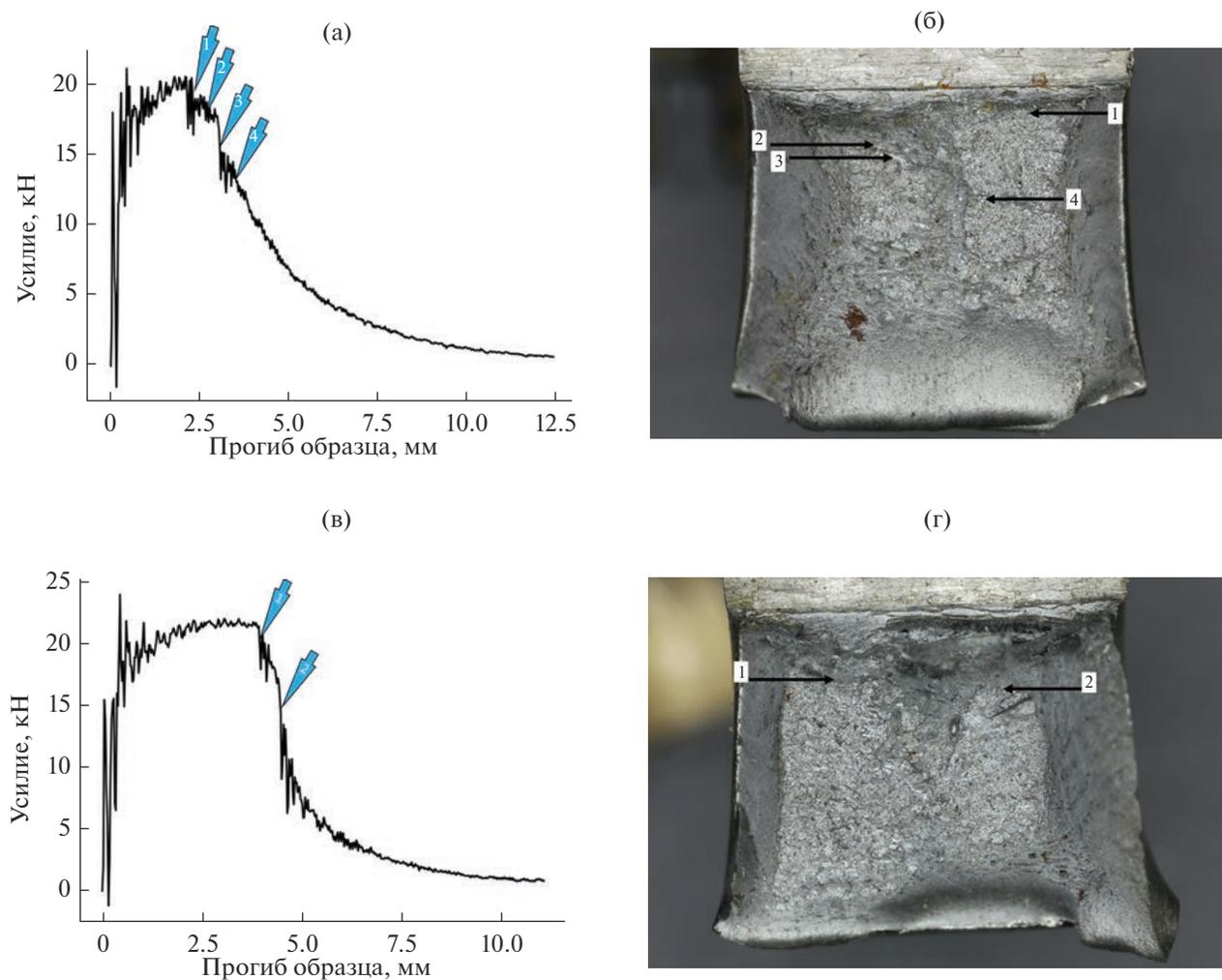


Рис. 18. Динамические кривые (а, в) и изображения изломов с отмеченными точками скола (б, г): а, б – образец, разрушенный при -20 , в, г – при -40°C .

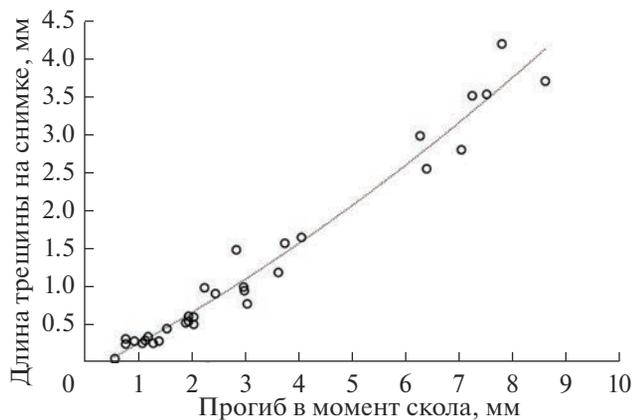


Рис. 19. Зависимость глубины начальной вязкой трещины от прогиба в момент скола.

происходит из-за того, что значения работы до образования трещины скола и после ее остановки имеют очень низкую корреляцию (корреляционная диаграмма показана на рис. 23), вследствие чего на обычной серийной кривой рассеяния этих величин суммируются. Важно отметить, что работа разрушения до образования трещины скола также имеет три характерных уровня внутри переходного интервала.

Таким образом, рассеяние значений ударной вязкости при разрушении сварного шва с микроструктурой ИФ определяется не только моментом зарождения трещины скола, как в микроструктуре основного металла, но и во многом моментом остановки трещины скола.

Причины возникновения рассеяния значений ударной вязкости, связанные с зарождением трещины скола, обсуждались в ряде работ [44–48]. Явление рассеяния связывают с наличием в микроструктуре участков с различным напряжением скола. В металле исследованного сварного шва структурными составляющими с существенно отличающимися напряжениями скола являются ИФ с характерным размером 3 мкм и зернограницный феррит с характерным размером 10–40 мкм. Макроскопическое хрупкое разрушение образца происходит при образовании дефекта определенного размера, развитию которого микроструктура не может сопротивляться. Дефект, образование которого приводит к макроскопическому хрупкому разрушению, принято называть критическим дефектом. Снижение пластичности феррита с понижением температуры приводит к тому, что размер критического дефекта снижается за счет уменьшения напряжения в вершине трещины, необходимого для перехода через барьеры в микроструктуре, например границы зерен. На примере исследованного сварного соединения снижение размера критического дефекта проявляется в снижении размера отдельных областей скола, образовавшихся,

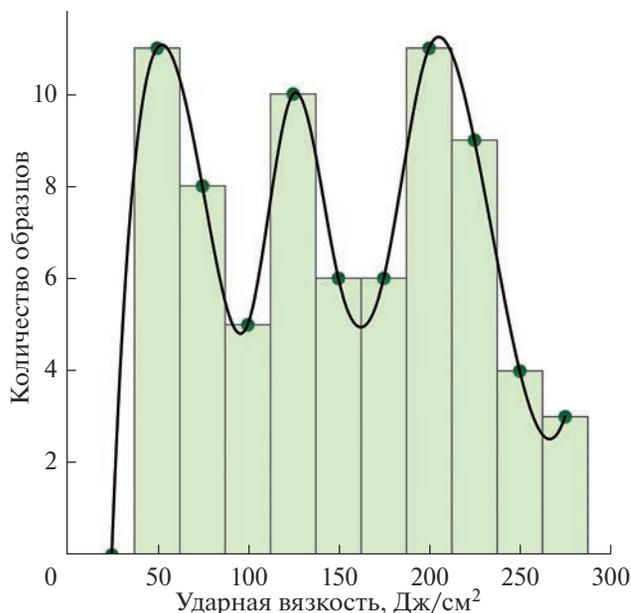


Рис. 20. Частотное распределение значений ударной вязкости для всех температур испытаний сварного шва.

но не приведших к макроскопическому хрупкому разрушению, с понижением температуры. Максимальный размер такой фасетки соответствует нижней границе размеров критического дефекта.

Микроструктура исследованного сварного шва неоднородна, наблюдаются области с различным содержанием зернограницного феррита, что ска-

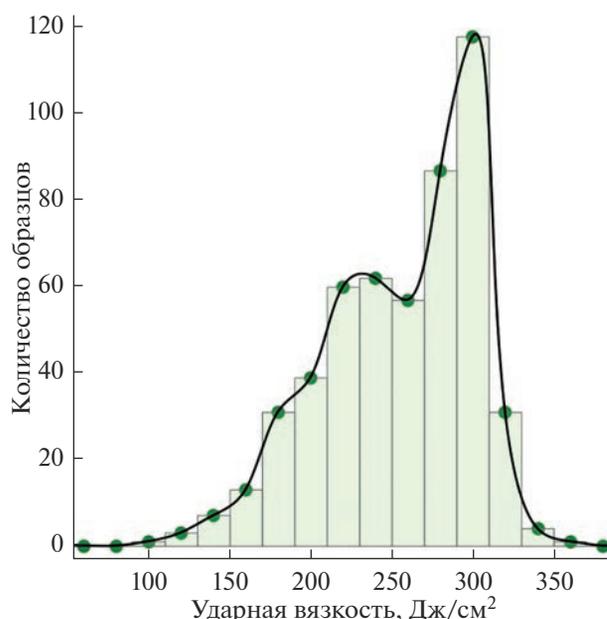


Рис. 21. Частотное распределение значений ударной вязкости для всех температур испытаний основного металла стали 09Г2С.

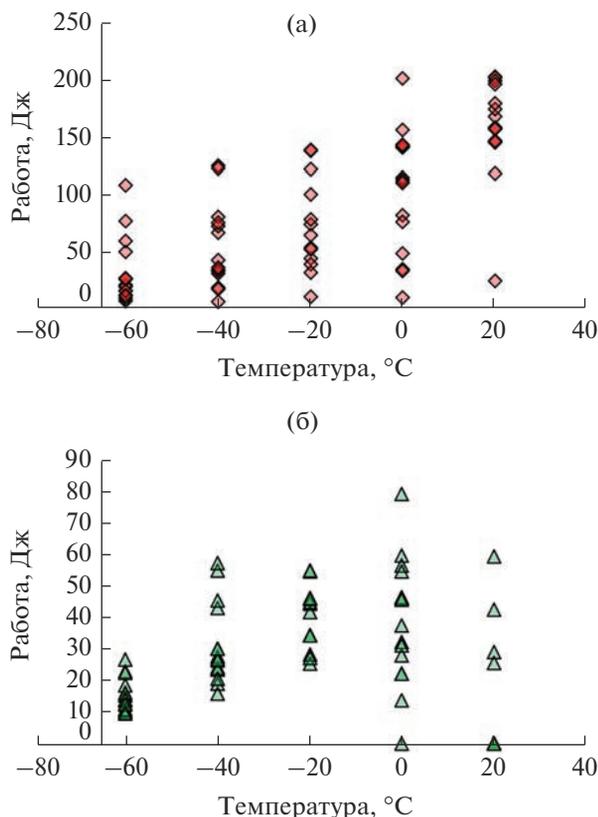


Рис. 22. Температурные зависимости работы, совершенной до (а) и после (б) образования трещины скола.

зывается на взаимном расположении его зерен. Зернограничный феррит может либо отсутствовать полностью, либо образовывать отдельные зерна, полностью окруженные ИФ, либо образовывать непрерывную сетку. В зависимости от температуры образование трещины скола в областях с различным взаиморасположением зерен зернограничного феррита может приводить или не приводить к макроскопическому хрупкому разрушению. При высоких температурах ($+20^{\circ}\text{C}$) образование трещины скола в зернограничном феррите с размером области его непрерывной сетки порядка 200 мкм не критично и оставляет после себя отдельную микроскопическую область скола внутри вязкого излома. По мере снижения температуры уменьшение размера критического дефекта приводит к тому, что скол отдельного единичного зерна зернограничного феррита дает начало макроскопическому хрупкому разрушению. По результатам микрофрактографического исследования, при температуре -60°C уровень ударной вязкости определяется именно таким событием. По всей видимости, образование отдельных уровней ударной вязкости связано с тем, что размер зерен зернограничного феррита достаточно велик для того, чтобы трещины скола, распространившиеся на области, содержащие 1, 2 или большее количе-

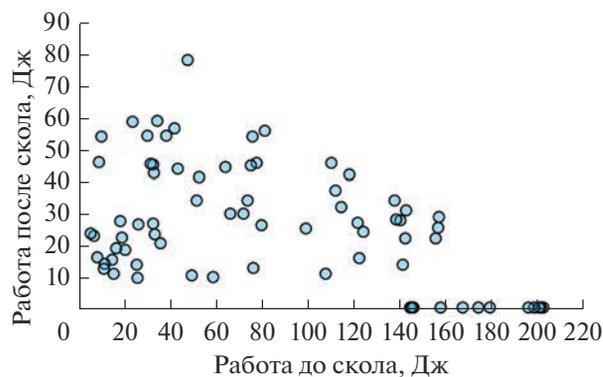


Рис. 23. Корреляция работы, совершенной до первого скола, и работы долома.

ство соединенных зерен зернограничного феррита, становились критическими дефектами существенно разного масштаба, создающими отдельные уровни вязкости. Можно предположить и наличие еще одного уровня ударной вязкости в области температур ниже -60°C , для которого критическим будет скол зерна игольчатого феррита. Данный подход является развитием подхода оценки хладноломкости металла путем анализа вторичных трещин, предложенного в работе [49], за тем отличием, что в случае большого количества игольчатого феррита, блокирующего рост трещины скола, становится возможным наблюдение непосредственно отдельных фасеток скола, размер которых меньше критического дефекта. Наличие непрерывной сетки зернограничного феррита делает возможным образование крупных дефектов, поскольку трещина скола распространяется через такую микроструктуру значительно легче, чем через игольчатый феррит, что можно заметить по росту вторичных трещин (рис. 24).

Интересно отметить, что обсуждаемый во многих работах малый размер зерна игольчатого феррита не приводит к значениям ударной вязкости существенно более высоким, чем у прочих малоуглеродистых сталей. Средневзвешенный по площади размер зерна основного металла, использованного для получения исследованного сварного соединения, составляет 10 мкм, в то время как максимальный уровень ударной вязкости, соответствующий образцу с полностью вязким изломом, составляет 270–300 Дж/см². В исследованном же сварном соединении при размере зерна в 3 мкм этот уровень составляет всего 250 Дж/см². Вероятно, столь существенное отличие объясняется повышенным содержанием неметаллических включений в сварном соединении. Температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому для основного металла ниже, чем для металла сварного шва. Начало переходного интервала в основном металле приходится на температуру

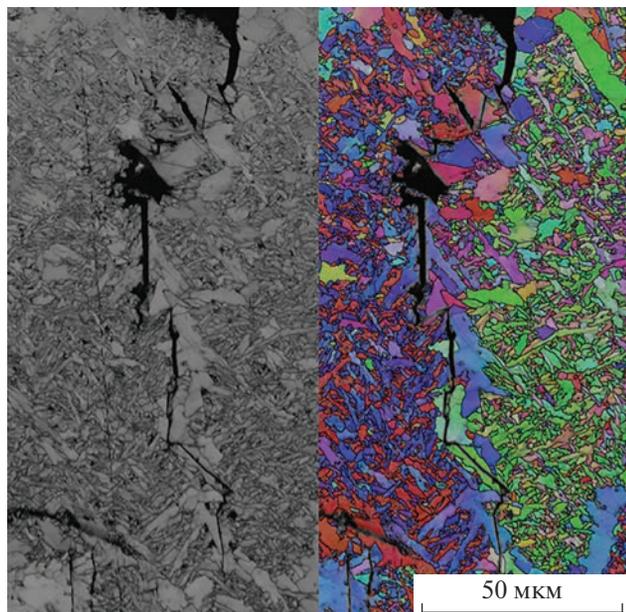


Рис. 24. Распространение трещин скола через агломерат зерен зернограничного феррита.

–40°C, при которой появляются первые образцы с фасетками скола на поверхности разрушения. Такое различие может быть связано с тем, что максимальный размер зерна в основном металле составляет порядка 15–20 мкм, что соответствует размеру ферритного зерна в ферритно-бейнитной микроструктуре, а в сварном шве – около 40 мкм, что соответствует зернограничному ферриту. Это приводит к образованию существенно различных по размеру дефектов при сколе единичного зерна. При этом аналогичное несоответствие свойств и микроструктуры наблюдается и при сравнении прочности, которая у основного металла выше, чем у сварного шва.

Причиной рассеяния работы долома, по всей видимости, является неоднородность микроструктуры в плане сопротивления росту трещины скола. В этом случае остановка макроскопического хрупкого разрушения может быть связана с переходом из рекристаллизованной зоны или области с локальной сеткой зернограничного феррита в область чистого игольчатого феррита. Расположение таких областей связано с расположением границ проходов сварки, что делает его близким к случайному в пределах одного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы микроструктурные особенности разрушения сварного шва с высокой долей ИФ на большом количестве образцов. Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Микроструктура металла изученного сварного соединения состоит из двух составляющих, представляющих собой две различные модификации феррита: на 97% из ИФ и на 3% из более крупнозернистого зернограничного феррита. Модальный размер зерен ИФ составляет 2.9 мкм, диапазон размеров зерен зернограничного феррита – 10–40 мкм.

2. Исследованный металл сварного шва обладает очень широким переходным интервалом хладноломкости, температуры от –60 до +20°C, по результатам испытания на ударный изгиб, находятся в переходном интервале. Для определения переходного интервала при испытании на ударный изгиб допустимо использование в качестве критерия как поглощенной энергии, так и соотношения хрупкой и вязкой составляющих изломов.

3. Рассеяние значений ударной вязкости в исследованной микроструктуре в основном определяется различиями прогиба при зарождении и остановке трещины скола от образца к образцу. При этом корреляция между этими событиями низка и каждое из них вносит отдельный вклад в рассеяние значений ударной вязкости. Внутри переходного интервала исследованного сварного шва наблюдаются три уровня ударной вязкости.

4. Фрактографически уменьшение ударной вязкости при понижении температуры испытания связано с возрастанием доли излома, занятой фасетками скола. При всех температурах низкоэнергетичный излом состоит из фасеток скола с характерным речным узором, объединенных вязкими гребнями в местах несовпадения плоскостей скола в соседних зернах. Наблюдается одностадийное изменение механизма разрушения от вязкого к сколу.

5. Высокая корреляция между прогибом в момент скола и глубиной первоначальной вязкой трещины подтверждает зарождение трещины скола в вершине растущей вязкой трещины. С использованием этой зависимости возможно локализовать очаги скола на изломе. Распределение нижних величин ударной вязкости, в частности, сильно зависит от степени исходной макроскопической вязкой деформации и находит свое отражение в ходе нижней огибающей.

6. Из сопоставления результатов испытаний на ударный изгиб металла сварного соединения с микроструктурой ИФ и основного металла следует, что при испытании образцов основного металла с ферритно-перлитной и ферритно-бейнитной микроструктурами наблюдали случаи разрушений в широком интервале температур с одинаковой энергоемкостью.

7. Низколегированные стали в зависимости от микроструктуры могут разрушаться как материалы, состоящие только из одной либо из двух структурных составляющих, каждая из которых может быть модификацией одной и той же фазы (ферри-

та), отличающейся от другой по прочности и пластичности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 075-00715-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Easterling K.* Introduction to the Physical Metallurgy of Welding. N. Y.: Elsevier, 2013.
2. *Tweed J.H., Knott J.F.* Micromechanisms of Failure in C–Mn Weld Metals // Acta Metall. Mater. 1987. V. 35. № 7. P. 1401–1414. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90087-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90087-3)
3. *Ohkita S., Horii Y.* Recent Development in Controlling the Microstructure and Properties of Low Alloy Steel Weld Metals // ISIJ Int. 1995. V. 35. № 10. P. 1170–1182. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.1170>
4. *Svensson L.E., Grefott B.* Microstructure and Impact Toughness of C–Mn Weld Metals // Weld. J. 1990. V. 69. № 12. P. 454.
5. *Fattahi M. et al.* Effect of Ti-Containing Inclusions on the Nucleation of Acicular Ferrite and Mechanical Properties of Multipass Weld Metals // Micron. 2013. V. 45. P. 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2012.11.004>
6. *Sung H.K. et al.* Effects of Oxides on Tensile and Charpy Impact Properties and Fracture Toughness in Heat Affected Zones of Oxide-Containing API X80 Linepipe Steels // Metall. Mater. Trans. A. 2014. V. 45. № 7. P. 3036–3050. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2240-2>
7. *Zhao L. et al.* Influence of Ti on Weld Microstructure and Mechanical Properties in Large Heat Input Welding of High Strength Low Alloy Steels // J. Iron Steel Res. Int. 2015. V. 22. № 5. P. 431–437. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30023-6](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30023-6)
8. *Xiong Z. et al.* The Contribution of Intragranular Acicular Ferrite Microstructural Constituent on Impact Toughness and Impeding Crack Initiation and Propagation in the Heat-Affected Zone (HAZ) of Low-Carbon Steels // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 636. P. 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.090>
9. *Choi B.C. et al.* Effect of Microstructure on Low-Temperature Fracture Toughness of a Submerged-Arc-Welded Low-Carbon and Low-Alloy Steel Plate // Metals. 2021. V. 11. № 11. P. 1839. <https://doi.org/10.3390/met11111839>
10. *Jiménez-Jiménez A. et al.* CVN Impact Energy and Fracture Characteristics Correlations with Different Oxide Nanoparticles Improving Submerged Arc Welds // Mater. Res. Express. 2021. V. 8. № 1. P. 016536. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdaf2>
11. *Farrar R.A., Harrison P.L.* Acicular Ferrite in Carbon-Manganese Weld Metals: an Overview // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 11. P. 3812–3820. <https://doi.org/10.1007/BF01133327>
12. *Madariaga I., Gutierrez I., Bhadeshia H.* Acicular Ferrite Morphologies in a Medium-Carbon Microalloyed Steel // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32. № 9. P. 2187–2197. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0194-7>
13. *Bhadeshia H., Svensson L.E.* Modelling the Evolution of Microstructure in Steel Weld Metal // Math. Model. Nat. Phenom. 1993. V. 1. P. 109–182.
14. *Loder D., Michelic S.K.* Systematic Investigation of Acicular Ferrite Formation on Laboratory Scale // Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 2. P. 162–171. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1165902>
15. *Costin W.L., Lavigne O., Kotousov A.A.* Study on the Relationship between Microstructure and Mechanical Properties of Acicular Ferrite and Upper Bainite // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 663. P. 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.103>
16. *Chen J.H., Wang G.Z., Ma H.* Fracture Behavior of C–Mn Steel and Weld Metal in Notched and Pre-cracked Specimens: Part II. Micromechanism of Fracture // Metall. Mater. Trans. A. 1990. V. 21. № 1. P. 321–330. <https://doi.org/10.1007/BF02782412>
17. *Kantor M.M., Vorkachev K.G., Bozhenov V.A., Solntsev K.A.* The Role of Splitting Phenomenon under Fracture of Low-Carbon Microalloyed X80 Pipeline Steels during Multiple Charpy Impact Tests // Appl. Mech. 2022. 3(3): 740–756. <https://doi.org/10.3390/applmech3030044>
18. *Sudin V.V. et al.* Correlation of the Microstructural Factors Influence on the Impact Strength of the Weld Affected Zone of K60* Strength Class Welded Pipes // Steel Transl. 2022. V. 52. № 1. P. 121–128.
19. *Ishikawa T., Haze T.* Significance of Fracture Facet Size in Cleavage Fracture Process of Welded Joints // Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. 176. № 1–2. P. 385–391. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)91003-0](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)91003-0)
20. *Lee M. et al.* Effects of Inclusion Size and Acicular Ferrite on Cold Cracking for High-Strength Steel Welds of YS 600 MPa Grade // Sci. Technol. Weld. Join. 2016. V. 21. № 8. P. 711–719. <https://doi.org/10.1080/13621718.2016.1178833>
21. *Bose Filho W.W., Carvalho A.L.M., Bowen P.* Micromechanisms of Cleavage Fracture Initiation from Inclusions in Ferritic Welds: Part I. Quantification of Local Fracture Behaviour Observed in Notched Testpieces // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 460. P. 436–452. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.115>
22. *Hytönen N. et al.* Effect of Weld Microstructure on Brittle Fracture Initiation in the Thermally-Aged Boiling Water Reactor Pressure Vessel Head Weld Metal // Int. J. Miner. Metall. 2021. V. 28. № 5. P. 867–876. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2226-6>
23. *Diaz-Fuentes M., Iza-Mendia A., Gutierrez I.* Analysis of Different Acicular Ferrite Microstructures in Low-Carbon Steels by Electron Backscattered Diffraction. Study of their Toughness Behavior // Metall. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. № 11. P. 2505–2516. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0010-7>
24. *Lan L. et al.* Influence of Microstructural Aspects on Impact Toughness of Multi-Pass Submerged Arc Welded HSLA Steel Joints // Mater. Des. 2016. V. 90. P. 488–498. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.158>

25. *Terashima S., Bhadeshia H.* Changes in Toughness at Low Oxygen Concentrations in Steel Weld Metals // *Sci. Technol. Weld. Join.* 2006. V. 11. № 5. P. 509–516. <https://doi.org/10.1179/174329306X113299>
26. *Curry D.A., Knott J.F.* Effects of Microstructure on Cleavage Fracture Stress in Steel // *Met. Sci. J.* 1978. V. 12. № 11. P. 511–514.
27. *Shi Z. et al.* Mechanism of BN-Promoting Acicular Ferrite Nucleation to Improve Heat-Affected Zone Toughness of VN-Ti Microalloyed Offshore Steel // *J. Mater.* 2022. V. 15. № 4. P. 1420. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(86\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90222-1)
28. *Yanagimoto F. et al.* Local Stress in the Vicinity of the Propagating Cleavage Crack Tip in Ferritic Steel // *Mater. Des.* 2018. V. 144. P. 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.037>
29. *Gourgues A.F.* Microtexture Induced by the Bainitic Transformation in Steels during Welding. Effect on the Resistance to Cleavage Cracking // *Mater. Sci. Forum.* 2003. V. 426. P. 3629–3634.
30. *Calcagnotto M. et al.* Effect of Grain Refinement on Strength and Ductility in Dual-Phase Steels // *Proc. 2d Int. Sym. Steel Sci (ISSS 2009), Kyoto.* 2009. P. 21–24.
31. *Kawata H., Umezawa O.* Effect of Pearlite Volume Fraction on Two-Step Ductile to Brittle Transition in Ferrite+ Pearlite Structure Steel Sheets // *ISI Int.* 2019. P. ISIJINT-2018-764. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-764>
32. *Шевандин Е.М., Разов И.А.* Хладноломкость и предельная пластичность металлов в судостроении. Ленинград: Судостроение, 1965.
33. *Graville B.A., Tyson W.R.* Toughness Requirements for Welded Structures in the Arctic // *Weld. J.* 1992. V. 71. P. 437.
34. *Scott D.W.* Multivariate Density Estimation: Theory, Practice, and Visualization // Wiley, N. Y.: 1992. <https://doi.org/10.1002/9780470316849>
35. *Bishop T.A., Markworth A.J., Rosenfield A.R.* Analyzing Statistical Variability of Fracture Properties // *Metall. Mater. Trans. A.* 1983. V. 14. № 3. P. 687–693.
36. *Штремель М.А.* Разрушение. М.: Издательский дом МИСиС, 2014. Кн. 2. С. 456–478.
37. *Кудря А.В., Кузько Е.И., Соколовская Э.А.* Об оценке хладноломкости конструкционных сталей по результатам сериальных ударных испытаний // *Деформация и разрушение материалов.* 2013. № 12. С. 36–45.
38. *Кудря А.В., Соколовская Э.А.* Неоднородность разномасштабных структур и сопротивление разрушению конструкционных сталей // *Изв. Рос. академии наук. Сер. физ.* 2004. Т. 68. № 10. С. 1495–1502.
39. *Кантор М.М., Судьин В.В., Солнцев К.А.* Деформационные особенности распространения трещин скола в ферритно-перлитной микроструктуре в интервале вязко-хрупкого перехода // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 6. С. 670–682. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2106004X>
40. *Кантор М.М., Боженов В.А.* Рассеяние значений ударной вязкости низколегированной стали в критическом интервале хладноломкости // *Материаловедение.* 2013. № 11. С. 3–14.
41. *Kawata H., Umezawa O.* Middle Shelf during Ductile to Brittle Transition on Ferrite + Pearlite Structure Steel Sheet // *Mater. Sci. Forum.* 2018. V. 941. P. 453–457. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.453
42. *Sudin V.V., Kantor M.M., Solntsev K.A.* Features of Weld Metal Brittle Fracture in Charpy Tests // *Procedia Struct. Integr.* 2020. V. 28. P. 1637–1643. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.10.135>
43. *Sudin V.V., Kantor M.M., Solntsev K.A.* Analysis of the Relationship between the Load-Displacement Curve and Characteristics of Fracture of Low-Alloy Steel by Neural Networks // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 4. P. 893–902. <https://doi.org/10.1134/S2075113320040176>
44. *Tanguy B., Besson J., Piques R., Pineau A.* Ductile to Brittle Transition of an A508 Steel Characterized by Charpy Impact Test: Part I: Experimental Results // *Eng. Fract. Mech.* 2005. V. 72. № 1. P. 49–72. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2004.03.010>
45. *Martin-Meizoso A. et al.* Modelling Cleavage Fracture of Bainitic Steels // *Acta Metall. Mater.* 1994. V. 42. № 6. P. 2057–2068. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90031-0)
46. *Lambert-Perlade A. et al.* Mechanisms and Modeling of Cleavage Fracture in Simulated Heat-Affected Zone Microstructures of a High-Strength Low Alloy Steel // *Metall. Mater. Trans. A.* 2004. V. 35. № 13. P. 1039–1053. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0030-y>
47. *Pineau A.* Practical Application of Local Approach Methods // *Comprehensive Structural Integrity.* Oxford: Elsevier, 2003. Chapter 7.05. V. 7. P. 177–225.
48. *Chen J.H., Zhu L., Ma H.* On the Scattering of the Local Fracture Stress σ^* // *Acta Metall. Mater.* 1990. V. 38. № 12. P. 2527–2535. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90264-H](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90264-H)
49. *Кантор М.М., Воркачев К.Г., Солнцев К.А.* Природа микротрещин в ферритных сталях в условиях разрушения при температурах критического интервала хладноломкости // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 10. С. 1133–1140. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18100093>

УДК 536

РАСЧЕТ БАЗИСНОЙ ЛИНИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВА В МОДЕЛИ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ОТСУТСТВИИ ФАЗОВЫХ И ДРУГИХ ПЕРЕХОДОВ

© 2023 г. С. В. Терехов*

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

**e-mail: svlter@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 08.01.2023 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Проведен расчет базисных линий теплоемкостей различных неорганических веществ при отсутствии фазовых и других переходов в рамках модели двухфазной локально-равновесной области. По экспериментальным данным на ограниченных интервалах температуры вычислены параметры модели и показано, что теоретические соотношения адекватно описывают экспериментальные данные в интервале от 0 К до температуры плавления вещества.

Ключевые слова: термодинамическая модель, локально-равновесная область, объемная доля, неорганический материал

DOI: 10.31857/S0002337X23040127, **EDN:** VUNRRA

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления технических изделий используют различные неорганические материалы. Их применение определяется физическими свойствами. Одной из таких характеристик является теплоемкость, особенно при эксплуатации металлов, сплавов, керамики и других веществ при изменяющемся температурном режиме.

Переходы между различными состояниями в области измерений могут сопровождаться возникновением особенностей на температурных зависимостях теплоемкости. К ним относятся скачки (структурные переходы) на базисной линии (температурной зависимости локальной теплоемкости, состоящей из вкладов электронной и решеточной подсистем), широкие по температуре пики (ямы) с округлой вершиной (фазовые переходы I рода) и очень узкие по температуре пики (ямы) с острой вершиной (фазовые переходы II рода). Отсутствие фазовых и других переходов в веществе в исследуемом интервале температур позволяет экспериментаторам сглаживать данные по температурной зависимости теплоемкости аппроксимирующими функциями [1–3], содержащими слагаемые с расходимостью при температуре абсолютного нуля.

Следует отметить, что классические модели Эйнштейна, Дебая и другие не объясняют рост теплоемкости при повышении температуры. Кроме того, применяемые теоретические построения не описывают одной непрерывной функцией график теплоемкости системы, а тем более при наличии фазовых переходов [1]. Поэтому необходим теоретический подход к расчету теплоемкости твердого вещества в диапазоне от 0 К до температуры плавления.

Целью работы является вычисление теплоемкостей различных неорганических материалов в зависимости от температуры с использованием соотношений модели двухфазной локально-равновесной области [4]. С помощью модели были описаны экспериментальные массивы данных поведения объемной доли кристаллической фазы от температуры для одно- [4, 5] и многостадийной [6] кристаллизации аморфных сплавов; теплоемкости металлов [7, 8], сложных оксидов [9] и других веществ [8, 9]; коэффициенты термического расширения [7, 8] и т.д.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Время перехода макросистемы в состояние термодинамического равновесия значительно превышает таковое для малой локальной области. Это

означает, что макросистему можно аппроксимировать совокупностью равновесных подсистем в соответствии с принципом Пригожина [10]. При таком подходе термодинамические функции подсистем могут зависеть не только от температуры T и давления P , но и от местоположения \mathbf{r} подсистемы и времени t .

Рассмотрим в локально-равновесной области сосуществование возникающей (1) и исходной (2) фаз с объемными долями $x_1 = x$ и $x_2 = 1 - x$ соответственно. Предположим, что элементы фаз не взаимодействуют друг с другом, тогда их химические потенциалы $\mu_i(P, T, \mathbf{r}, t)$ равны

$$\mu_i(P, T, \mathbf{r}, t) = \mu_{i0}(P, T, \mathbf{r}, t) + k_B T \ln x_i(P, T, \mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где $\mu_{i0}(P, T, \mathbf{r}, t)$ – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, k_B – постоянная Больцмана. Зависимость термодинамических величин от времени t указывает на то, что подсистема находится в локально-равновесном состоянии. Если величины в выражении (1) независимы от пространственной координаты, то локально-равновесная область изотропна.

Объемная доля новой фазы. Энергия Гиббса единицы объема системы определяется формулой

$$g = \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i = \mu_{20} + \Delta\mu x + k_B T [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)], \quad (2)$$

здесь $\Delta\mu = \mu_{10} - \mu_{20}$. Минимизация функции (2) по параметру порядка

$$\eta = x_1 - x_2 \quad (3)$$

приводит к следующей температурной зависимости фазового состава x

$$x = [1 - \text{th}(\varphi/T)]/2. \quad (4)$$

В случае изохронной и изотропной локально-равновесной области аргумент функции (4) $\varphi = \Delta\mu/(2k_B)$ после его разложения в ряд Тейлора в окрестности температуры равных составов фаз $T_x(q)$ с сохранением только линейного члена равен

$$\varphi = a(q) \{ [T_x(q)/T] - 1 \}, \quad (5)$$

где $a(q) = -\partial\varphi/\partial T$ – параметр модели, зависящий от скорости нагрева (охлаждения) образца q . Выделение (поглощение) тепла пропорционально

$$T \partial x(T)/\partial T = T v(T) = 2a(q)x(1-x)T_x(q)/T, \quad (6)$$

тогда, согласно (6), параметр

$$a(q) = 2T_x(q)v_x, \quad (7)$$

здесь $v_x = v(T_x)$.

Локальные энтропия и теплоемкость. Энтропия системы при фиксированном фазовом составе x задается формулой [11]

$$\sigma_x = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_x = -\frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} - \frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial T} x - k_B [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] = \sigma_1 + \sigma_2 x + \sigma_3, \quad (8)$$

где энтропии чистой исходной матрицы $\sigma_1 = -\partial\mu_{20}/\partial T$, различия фаз $\sigma_2 = -\partial(\Delta\mu)/\partial T$ и их смешения $\sigma_3 = -k_B [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$.

Температурная зависимость теплоемкости системы при постоянном фазовом составе x и постоянном давлении P описывается ее базисной линией

$$C_b = T(\partial\sigma_x/\partial T)_x = T(\partial\sigma_1/\partial T)_x + T(\partial\sigma_2/\partial T)_x x = k_1 T + k_2 x \quad (9)$$

с коэффициентами $k_1 = (\partial\sigma_1/\partial T)_x$, $k_2 = T(\partial\sigma_2/\partial T)_x$ и является разложением величины (9) в ряд Маклорена по температуре и фазовому составу с сохранением линейных членов ряда ввиду допущений, принятых в простой модели [4]. Первое слагаемое в уравнении (9) описывает вклад в теплоемкость электронной, а второе – решеточной подсистемы.

Если считать коэффициенты k_1 и k_2 постоянными величинами, то после интегрирования их определений получим, что функции

$$\mu_{20} = \mu_{20x} + \sigma_{1x}(T_x - T) - 0.5k_1(T - T_x)^2, \quad (10)$$

$$\Delta\mu = (\sigma_{2x} - k_2)(T_x - T) - k_2 T \ln [T/(eT_x)], \quad (11)$$

где параметры μ_{20x} , σ_{1x} и σ_{2x} задают значения соответствующих величин при температуре T_x , число $e \approx 2.718$. Отметим, что функции (10) и (11) не имеют особенностей в окрестности абсолютного нуля.

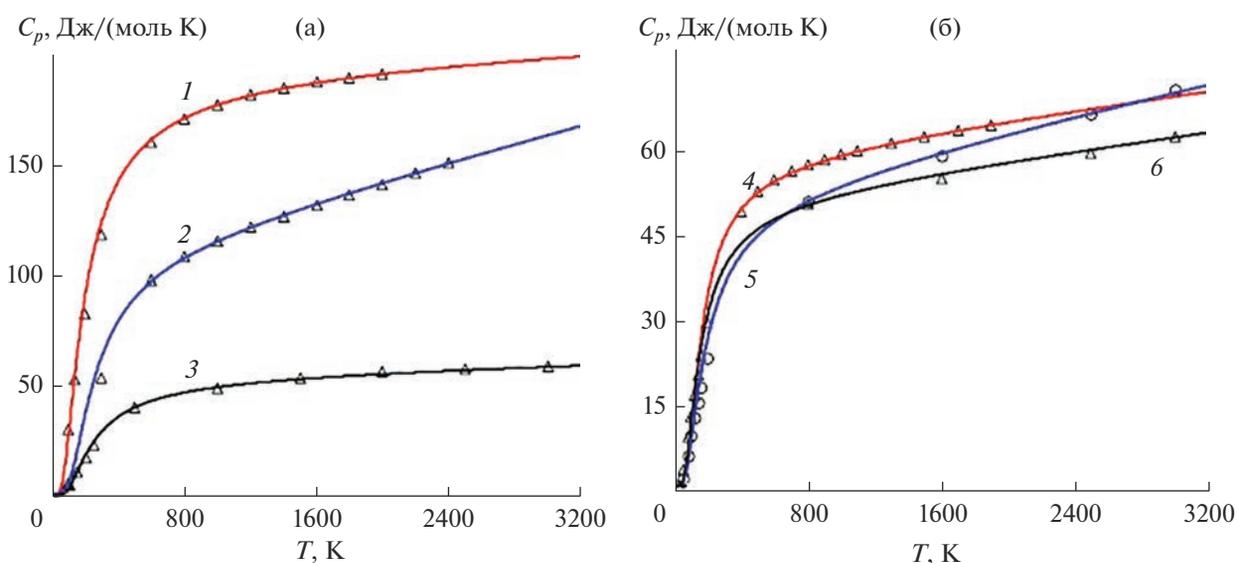
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены параметры теоретической модели, а на рис. 1–4 – температурные зависимости теплоемкостей карбидов, простых и сложных оксидов, твердых растворов и аморфных сплавов.

Из рис. 1–4 видно, что предлагаемая модель не только адекватно описывает полученные экспериментальные данные, но и позволяет вычислить значения теплоемкости разнообразных неорганических веществ вне температурного диапазона исследования. Это особенно важно при сшивании экспериментальных массивов данных в низко- и высоко-температурных интервалах, т. к. для них используются разные методики и аппаратура измерения.

Таблица 1. Параметры модели для вычисления базисных линий теплоемкостей различных веществ

Вещество	$a(q)$	T_x, K	$k_1 \times 10^4$	k_2
Карбиды				
Al_4C_3	0.330	456	35	293.2
Be_4C	0.682	374	196.5	135
$PuC_{0.87}$	0.780	217	39.4	70
SiC	0.380	547	20	80
$VC_{0.86}$	0.430	355	66	72.4
$ZrC_{1.0}$	0.610	234	39	65.7
Простые оксиды				
CaO	0.675	190	16	68
CuO	0.720	164	154	57.1
FeO	0.899	95	57	63.7
TiO_2	0.770	181	98	83
V_2O_5	0.510	235	460	205.7
ZnO	0.780	176	40	60.7
Сложные оксиды				
$HoBiGeO_5$	0.410	195	500	269
$ErBiGeO_5$	0.491	219	120	288
$In_2Ge_2O_7$	0.230	456	40	466
$YInGe_2O_7$	0.300	322	172	414
$DyGaTi_2O_7$	0.700	183	170	348
$EuGaTi_2O_7$	0.670	204	290	352
Твердые растворы				
$GaSe$	0.6965	86	321.33	53
$InSe$	0.659	81	108.29	64.9
$TlSe$	0.6603	57	38.627	65.6
Аморфные сплавы				
$Ni_{44}Nb_{56}$	0.400	157	117	40.8
$Cu_{33}Zr_{67}$	0.680	92	260	31.6
Ni_2B	0.700	149	296	23.3

**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкостей карбидов: а – Al_4C_3 (1), Be_4C (2), SiC (3); б – $PuC_{0.87}$ (4), $VC_{0.86}$ (5), $ZrC_{1.0}$ (6) (треугольники и кружки – данные [12], здесь и далее сплошная линия – теория).

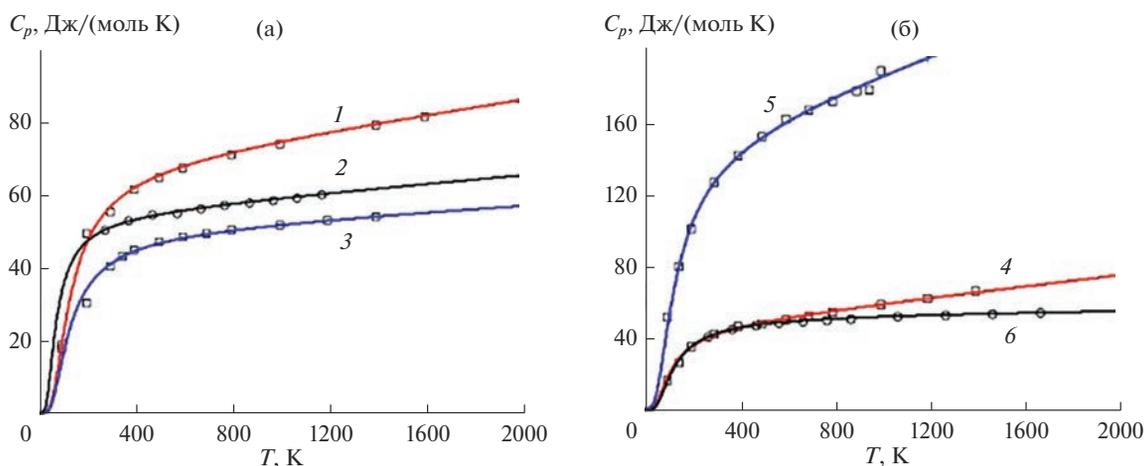


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкостей простых оксидов: а – TiO_2 (1), FeO (2), ZnO (3); б – CuO (4), V_2O_5 (5), CaO (6) (квадраты – [13], кружки – [14]).

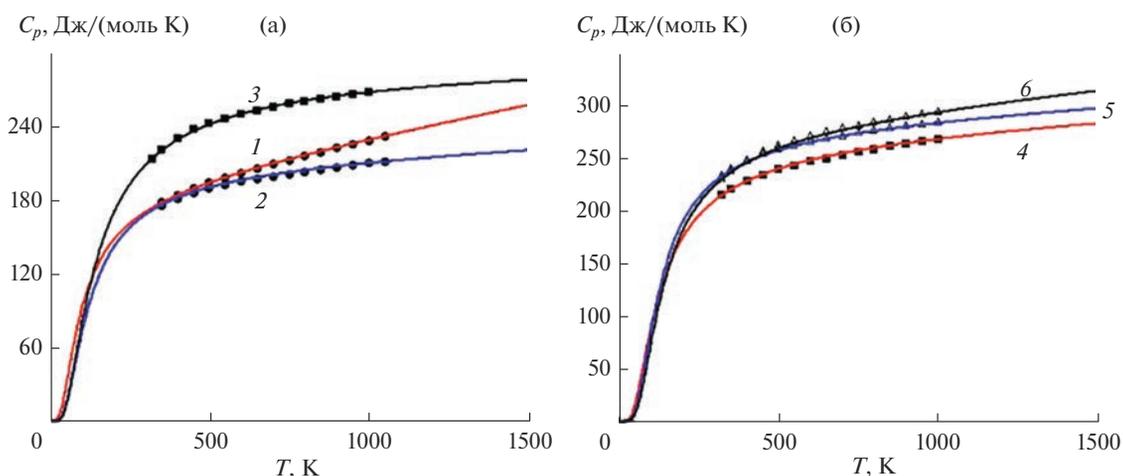


Рис. 3. Поведение теплоемкостей сложных оксидов с ростом температуры: а – HoBiGeO_5 (1), ErBiGeO_5 (2), $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3); б – YInGe_2O_7 (4), $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ (5), $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ (6) (кружки – [15], квадраты – [16], треугольники – [17]).

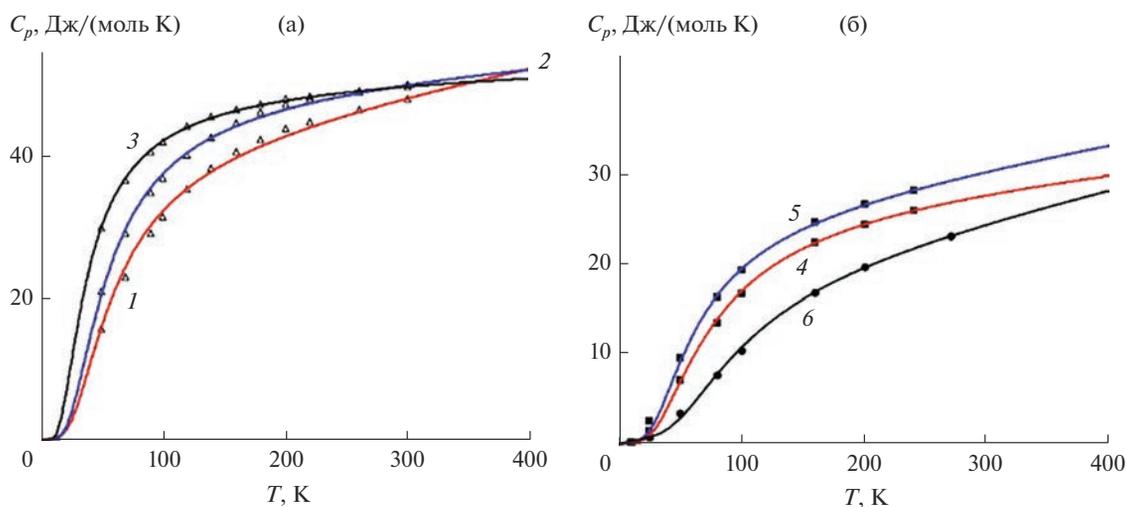


Рис. 4. Теплоемкости при низких температурах: а – твердых растворов GaSe (1), InSe (2), TlSe (3) (треугольники – [18]); б – аморфных сплавов $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ (4), $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (5), Ni_2B (6) (квадраты – [19], кружки – [20]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применимость соотношений предложенной модели для описания температурных зависимостей теплоемкостей разнообразных неорганических материалов при отсутствии фазовых и других переходов указывает на универсальный характер полученных формул. Разработка микроскопических теорий, использование феноменологических выражений или создание базы данных по параметрам модели позволят использовать ее для проведения расчетов тепловых свойств твердых веществ. Простота используемых функций значительно сократит временные затраты для технических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ходаковский И.Л.* О новых полумпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестн. ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. Р. NZ9001. https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG, 2012
2. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide. V. 1. Amsterdam: Elsevier, 1998. 479 p.
3. *Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B.* Computational Thermodynamics: The Calphad Method. N. Y.: Cambridge University Press, 2007. 313 p.
4. *Терехов С.В.* Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ // Физика и техника высоких давлений. 2018. Т. 28. № 1. С. 54–61.
5. *Терехов С.В.* Размытый фазовый переход в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$: термодинамика и кинетика кристаллизации // Физика и техника высоких давлений. 2019. Т. 29. № 2. С. 24–39.
6. *Терехов С.В.* Моно- и мультстадийная кристаллизация аморфных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 731–736. <https://doi.org/10.31857/S0015323020070104>
7. *Терехов С.В.* Размытый фазовый переход и теплоемкость твердого тела // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 2. С. 36–51.
8. *Терехов С.В.* Тепловые свойства вещества // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 3. С. 21–34.
9. *Терехов С.В.* Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // ФТТ. 2022. Т. 64. № 8. С. 1077–1083. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2022.08.52710.352>
10. *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1964. 314 с.
11. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
12. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 271 с.
13. *Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н.* Теплофизические свойства компонентов горючих систем: Справочник / Под ред. Силина Н.А. М.: НПО “Информация и технико-экономические исследования”, 1992. 184 с.
14. Свойства оксидов металлов. Режим доступа: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/oksidy/svoystva-oksidov-metallov>.
15. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 972–976. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18090026>
16. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртыго Л.А. и др.* 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>
17. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* Структура и термодинамические свойства титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 768–775. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21070058>
18. *Новицкий Л.А., Кожевников И.Г.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
19. *Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Хлопкин М.Н., Шиков А.А.* Колебательные и электронные свойства аморфных систем $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ и $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (из измерений теплоемкости) // ФТТ. 2003. Т. 45. № 4. С. 577–581.
20. *Панова Г.Х., Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А., Шиков А.А.* Влияние аморфизации на электронную и колебательную теплоемкость сплава Ni_2V // ФТТ. 2002. Т. 44. № 7. С. 1168–1173.