СОДЕРЖАНИЕ

_

Том 58, номер 1, 2022

Образование комплексов примесных атомов фосфора и бора в кремнии	
М. К. Бахадырханов, З. Т. Кенжаев, С. В. Ковешников, А. А. Усмонов, Г. Х. Мавлонов	3
Динамическая магнитная восприимчивость тиохромита железа, легированного серебром	
Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Е. В. Бушева, Н. Н. Ефимов	10
Увеличение растворимости марганца и величины ферромагнитного сигнала в халькопирите CuGaSe ₂ :Mn при высокотемпературной закалке	
М. А. Зыкин, Н. Н. Ефимов	21
Магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов Bi ₈₅ Sb ₁₅ \Pb,Te>	
М. М. Тагиев	30
Магниетермическое получение порошков сплавов молибдена с хромом	
В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, Т. Ю. Прохорова	37
Влияние температурной обработки на структуру и оптические свойства пористых пленок анодного оксида титана	
Н. А. Саполетова, С. Е. Кушнир, Ю. М. Черепанова, К. С. Напольский	44
Предел термической стабильности тонких пленок оксида палладия(II)	
А. М. Самойлов, Д. И. Пелипенко, С. А. Ивков, Е. С. Тюлякова, Б. Л. Агапов	53
Структура, динамика решетки и диэлектрические характеристики в диапазоне 0.1–2.5 ТГц гетероэпитаксиальных пленок ниобата бария-стронция	
Д. В. Стрюков, А. А. Мамрашев, В. Д. Анцыгин, К. А. Окотруб, Д. Е. Уткин, О. Н. Шевченко, А. В. Павленко	61
Фазообразование и ионная проводимость фосфатов $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$	
В. Ю. Бедин, О. В. Казачинер, Е. А. Асабина, В. И. Петьков, И. А. Стенина, А. М. Ковальский, А. Б. Ярославцев	69
Физико-химические свойства и остеоинтеграция титановых имплантов с биоактивными кальций-фосфатными покрытиями, полученными детонационным напылением	
А. С. Скрябин, П. А. Цыганков, В. Р. Веснин, Б. А. Паршин, В. В. Зайцев, Ю. С. Лукина	76
Синтез, поведение при нагревании и гидролитическая устойчивость фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов Na-Zr и Ca-Zr	
М. Е. Караева, Д. О. Савиных, А. И. Орлова, С. А. Хайнаков, М. С. Болдин, А. А. Попов, А. В. Нохрин, С. Гарсия-Гранда, В. Н. Чувильдеев	83
Влияние совершенства кристаллических порошков люминофора β-NaYF ₄ :Yb,Er на эффективность ап-конверсионной люминесценции	
А. А. Александров, М. Н. Маякова, С. В. Кузнецов, В. В. Воронов, Д. В. Поминова, В. К. Иванов, П. П. Федоров	95
Структурно-чувствительные свойства расплавов и термические свойства стекол системы B ₂ O ₃ -CaO-Al ₂ O ₃ -PbO	
А. С. Вусихис, С. В. Сергеева, Р. И. Гуляева, В. В. Рябов, В. П. Ченцов	102
Влияние вискеров карбида кремния на физико-механические свойства керамического композиционного материала ZrB ₂ /SiC	
В. А. Воронов, Ю. Е. Лебедева, А. С. Чайникова, Д. М. Ткаленко, А. А. Шавнев	110

УДК 538.911538.971

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ФОСФОРА И БОРА В КРЕМНИИ

© 2022 г. М. К. Бахадырханов¹, З. Т. Кенжаев^{2,} *, С. В. Ковешников¹, А. А. Усмонов¹, Г. Х. Мавлонов¹

¹Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2, Ташкент, 100095 Узбекистан ²Каракалпакский государственный университет, ул. Ч. Абдирова, 1, Нукус, 230112 Узбекистан

**e-mail: zoir1991@bk.ru* Поступила в редакцию 10.07.2021 г. После доработки 11.10.2021 г. Принята к публикации 12.10.2021 г.

Исследовано влияние высокой концентрации фосфора на диффузию примесных атомов бора в кремнии и, наоборот, бора на диффузию фосфора в решетке кремния. Установлено, что в кремнии, предварительно легированном фосфором с высокой концентрацией, при диффузии бора происходит существенное увеличение концентрации электроактивного бора. Также показано, что в образцах кремния, предварительно легированных бором с высокой концентрацией, при диффузии фосфора происходит существенное увеличение концентрации электроактивного бора. Также показано, что в образцах кремния, предварительно легированных бором с высокой концентрацией, при диффузии фосфора происходит перераспределение атомов бора. Полученные результаты могут быть связаны с электростатическим взаимодействием ионов бора и фосфора при диффузии, в результате которого изменяется концентрационное распределение примесей, а также образуются квазинейтральные комплексы типа $[P^+B^-]$ в решетке кремния. На основе полученных данных рассчитаны концентрация (~10²⁰ см⁻³) нейтральных комплексов [P⁺B⁻] и их энергия образования (~0.59 эВ). Показано, что при образовании комплексов возрастает подвижность носителей заряда.

Ключевые слова: фосфор, бор, диффузия, подвижность, квазинейтральные комплексы **DOI:** 10.31857/S0002337X22010031

введение

Исследование образования комплексов примесных атомов в решетке полупроводников, особенно в кремнии, представляет большой научный и практический интерес с точки зрения создания новых полупроводниковых материалов с уникальными электрическими, фотоэлектрическими параметрами и функциональными возможностями [1–4].

Влияние образования комплексов примесных атомов на электрические и другие параметры полупроводника (кремния) будет велик только при больших концентрациях взаимодействующих примесных атомов. В этом плане представляет интерес исследование взаимодействия примесных атомов III и V групп в кремнии [4–6]. Это связано с достаточно высокой растворимостью ($N \ge 10^{20} - 10^{21}$ см⁻³) этих примесей, образованием преимущественно растворов замещения, что и позволяют получать слои, высоко обогащенные этими примесями [7–9].

Целью данной работы являлось исследование влияния высокой концентрации фосфора на диффузию в кремнии примесных атомов бора и, наоборот, бора на диффузию фосфора в решетке кремния. На основе полученных данных можно установить закономерности взаимодействия этих примесных атомов между собой и природу образующихся комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний КЭФ-4.5 ($N_{\rm P} \sim 4 \times 10^{15} \,{\rm cm^{-3}}$) с содержанием кислорода $N_{\rm O_2} \approx \approx (5-6) \times 10^{17} \,{\rm cm^{-3}}$ и плотностью дислокаций $N_d \sim \sim 10^3 \,{\rm cm^{-2}}$. Размер образцов составлял 0.38 × 5 × × 10 мм.

Диффузия фосфора проводилась из нанесенного слоя фосфорнокислого аммония при $t = 1200^{\circ}$ С в течение 2 ч на воздухе.

Диффузия бора проводилась также при t = 1200°C в течение 2 ч на воздухе с использованием в качестве источника пластинки нитрида бора, расположенной горизонтально над образцом на расстоянии 0.38 мм. Такой выбор условий диффузии определялся требованием получения максимальной концентрации бора [10–12].



Рис. 1. Концентрационное распределение дырок (бора) в образцах I группы (1), электронов (фосфора) в образцах II группы (2), носителей заряда в образцах III группы (3).

После диффузии с поверхности снималось фосфоросиликатное и боросиликатное стекло с помощью травления в 20%-ной HF.

Концентрационное распределение примесей изучалось методом послойного шлифования с измерением поверхностного сопротивления методом Ван-дер-Пау. При этом предполагалось, что все введенные примесные атомы фосфора и бора находятся в электроактивном состоянии, т.е. концентрация электронов – это концентрация фосфора, а концентрация дырок – концентрация бора. При расчете концентрации фосфора и бора (электронов и дырок) учитывалась зависимость подвижности носителей заряда от концентрации примесных атомов [13]. Тип проводимости определялся методом термозонда.

После диффузии бора при $t = 1200^{\circ}$ С в течение 2 ч его поверхностная концентрация достигала 4×10^{19} см⁻³, а на глубине x = 13 мкм — ~4 × 10¹⁵ см⁻³. Эти данные подтверждают результаты работ [10–12].

После диффузии фосфора при $t = 1200^{\circ}$ С в течение 2 ч его концентрация на поверхности образцов составляет $N_{\rm P} = 2 \times 10^{20}$ см⁻³, а на глубине x = 10 мкм она уменьшается до ~4 × 10¹⁵ см⁻³. Это полностью соответствует данным [14–16].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Влияние высокой концентрации фосфора на концентрационное распределение бора при диффузии. Для исследования были изготовлены 3 группы образцов: образцы I группы легировались только бором (контроль профиля бора). Образцы II группы легировались только фосфором, а затем подвергались термоотжигу в условиях диффузии бора (контроль профиля фосфора). Образцы III группы легировались сначала фосфором, а затем бором.

Как видно из рис. 1, в результате второй термообработки поверхностная концентрация фосфора незначительно уменьшается (до 9×10^{19} см⁻³, при этом концентрация электронов (фосфора) достигает $n = 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ на глубине x = 14 мкм). Концентрация атомов фосфора в образцах ІІ группы (кривая 2) в исследуемой области существенно больше, чем концентрация бора в образцах I группы (кривая 1). Поэтому можно ожидать, что в образцах III группы во всей исследуемой области будет наблюдаться *п*-тип проводимости. Однако, как показали результаты эксперимента, в образцах III группы, легированных фосфором, а затем бором, наблюдается иная картина (кривая 3). В этих образцах до x = 3 мкм наблюдается *p*-тип проводимости с достаточно высокой концентрашией дырок (бора) $p = 3 \times 10^{19}$ см⁻³. В области x >> 3 мкм наблюдается n-тип. Следует отметить, что в области x = 7 - 11 мкм концентрация электронов (фосфора) в этих образцах становится существенно меньше, чем образцах II группы.

Также следует отметить, что в этих образцах (кривая 3) концентрация фосфора $n = 4 \times 10^{15}$ см⁻³ достигается на глубине почти на 3 мкм меньше, чем в образцах II группы.

По полученным результатам была вычислена концентрация бора по глубине образца (при наличии фосфора) на основе решения уравнения нейтральности:

1) в области x = 0-3 мкм концентрация бора вычислялась как $N_{\rm B} = n_0 + p$, где n_0 – концентрация электронов в образцах, легированных фосфором и отожженных дополнительно (рис. 1, кривая 2), p – концентрация дырок в образцах, легированных бором при наличии фосфора (рис. 1, кривая 3);

2) в области x > 3 мкм концентрация бора вычислялась как $N_{\rm B} = n_0 - n_1$, где n_1 – концентрация электронов (фосфора) в образцах, легированных бором при наличии фосфора (рис. 1, кривая *3*).

На рис. 2 представлены концентрационное распределение атомов бора после диффузии (в отсутствие фосфора), а также вычисленное на основе эксперимента концентрационное распределение атомов бора в образцах, предварительно легированных фосфором. Можно утверждать, что наличие достаточно высокой концентрации фосфора в кремнии стимулирует повышение концентрации бора в области до 8 мкм при диффузии.

Влияние бора на концентрационное распределение фосфора при диффузии. Для исследования также использовались 3 группы образцов: образцы



Рис. 2. Концентрационное распределение дырок (бора) при отсутствии фосфора (*1*) и расчетное концентрационное распределение дырок при наличии фосфора (*2*).

I группы легировались только фосфором (контроль профиля фосфора). Образцы II группы после диффузии бора отжигались в условиях, соответствующих диффузии фосфора (контроль профиля бора). Образцы III группы легировались сначала бором, а затем фосфором.

Как видно из рис. 3, в результате повторного термоотжига поверхностная концентрация бора незначительно уменьшается (от 4×10^{19} до 2.3×10^{19} см⁻³). При этом глубина проникновения бора (до $p = 4 \times 10^{15}$ см⁻³) возрастает до x = 15 мкм, т.е. повторный отжиг увеличивает глубину диффузии бора от 13 до 15 мкм. Сравнение кривых *1* и *2* позволяет предположить, что при диффузии фосфора в образцах, предварительно легированных бором, до x = 6 мкм материал должен иметь *n*-тип проводимости, а поверхностная концентрация электронов (фосфора) должна уменьшиться с 1.7×10^{20} до 1.47×10^{20} см⁻³ (около 10%), при этом в области x > 6 мкм образцы должны иметь *p*-тип проводимости.

Однако результаты эксперимента (кривая 3) выявили иную картину. Во-первых, наблюдается уменьшение поверхностной концентрации фосфора с 1.7×10^{20} до 5.3×10^{19} см⁻³, т.е. в 3.2 раза, но не на 10%. Во-вторых, в области x = 6-10 мкм концентрации электронов (фосфора) в образцах I и III групп практически совпадают.

Это означает, что концентрация дырок (бора) в области x = 6-10 мкм в образцах III группы существенно уменьшается по сравнению с контрольными (II группа).



Рис. 3. Концентрационное распределение электронов (фосфора) в образцах I группы (1), дырок (бора) в образцах II группы (2), носителей заряда в образцах III группы (3).

По результатам рис. 3 была вычислена концентрация электронов (фосфора) по глубине в образцах III группы на основе решения уравнения нейтральности:

в области x = 0-6 мкм $N_{\rm B} = n_0 - n_1$, где n_0 – концентрация электронов в образцах, легированных фосфором (рис. 3, кривая *I*), n_1 – концентрация электронов в образцах, легированных фосфором при наличии бора (рис. 3, кривая *3*).

На рис. 4 представлено концентрационное распределение атомов фосфора после диффузии в отсутствие бора (кривая I), а также расчетное концентрационное распределение атомов фосфора (кривая 2) для III группы образцов. Можно утверждать, что наличие достаточно высокой концентрации атомов бора в кремнии приводит к существенному уменьшению концентрации фосфора (или увеличению концентрации атомов бора) на поверхности. Это может быть связано с достаточно сильным электростатическим взаимодействием потоков диффундирующих ионов противоположного знака, что и приводит к уменьшению электроактивной концентрации фосфора (или увеличению электроактивной концентрации бора) при наличии бора (или фосфора).

Уменьшение концентрации дырок (бора) в области x = 10-15 мкм (рис. 3, кривая 3) также может быть связано с вытягиванием атомов бора на поверхность электростатическим взаимодействием с ионами фосфора, находящимися на поверхности в высокой концентрации.

Для подтверждения изменения концентрации ионов примеси при наличии ионов примеси про-



Рис. 4. Экспериментальное концентрационное распределение электронов (фосфора) при отсутствии атомов бора (1) и расчетное концентрационное распределение электронов в образцах, предварительно легированных бором (2).

тивоположного знака проводились дополнительные эксперименты.

 Была проведена диффузия бора и фосфора в кремнии аналогично вышеприведенным экспериментам, но с бо́льшими временами диффузии:
 4 и 10 ч. Полученные данные также подтверждают эффект изменения концентрации примесей.

2. Была проведена диффузия бора и фосфора в кремнии аналогично вышеприведенным экспериментам, но при пониженной температуре: $t = 1100^{\circ}$ С, $\tau = 2$ и 4 ч. Получены аналогичные результаты — увеличение концентрации бора при наличии фосфора. Следует отметить, что увеличение концентрации было менее выражено.

3. Была проведена диффузия бора в кремний при $t = 1200^{\circ}$ C, $\tau = 2$ ч, но с поверхностной концентрацией фосфора $N_{\rm P} \sim 10^{17}$ см⁻³, т.е. значительно меньшей, чем растворимость бора при данной температуре. Такие образцы были получены шлифовкой поверхностного слоя образца, легированного фосфором до предельной концентрации при $t = 1200^{\circ}$ C, $\tau = 2$ ч. В этом случае повышение растворимости атомов бора не обнаружено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты невозможно объяснить только взаимной компенсацией электронов (фосфор) и дырок (бор) примесных атомов. Следовательно, в приповерхностной области происходят другие процессы, изменяющие концентрацию примесей и приводящие к увеличению концентрации электроактивного бора или уменьшению концентрации электроактивного фосфора.

1). Выталкивание ионов фосфора в объем кристалла диффундирующими ионами бора за счет сжатия решетки кремния (радиус иона бора меньше радиуса атомов кремния) приводит к уменьшению концентрации фосфора вблизи области с высокой концентрацией бора [12, 17].

2). Кулоновское притяжение ионами фосфора ионов бора (и наоборот), что приводит к уменьшению глубины проникновения обеих примесей и выравниванию их коэффициентов диффузии. Кроме того, этот эффект приводит к увеличению их концентрации, уменьшению среднего расстояния между примесными ионами разных знаков и, следовательно, росту вероятности образования комплексов типа [P⁺B⁻].

3). Образование нейтральных комплексов бор—фосфор в узлах решетки кремния в процессе диффузии — приводит к заметному уменьшению коэффициента диффузии обеих примесей за счет образования неподвижных пар бор—фосфор [18—22], а также уменьшению концентрации центров, рассеивающих носители заряда, и росту подвижности носителей заряда.

Экспериментальные результаты дают возможность утверждать, что наличие значительной концентрации фосфора в кремнии приводит к повышению концентрации электроактивной части бора. Поэтому можно предполагать, что это явление связано с взаимодействием потоков ионов фосфора и бора в процессе диффузии.

Фосфор в решетке кремния находится в узлах кристаллической решетки в виде положительно заряженного иона Р⁺, создавая дополнительные электроны в зоне проводимости $(N_{p^+} = n)$. Положительно заряженные ионы фосфора (Р⁺) создают электрические потенциалы, распределенные от поверхности кристалла в глубину образца. Тем самым образуется электрическое поле, изменяющее чисто диффузионное движение бора в виде отрицательных ионов В-. При этом концентрации бора и фосфора стремятся выровняться. Рост концентрации примесей сильно увеличивает вероятность образования донорно-акцепторных комплексов, т.е. квазимолекул типа [P⁺B⁻]. Такие комплексы могут существовать, только если атомы фосфора и бора находятся рядом, т.е. занимают два соседних узла в решетке кремния.

В отличие от других видов комплексов образование $[P^+B^-]$ приводит систему к более выгодному термодинамическому состоянию, чем в случае, когда атомы этих примесей удалены друг от друга, т. к.:



Рис. 5. Изменение подвижности электронов и дырок по глубине образцов кремния, легированных только бором (I), только фосфором (2), фосфором, а затем бором (3), легированных бором, а затем фосфором (4).

при образовании комплексов существенно уменьшается концентрация носителей заряда как в зоне проводимости, так и в валентной зоне;

электрические потенциалы, присутствующие вблизи каждого иона, частично компенсируются, что приводит к ослаблению искажений потенциала решетки.

Эти факторы стимулируют образование именно электронейтральных комплексов [P⁺B⁻].

Как показано выше, наличие достаточно высокой концентрации фосфора в кремнии создает благоприятные условия для повышения концентрации диффундирующих атомов бора, стимулируя образование комплексов уже в процессе диффузии.

На основе полученных экспериментальных данных (рис. 2 и 4) с использованием уравнения электронейтральности была рассчитана концентрация комплексов бора с фосфором $[P^+B^-]$. Получено, что концентрация комплексов на поверхности образцов не зависит от последовательности операций диффузии бора и фосфора и составляет ~ 10^{20} см⁻³.

Как известно [21], для сильно разбавленных растворов (концентрация Р, В и $[P^+B^-]$ много меньше числа узлов решетки N) в приближении локального равновесия концентрация пар должна соответствовать закону действующих масс:

$$\frac{C_{\rm BP}}{C_{\rm B}C_{\rm P}} = K(T),\tag{1}$$

где K(T) — константа равновесия квазихимической реакции, $C_{\rm P}$ — концентрация атомов фосфора, $C_{\rm B}$ — концентрация атомов бора, $C_{\rm PB}$ — кон-



Рис. 6. Бинарные электронейтральные ячейки типа $Si_2P^+B^-$ в кремнии.

центрация пар. Явный вид константы квазихимической реакции (1) можно найти, минимизируя термодинамический потенциал Гиббса с учетом изменения конфигурационной энтропии при образовании пар:

$$K(T) \approx \frac{4}{N} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right),$$
 (2)

где $\Delta E = E_{\rm P} + E_{\rm B} - E_{\rm PB}$ – энергия образования пары [P⁺B⁻], $E_{\rm PB}$ – изменение энергии кристалла при замещении двух соседних атомов кремния парой [P⁺B⁻], $E_{\rm P}$ и $E_{\rm B}$ – изменения энергии кристалла при замещении атомов кремния атомами Р и В соответственно.

Из уравнений (1) и (2) получим энергию образования электронейтральных комплексов [P⁺B⁻]:

$$\Delta E = kT \ln\left(\frac{N}{4} \frac{C_{\rm BP}}{C_{\rm P}C_{\rm B}}\right). \tag{3}$$

При этом
$$N = 5 \times 10^{22}$$
 см⁻³, $T = 1473$ К

Рассчитанная энергия связи комплекса [P⁺B⁻] составила 0.59 эВ для температуры 1200°С. Это достаточно хорошо соответствует результатам работы [18].

Нами также исследовано изменение подвижности носителей заряда по глубине в исследуемых образцах (рис. 5). Видно, что подвижности дырок и электронов в образцах, содержащих бор и фосфор, выше, чем в образцах, легированных только бором или фосфором. Эти результаты также подтверждают, что образование нейтральных комплексов [P⁺B⁻] существенно снижает степень дефектности кристалла.

Также следует отметить, что квазинейтральные комплексы $[P^+B^-]$ могут образовываться только тогда, когда атомы бора и фосфора занимают два соседних узла в решетке кремния. Образование таких комплексов стимулирует формирование бинарных элементарных ячеек типа Si₂ P⁺B⁻ в решетке кремния (рис. 6).

В отличие от элементарной ячейки кремния они обладают частичной ионной и ковалентной связью, а также отличаются энергетической структурой. При достаточно больших концентрациях бинарные комплексы могут образовывать нанокристаллы новой фазы и должны оказать влияние на фундаментальные параметры самого кремния, что может привести к расширению спектральной области поглощения (как в УФ-, так и в ИК-область спектра). Это позволяет говорить о возможности получения новых материалов на основе кремния для солнечных элементов с повышенным коэффициентом поглощения и расширенной областью спектра поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в кремнии, предварительно легированном фосфором с высокой концентрацией, при диффузии бора происходит существенное увеличение концентрации электроактивного бора.

Для кремния, предварительно легированного бором с высокой концентрацией, при диффузии фосфора наблюдается существенное уменьшение электроактивной концентрации фосфора на поверхности образцов, что, возможно, связано с обратным потоком атомов бора (за счет кулоновского притяжения к ионам фосфора).

Показано, что в образцах кремния, легированных бором и фосфором, независимо от порядка легирования, подвижности носителей заряда возрастают.

Полученные результаты могут быть связаны с электростатическим взаимодействием потоков ионов бора и фосфора при диффузии, в результате которого изменяется концентрационное распределение примесей, а также образуются квазинейтральные комплексы типа [P⁺B⁻], ионы которых находятся в соседних узлах решетки кремния.

На основе полученных данных рассчитаны концентрация и энергия образования комплексов $[P^+B^-]$.

Предполагается, что образование квазинейтральных комплексов может привести к формированию новых бинарных элементарных ячеек $Si_2P^+B^-$ и возможности формирования нанокристаллов новой фазы в решетке кремния. Достаточно большая концентрация таких нанокристаллов может привести к существенному изменению электрофизических параметров кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner H., Ohrdes T., Dastgheib-Shirazi A., Puthen-Veettil B., König D., Altermatt P.P. A Numerical Simulation Study of Galliumphosphide/Silicon Heterojunction Passivated Emitter and Rear Solar Cells // J. Appl. Phys. Jpn. 2014. V. 115. № 4. P. 044508. https://doi.org/10.1063/1.4863464

- Shestakov V.A., Kosyakov V.I. Transformation of the Phase Diagram of a Ternary System with Stoichiometric Compounds with Varying Its State Parameters // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 401–404. https://doi.org/10.1134/S0036023621030165
- 3. *Мильвидский М.Г., Чалдыше В.В.* Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках новый подход к формированию свойств материалов // ФТП. 1998. Т. 32. № 5. С. 513–522.
- 4. Gudovskikh A.S., Kudryashov D.A., Baranov A.I. et al. A Selective BP/Si Contact Formed by Low-Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. № 1. P. 96–98. https://doi.org/10.1134/S1063785021010211
- 5. Лунин Л.С., Лунина М.Л., Пащенко А.С., Алфимова Д.Л., Арустамян Д.А., Казакова А.Е. Каскадные солнечные элементы на основе наногетероструктур GaP/Si/Ge // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 7–9.

https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.06.47489.17635

- 6. Миличко В.А., Шалин А.С., Мухина И.С., Ковров А.Э., Красилин А.А., Виноградов А.В., Белов П.А., Симовский К.Р. Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 8. С. 801-852.
 - https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.02.037703
- 7. Bakhadyrhanov M.K., Sodikov U.X., Iliev Kh.M., Tachilin S.A., Tuerdi Wumaier. Perspective Material for Photoenergetics on the Basis of Silicon with Binary Elementary Cells // Mater. Phys. Chem. 2019. V. 1. № 1. P. 1–6.

https://doi.org/10.18282/mpc.v1i1.569

- Bakhadyrkhanov M.K., Mavlyanov A.Sh., Sodikov U.Kh., Khakkulov M.K. Silicon with Binary Elementary Cells as a Novel Class of Materials for Future Photoenergetics // Appl. Solar Energy. 2015. V. 51. № 4. P. 258–261.
- 9. Гречихин Л.И., Латушкина С.Д., Комаровская В.М., Шмермбекк Ю. Кластерная структура кремния и конструкция его поверхности // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 9. С. 5–10.
- Wittel F., Dunham S. Diffusion of Phosphorus in Arsenic and Boron Doped Silicon // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. № 11. P. 1415–1471. https://doi.org/10.1063/1.113219
- Ободников В.И., Тишковский Е.Г. Влияние исходного уровня легирования бором на его распределение, возникающее при термообработке в облученном ионами бора кремнии // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 417–420.
- Александров О.В. Моделирование концентрационной зависимости диффузии бора в кремнии // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 3. С. 270–273.
- Поморцева Л.И. Подвижность неосновных носителей заряда при низком уровне инжекции в полупроводниках // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 4. С. 446– 452.
- 14. Florakis A., Janssens T., Posthuma N., Delmotte J., Douhard B., Poortmans J., Vandervorst W. Simulation of the Phosphorus Profiles in a c-Si Solar Cellfabricated Using POCl₃ Diffusion or Ion Implantation and Anneal-

ing // Energy Procedia. 2013. V. 38. P. 263–269. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.276

- Александров О.В. Модель высоко- и низкотемпературной диффузии фосфора в кремнии по дуальному парному механизму // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 11. С. 1289–1298.
- Fisher D.J. Diffusion in Silicon 10 Years of Research // Scitec publications. 2010. 553 p.
- Гадияк Г.В. Диффузия бора и фосфора в кремнии при высокотемпературной ионной имплантации // ФТП. 1997. Т. 31. Вып. 4. С. 385–389.
- 18. Тишковский Е.Г., Ободников В.И., Таскин А.А., Феклистов К.В., Серяпин В.Г. Перераспределение атомов фосфора, имплантированных в сильно леги-

рованный бором кремний // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 6. С. 655-659.

- Александров О.В., Афонин Н.Н. Модель ослабления диффузии, ускоренной окислением, в сильно легированных слоях кремния // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 6. С. 649–656.
- 20. *Самарский А.А.* Теория разностных схем. Гл. 3. М.: Наука, 1983. С. 141.
- 21. *Ковтуненко П.В.* Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. шк., 1993. 352 с.
- 22. Заводинский В.Г. Компьютерное излучение механизмов сегрегации фосфора на границе SiO₂/Si (100) // ФТП. Т. 34. Вып. 3. С. 302–305.

УДК 546.72.57.76.22

ДИНАМИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТИОХРОМИТА ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

© 2022 г. Т. Г. Аминов¹, Г. Г. Шабунина¹, Е. В. Бушева¹, Н. Н. Ефимов^{1, *}

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

> *e-mail: nnefimov@narod.ru Поступила в редакцию 08.07.2021 г. После доработки 22.09.2021 г. Принята к публикации 27.09.2021 г.

Подробные исследования динамической магнитной восприимчивости твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ (x = 0-0.15) показали, что поликристаллический тиохромит железа, легированный серебром, характеризуется наличием переходов из парамагнитного в ферримагнитное состояние с температурами переходов, зависящими от степени замещения железа серебром: $T_c = 194-212$ К для x = 0.05-0.15, а также переходами в спин-стекольное состояние $T_f = 80-115$ К для x = 0.05-0.15. Увеличение температур переходов с ростом концентрации серебра может быть обусловлено эффектом диамагнитного разбавления. Наличие каспа в районе 50 К, связанного с низкотемпературной структурной аномалией для твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$, было подтверждено по данным температурной зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ при увеличении амплитуды модуляции до 15 Э. Обнаружен эффект, связанный с дальним орбитальным упорядочением за счет ян-теллеровского перехода, при температурах $T_{00} = 10-15$ К.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, спиновое стекло, халькогенидная шпинель, тиохромит железа, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0002337X2201002X

введение

Недавно нами было проведено исследование магнитного поведения тиохромита железа в статическом режиме (методом статической магнитной восприимчивости) [1]. По результатам исследования были определены условия синтеза, а также получены твердые растворы $Fe_{1-x}Ag_{x}Cr_{2}S_{4}$ (0 < < x < 0.5), образованные при легировании серебром тиохромита FeCr₂S₄. Установлена граница области гомогенности твердых растворов, лежащая при x = 0.22 [1]. Магнитные свойства твердого растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$, изученные в статическом режиме (в постоянном магнитном поле), показали, что однофазные образцы с ростом концентрации вводимого серебра остаются ферримагнетиками. При этом температуры Кюри увеличиваются от 185 К (*x* = 0) до 203 К (*x* = 0.22).

Исходное соединение FeCr_2S_4 имеет структуру нормальной шпинели, пр. гр. *Fd3m*, обладает такими уникальными свойствами, как колоссальное магнитосопротивление [2, 3], мультиферроичность [4–7], сильные эффекты спинфононной связи [8–11].

FeCr₂S₄ – полупроводник с дальним магнитным порядком и температурой упорядочения $T_{C} = 170-185$ К. Согласно порошковой нейтронографии [12, 13] при T = 300 и 4.2 К, соединение имеет кубическую сингонию вплоть до низких температур и является коллинеарным ферримагнетиком с антиферромагнитно выстроенными ферромагнитными Fe- и Cr-подрешетками, моменты которых равны $\mu_{Fe} = 4.2\mu_{B}$ и $\mu_{Cr} = 2.9\mu_{B}$. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединения также подтверждает ферримагнитный характер упорядочения. Закон Кюри–Вейсса при этом выполняется с асимптотической температурой Кюри $\Theta_{p} = -(260 \pm 40)$ К [11].

Измерениями статической и динамической магнитной восприимчивости, а также методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и просвечивающей электронной микроскопии было показано присутствие в FeCr₂S₄ фазового перехода при температуре ~60 K [14–17].

В работе [18] для исследования природы спинового порядка в поликристаллическом $FeCr_2S_4$ был использован метод прецессии/релаксации положительных мюонов (μSR), который показал, что в тиохромите железа при температуре ниже 50 К реализуется несоизмеримое модулированное неколлинеарное расположение спинов, а выше 50 К спектры µ*SR* обусловлены коллинеарным ферримагнетизмом, но со спиновым беспорядком в масштабах нескольких постоянных решетки.

Мессбауэровские измерения $FeCr_2S_4$ показали наличие ненулевого квадрупольного сдвига сверхтонкой структуры, указывавающего на отклонение от кубической симметрии в тетраэдрических узлах тиохромита железа [19–22], и его структурного перехода при T = 10 К. В настоящее время аномалия при 10 К [23–25] рассматривается в $FeCr_2S_4$ как кооперативный ян-теллеровский переход, вызванный антиферродисторсионной связью между янтеллеровскими ионами.

Вышеописанные эффекты также проявляются на температурной зависимости скорости звука в монокристаллах FeCr_2S_4 [26] при T = 176, ~60 и ~15 K, где высокая температура отвечает температуре Кюри, средняя — структурному переходу, а низшая — замораживанию орбитального момента по данным удельной теплоемкости [27].

Чтобы объяснить наблюдаемые свойства нелегированного $FeCr_2S_4$, были предложены разные модели, связанные с понижением симметрии соединения от кубической до триклинной, с наличием возвратного спин-стекольного поведения, или с переориентацией магнитных доменов.

Есть вероятность, что магнитные и структурные переходы соединения $FeCr_2S_4$ могут распространяться и на его твердые растворы.

Основой для настоящей работы послужили измерения магнитной восприимчивости на переменном токе, которые могут дать дополнительную информацию о магнитных свойствах твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$, полученных при использовании статического метода исследования [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ использовали элементы: Ag (99.999%), S (99.999%), Fe (99.98%) и Cr (99.8%). Синтез проводили методом твердофазных реакций по схеме [1]. Там же опубликованы рентгенограммы и параметры твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$. Исследования магнитных свойств проводили для образцов с x = 0.05, 0.10, 0.15.

Магнитные свойства измеряли с помощью автоматизированного комплекса PPMS-9 Quantum Design с опцией измерения статической χ_{DC} и динамической χ_{AC} магнитной восприимчивости в интервале температур 2–300 К при напряженности внешнего магнитного поля до $H_{\text{max}} = 9$ Тл. Измерения динамической магнитной восприимчивости проводили в нулевом постоянном магнитном поле $H_{DC} = 0$ в интервале температур 4-230 К. Величина амплитуды модуляции составляла

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

 $H_{AC} = 1$ и 15 Э; частота переменного поля v = 10, 100, 1000 и 10000 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгеновского анализа показали однофазность всех исследуемых образцов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ в диапазоне x = 0.05-0.15. Также методом РФА подтверждено, что при x = 0.05-0.15 твердые растворы $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ кристаллизуются в структуре шпинели с параметром элементарной ячейки a = 9.990, 9.993, 9.996 и 10.002 Å для x = 0, 0.05, 0.10 и 0.15 соответственно.

На рис. 1а-За приведены температурные зависимости действительной (χ') части динамической магнитной восприимчивости $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ (x = = 0.05-0.15) при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля при амплитуде модуляции $H_{AC} = 1$ Э. Как видно, поликристаллические образцы $Fe_{1 - x}Ag_{x}Cr_{2}S_{4}$ характеризуются температурами перехода из парамагнитного в ферримагнитное состояние $T_C = 194, 207$ и 212 К при x = 0.05, 0.10 и 0.15 соответственно. Увеличение температуры ферримагнитного перехода в исследуемых соединениях с ростом концентрации серебра может быть обусловлено уменьшением негативного влияния антиферромагнитных взаимодействий между подрешетками железа и хрома вследствие замещения ионов железа диамагнитными ионами серебра. Температуры Кюри, полученные с использованием метода динамической магнитной восприимчивости, немного превышают Т_с, полученные из измерений статической магнитной восприимчивости $\sigma(T)$ в работе [1], что, видимо, обусловлено фактом влияния напряженности внешнего магнитного поля на положение магнитных переходов.

Температурные зависимости мнимой χ"(T) части динамической магнитной восприимчивости, связанной с магнитными потерями (рис. 16–36), подтверждают значения температуры перехода (T_{C}) из парамагнитного в ферримагнитное состояние, полученные по результатам анализа зависимостей $\chi'(T)$ (рис. 1а–3а). В дополнение к этому на зависимостях $\chi''(T)$ проявляются отчетливые пики локального состояния кластерного спинового стекла при температурах $T_f = 80, 105$ и 115 К для x = 0.05, 0.10 и 0.15 соответственно. Видно, что "температура заморозки" спинового стекла растет с увеличением концентрации введенного серебра. Полтверждением того, что указанные состояния подобны спин-стекольному, служит тот факт, что наблюдается сдвиг положения максимумов пиков для разных частот (вставки на рис. 16–36). Следует отметить, что температуры спин-стекольного перехода на $\chi''(T)$ и $\chi'(T)$ практически совпадают с температурами переходов, измеренными методом статической магнитной



Рис. 1. Температурные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости образца Fe_{0.95}Ag_{0.05}Cr₂S₄ при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудой модуляции $H_{AC} = 1$ Э; на вставках: а – температурная зависимость статической магнитной восприимчивости *FC* этого образца в поле H = 100 Э, б – увеличенная область каспа.

восприимчивости, данные для которых приведены на вставках к рис. 1а–3а.

Подтверждением перехода твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ в состояние спинового стек-

ла с характеристическими температурами заморозки $T_f = 45 - 120$ К, которые были обнаружены в постоянном магнитном поле из $\sigma(T)$, может служить не только увеличение T_f при росте концен-



Рис. 2. Температурные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости образца Fe_{0.90}Ag_{0.10}Cr₂S₄ при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудой модуляции $H_{AC} = 1$ Э; на вставках: а – температурная зависимость статической магнитной восприимчивости *FC* этого образца в поле H = 100 Э, б – увеличенная область каспа.

трации серебра, но и его постепенное размывание. Последний факт может быть связан с тем, что происходит ослабление антиферромагнитного обменного A-S-B-взаимодействия, которое приводит к уменьшению эффективного объема спин-стекольных кластеров в ферримагнитной матрице. На зависимостях динамической магнитной восприимчивости наличие перехода в состояние кластерного спинового стекла для всех образцов подтверждается изменением положения

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022



Рис. 3. Температурные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости образца Fe_{0.85}Ag_{0.15}Cr₂S₄ при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудой модуляции $H_{AC} = 1$ Э; на вставках: а – температурная зависимость статической магнитной восприимчивости *FC* этого образца в поле H = 100 Э, 6 – увеличенная область каспа.

максимумов при разных частотах (рис. 16-36, вставки). При этом как на статических $\sigma(T)$ (рис. 1a-3a, вставки), так и на динамических зависимостях $\chi''(T)$ (рис. 16-36) наблюдаемые пики T_f отчетливо проявляются в виде максимумов.

На рис. 4—6 приведены температурные зависимости действительных (χ') (а) и мнимых (χ'') (б) частей динамической магнитной восприимчивости Fe_{1-x}Ag_xCr₂S₄ (x = 0.05-0.15) при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного по-



Рис. 4. Температурные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости образца Fe_{0.95}Ag_{0.05}Cr₂S₄ при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудой модуляции $H_{AC} = 15$ Э.

ля с заметно большей амплитудой модуляции переменного магнитного поля $H_{AC} = 15$ Э. Из сравнения зависимостей $\chi'(T)$ (рис. 4а–6а) с данными $\chi'(T)$ на рис. 1а–3а следует, что разница в поведении динамической магнитной восприимчивости может быть связана с проявлением эффекта пин-

нинга доменной стенки. Это подтверждается тем, что переменное магнитное поле с большей амплитудой преодолевает эффект пиннинга, что видно из рис. 46–66. Такой результат согласуется с данными на температурной зависимости мнимой компоненты динамической магнитной вос-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022



Рис. 5. Температурные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости образца Fe_{0.90}Ag_{0.10}Cr₂S₄ при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудой модуляции $H_{AC} = 15$ Э.

приимчивости $\chi''(T)$. В частности, при больших значениях амплитуды модуляции блокировка доменных стенок происходит при более низких температурах. Увеличение амплитуды переменного поля с 1 до 15 Э привело к смещению максимума на температурной зависимости χ'' в сторону уменьшения температуры от $T_{\text{касп}} = 45$ K (x = 0.05)

до $T_{\text{касп}} = 35 \text{ K} (x = 0.15)$ (рис. 46–66), что подтверждает влияние величины напряженности магнитного поля на наблюдаемые значения температур магнитных переходов.

На температурных зависимостях намагниченности в постоянном магнитном поле $\sigma(T)$ поликристаллических твердых растворов Fe_{1-x}Ag_xCr₂S₄ [1]



Рис. 6. Температурные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости образца Fe_{0.85}Ag_{0.15}Cr₂S₄ при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудой модуляции $H_{AC} = 15$ Э.

при увеличении концентрации серебра наблюдалось постепенное повышение температуры ферримагнитного перехода: $T_C = 185$, 191, 195, 201 и 203 К для x = 0, 0.05, 0.10, 0.15 и 0.20 соответственно.

Для нелегированного тиохромита железа (x = 0) при понижении температуры от T_C на кривых на-

блюдаются расщепление температурных зависимостей намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ и появление около $T \approx 50$ К магнитной аномалии – каспа. Эта аномалия ($T_{\text{касп}}$) при измерении динамической магнитной восприимчивости с амплитудой модуляции $H_{AC} = 1$ Э отсутствует. При дальнейшем

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022



Рис. 7. Температурные зависимости χ'' для Fe_{1 – x}Ag_xCr₂S₄ (x = 0.05, 0.10, 0.15) при частоте 100 Гц переменного магнитного поля с $H_{AC} = 1$ Э в интервале 0–30 К.

охлаждении FeCr₂S₄ на кривых $\sigma(T)$ обнаруживается ступенчатое уменьшение намагниченностей при температуре $T_{oo} \approx 10$ K, которая считается температурой дальнего орбитального упорядочения вследствие перехода Яна—Теллера.

Наблюдающийся для нелегированного FeCr₂S₄ при измерениях в постоянном магнитном поле касп при $T \approx 50$ К относится к числу интересных магнитных явлений. Сообщалось, что, хотя на кривых динамической восприимчивости при $H_{AC} = 1$ Э касп не наблюдается, он был зафиксирован в работе [17] при увеличении амплитуды модуляции до 17 Э. Аналогичный результат был получен и для легированного серебром тиохромита железа в условиях, указанных на рис. 46–66, а именно: появление каспа при использовании большей амплитуды $H_{AC} = 15$ Э прибора PPMS-9 при прежних частотах переменного поля v = 10, 100, 1000 и 10000 Гц.

Происхождение каспа в $FeCr_2S_4$ в последнее время связывают с низкотемпературной структурной аномалией из-за перехода системы в орбитально упорядоченное состояние вследствие статического кооперативного эффекта Яна—Теллера. При этом магнитный спин-переориентационный переход, обусловленный наличием в $FeCr_2S_4$ конкурирующих спин-орбитального и ян-теллеровского взаимодействий, отождествляется с началом ближнего орбитального порядка. Температура положения каспа $T_{\text{касп}}$ – это температура, при которой ближний орбитальный порядок в FeCr₂S₄ начинает играть заметную роль на фоне дальнего спинового порядка, существующего в образце FeCr₂S₄ ниже точки Кюри T_C . Процесс "разрушения" ферримагнетизма для твердых растворов Fe_{1 – x}Ag_xCr₂S₄ начинается при температуре ~50 K ($T_{\text{касп}}$) и проявляется уменьшением восприимчивости на рис. 46–66. Тот факт, что ближний порядок (область орбитального упорядочения) в FeCr₂S₄ начинается при T < 60 K, подтвержден ранее ультразвуковыми исследованиями [24].

На рис. 7 приведены зависимости $\chi''(T)$ для x = 0.05-0.15 при частоте 100 Гц в интервале 4–30 К, на которых показан переход при температуре $T_{00} = 10-15$ К.

Модель Нееля для твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ не реализуется не только в районе критической точки T_C , но и при понижении температуры от T_f до $T_{kacn} = 50$ К и ниже, когда начинается орбитальное замораживание орбитальной жидкости. Процесс замораживания заканчивается в случае твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ при T = 10-15 К и характеризуется переходом в новую орбитально-упорядоченную фазу. Как структурный переход указанное орбитальное замораживание замораживание изменяется с увеличением концентрации серебра, поскольку сама температура структурного

перехода зависит от содержания легирующей добавки.

Как видно из проведенных исследований магнитного поведения легированного серебром тиохромита железа, эффекты соединения $FeCr_2S_4$ распространяются и на его твердые растворы $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$. При этом наблюдается изменение температур эффектов вследствие диамагнитного разбавления ионами серебра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые измерены температурные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') частей динамической магнитной восприимчивости Fe_{1-x}Ag_xCr₂S₄ (x = 0.05-0.15) при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудами $H_{AC} = 1$ и 15 Э. Поликристаллические твердые растворы Fe_{1-x}Ag_xCr₂S₄ характеризуются ростом как температуры Кюри (T_C), так и температуры спин-стекольного состояния (T_f) с ростом концентрации серебра.

Наличие каспа в районе ≈50 К, связанного с низкотемпературной структурной аномалией $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$, было подтверждено измерением температурной зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ при увеличении амплитуды до 15 Э. Разница в поведении динамической восприимчивости может быть связана с проявлением пиннинга доменной стенки. Это подтверждается при применении более сильного переменного поля с амплитудой H_{AC} = 15 Э, которое преодолевает эффект пиннинга. Также для $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ обнаружен переход при температуре T_{00} = 10−15 K, которая считается температурой дальнего орбитального упорядочения вследствие эффекта Яна–Теллера.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В. Синтез и магнитные свойства тетрасульфида дихрома железа, легированного серебром // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 815–822. https://doi.org/10.31857/S0002337X20080011
- Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J. Colossal Magnetoresistance in Cr-Based Chalcogenide Spinels // Nature. 1997. V. 386. P. 156–159. https://doi.org/10.1038/386156a0
- Fritsch V., Deisenhoi'er J., Fichtl R., Hemberger J. et al. Anisotropic Colossal Magnetoresistance Effects in Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄// Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 144419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.144419

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1

4. *Chen Shen, Zhaorong Yang, Ran Tong et al.* Magnetic Anisotropy-Induced Spin-Reorientation in Spinel FeCr₂S₄ // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 3090–3092.

https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2009.05.009

- Hemberger J., Lunkenheimer P., Fichtl R., Krug von Nidda H.-A. et al. Relaxor Ferroelectricity and Colossal Magnetocapacitive Coupling in Ferromagnetic FeCr₂S₄// Nature. 2005. V. 434. P. 364–367. https://doi.org/10.1038/nature03348
- Yamasaki Y., Miyasaka S., Kaneko Y., He J.-P. et al. Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 207204.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.207204

 Weber S., Lunkenheimer P., Fichtl R., Hemberger I. et al. Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in FeCr₂S₄ // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 157202. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.157202

1111ps.//doi.org/10.1105/FilysRevLett.90.157202

- Tsurkan V., Fritsch V., Hemberger J. et al. Orbital Fluctuations and Orbital Order in FeCr₂S₄ // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 2036–2039. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.041
- Hemberger J., Rudolf T., Krug von Nidda H.-A., Mayr F. et al. Spin-Driven Phonon Splitting in Bond-Frustrated FeCr₂S₄ // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 087204. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.087204
- Strinic A., Reschke S., Vasin K.V., Schmidt M. et al. Magneto-Electric Properties and Low-Energy Excitations of Multiferroic FeCr₂S₄ // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 134409. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.134409
- Rudolf T., Kant Ch., Mayr F., Hemberger J. et al. Spin-Phonon Coupling in Antiferromagnetic Chromium Spinels // New J. Phys. 2007. V. 9. P. 76. https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/3/076
- Shirane G., Cox D.E., Pickard S.J. Magnetic Structures in FeCr₂S₄ and FeCr₂O₄ // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 954–955. https://doi.org/10.1063/1.1713556
- Broquetas Colominas C., Ballestracci R., Roult G. Étude par Diffraction Neutronique du Spinelle FeCr₂S₄ // Physique. 1964. V. 25. P. 526–528. https://doi.org/10.1051/jphys:01964002505052600
- Mertinat M., Tsurkan V., Samusi D., Tidecks R., Haider F. Low-temperature Structural Transition in FeCr₂S₄ // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 100408. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.100408
- Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., Szymczak H., Tidecks R. Spin-Glass Like States in the Ferrimagnet FeCr₂S₄// Physica B. 2001. V. 296. P. 301–305. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00760-2
- 16. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов на основе FeCr₂S₄ в системе FeCr₂S₄--CdCr₂S₄// Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 236-248. https://doi.org/10.1134/S0002337X19030035
- 17. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В. Динамическая восприимчивость тиохромита FeCr₂S₄ //

2022

Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 197-203. https://doi.org/10.31857/S0044457X20020026

18. Kalvius G.M., Krimmel A., Hartmann O., Wappling R., Wagneret F. et al. Low Temperature Incommensurately Modulated and Noncollinear Spin Structure in Fe- Cr_2S_4 // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 052205.

https://doi.org/10.1088/0953-89/22/5/052205

- 19. Hoy G.H., Chandra S. Effective Field Parameters in Iron Mössbauer Spectroscopy// J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 167101. https://doi.org/10.1036/1.1712062
- 20. Eibschutz, M., Shtrikman S., Tenenbaum Y. Magnetically Induced Electric Field Gradient in Tetrahedral Divalent Iron: FeCr₂S₄ // Phys. Lett. A. 1967. V. 24. № 11. P. 563-564. https://doi.org/10.1016/0375-9601(67)90615-9
- 21. Hov G.M., Singh K.P. Magnetically Induced Quadrupole Interactions in FeCr₂S₄ // Phys.Rev. 1968. V. 172. P. 514. https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.172.514

22. Spender M.S., Morrish L.E. Mössbauer Study of the Ferrimagnetic Spinel FeCr₂S₄ // Can. J. Phys. 1972.

V. 50. № 1. P. 1125–1138. https://doi.org/10.1139/p72-155

- 23. Brossard L., Dormann J.L., Goldstein L., Gibart P., Re*naudin P.* Second-Order Phase Transition in $FeCr_2S_4$ Investigated by Mössbauer Spectroscopy: An Example of Orbital Para-to-Ferromagnetism Transition // Phys. Rev. 1979. V. 20. P. 2933. doi: 10.1103PhysRevB.20.2933
- 24. Feiner F., van Stapele R.P. Comment on the Second-Order Phase Transition in $FeCr_2S_4$ // Phys. Rev. 1980. V. 22. P. 2585. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2585
- 25. Feiner F. Unified Description of the Cooperative Jahn-Teller Effect in FeCr₂S₄ and the Impurity Jahn-Teller Effect in CoCr₂S₄:Fe²⁺ // J. Phys. C: Solid State Phys. 2000. № 15. P. 1515. https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/7/017
- 26. Maurer D., Tsurkan V., Horn S., Tidecks R. Dynamic Susceptibility of Thiochromite $FeCr_2S_4$ // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 9173. https://doi.org/10.1063/1/1570930
- 27. Fichtl R., Tsurkan V., Lunkenheimer P., Hemberger J., Fritsch V. et al. Orbital Freezing and Orbital Glass State in FeCr₂S₄ // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 027601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.027601

УДК 546.712

УВЕЛИЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАРГАНЦА И ВЕЛИЧИНЫ ФЕРРОМАГНИТНОГО СИГНАЛА В ХАЛЬКОПИРИТЕ CuGaSe₂:Mn ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАКАЛКЕ

© 2022 г. М. А. Зыкин^{1,} *, Н. Н. Ефимов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: mzykin@gmail.com Поступила в редакцию 02.09.2021 г. После доработки 04.11.2021 г. Принята к публикации 04.11.2021 г.

Методом твердофазного синтеза получены две серии образцов допированного марганцем халькопирита CuGaSe₂. В силу низкой растворимости марганец распределяется между позициями в решетке халькопирита, что обеспечивает появление парамагнитных свойств, и примесными марганецсодержащими антиферромагнитными фазами. Закалка образцов с 1000°С позволяет существенно повысить величину ферромагнитного отклика, который начинает расти с определенной степени допирования.

Ключевые слова: халькопириты, марганец, разбавленные магнитные полупроводники **DOI:** 10.31857/S0002337X22010158

ВВЕДЕНИЕ

Разбавленные магнитные полупроводники [1] привлекают интерес сочетанием в одном материале полупроводниковых и ферромагнитных свойств, что является необходимым условием для использования в устройствах спинтроники второго поколения. Согласно p-d-модели Зенера [2], в рамках которой описывается возникновение магнитных свойств в таких полупроводниках, дальний ферромагнитный порядок в них возникает за счет свободных носителей заряда, обеспечивающих магнитную связь между спинами, вводимыми при допировании магнитными атомами (чаще всего марганцем). В наиболее выдающемся представителе данного семейства, допированном марганцем арсениде галлия GaAs:Mn [3-5], частичное замещение галлия на марганец приводит одновременно к возникновению спинов за счет ионов марганца и необходимых свободных носителей – дырок, возникающих из-за несоответствия степени окисления замещающего двухвалентного марганца и замещаемого трехвалентного галлия. Это различие в степенях окисления, в свою очередь, определяет очень низкий предел растворимости марганца в арсениде галлия, однако за счет применения неравновесных физических методов получения (таких как молекулярнолучевая эпитаксия) удается добиваться высоких степеней замещения, вплоть до 20%, и получения материалов с температурой ферромагнитного упорядочения до 200 К [6].

Соединения со структурой халькопирита обладают родственной арсениду галлия алмазоподобной структурой, полупроводниковыми свойствами [7] и также способны к частичному встраиванию магнитных катионов, что позволяет рассматривать их как потенциальные разбавленные магнитные полупроводники. Так, теоретические расчеты предсказывали возникновение ферромагнитных свойств при допировании соединений со структурой халькопирита различными переходными металлами [8-11]. С этой точки зрения уже были исследованы такие замещенные марганцем халькопириты, как CuInS₂ [12, 13], CuInSe₂ [14, 15], CuGaTe₂ [16], CuInTe₂ [17], а также более сложные многокомпонентные составы [18]. Кроме того, факт того, что структура халькопирита является производной от структуры сфалерита, позволяет получать допированные марганцем твердые растворы халькопирит-А^{II}В^{VI} [19, 20]. Практически во всех случаях наблюдалось парамагнитное поведение допированных образцов без возникновения дальнего магнитного порядка, однако и степень допирования чаще всего была невысокой. Также были исследованы представители семейства II–IV– V_2 [21–23]. В то же время наиболее широко используемый в области фотовольтаики халькопирит CuGaSe₂ [24] с точки зрения магнитного допирования исследован не был, хотя комбинация свойств разбавленного магнитного полупроводника и материала для солнечных батарей может представлять интерес.

В нашей последней работе [25] была получена и исследована серия допированных марганцем халькопиритов CuGaSe₂. Было обнаружено, что марганец встраивается в структуру халькопирита в очень небольшом количестве, обеспечивая возникновение парамагнитных свойств, однако, кроме того, в образцах был обнаружен слабый ферромагнитный вклад в общую намагниченность вещества. Поскольку зачастую в разбавленных магнитных полупроводниках ферромагнетизм возникает только при достижении определенной концентрации допирующего магнитного иона, возникает необходимость получения образцов халькопирита CuGaSe₂ с бо́льшим содержанием легирующей добавки.

Целью данной работы было получение серии образцов с различным количеством замещающего марганца в режиме закалки с 1000°С, а также подробная характеризация их магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Две серии образцов составов Cu_{1-x/2}Ga_{1-x/2}Mn_xSe₂ (d-серия, обозначены dnn, где nn соответствует концентрации марганца; например, образец d04 cootBetterByet coctaby Cu_{0.98}Ga_{0.98}Mn_{0.04}Se₂) и $CuGa_{1-x}Mn_xSe_2$ (*m*-серия, аналогичные обозначения) были получены из простых соединений методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Для этого стехиометрические соотношения простых веществ в количествах, соответствующих 1.5 г конечного продукта в каждом случае, смешивали, помещали в кварцевую ампулу, откачивали до остаточного давления 0.1 Па и запаивали. Реакцию проводили в трубчатых печах при нагревании по ступенчатой схеме, которая явилась результатом оптимизации методики, описанной в [16]: нагрев до 130°С в течение 15 ч, выдержка 30 ч, нагрев до 400°С в течение 15 ч, выдержка 20 ч, нагрев до 690°С в течение 40 ч, выдержка 180 ч, медленное охлаждение до 220°С в течение 60 ч и дальнейшее медленное охлаждение до комнатной температуры вместе с печью. После этого ампулы вскрывали, полученные образцы халькопирита перетирали в агатовой ступке, снова помещали в кварцевые ампулы (откачка до 0.1 Па, запайка) и

подвергали второму ступенчатому отжигу: нагрев до 200°С в течение 2 ч, нагрев до 250°С в течение 8 ч, выдержка 8 ч, нагрев до 600°С в течение 8 ч, выдержка 8 ч, нагрев до 1000°С в течение 4 ч, выдержка 4 ч, нагрев до 1100°С в течение 1 ч, выдержка 1 ч, остывание до 1000°С в течение 4 ч, выдержка при 1000°С в течение 54 ч, закалка в воду. Постепенность нагрева обусловлена низкой температурой плавления селена (220°С) и характерным для него высоким давлением паров, максимальная температура отжига была выбрана чуть выше температуры плавления CuGaSe₂ (около 1080°С). Закалку проводили путем быстрого извлечения кварцевой ампулы из печи в воду, после чего ампулу вскрывали. Полученные образцы перетирали и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и магнитометрии.

Порошковый РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение). Для фазового анализа и определения параметров элементарной ячейки использовали программный пакет WinXPOW.

Магнитные измерения осуществляли с использованием автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPMS-9 Quantum Design с опцией измерения магнитных свойств. Для проведения магнитных измерений предварительно перетертые порошки смешивали с диамагнитным инертным маслом, чтобы избежать ориентации частиц в сильном магнитном поле, и запечатывали в небольшой полиэтиленовый пакет, помещаемый в прободержатель. Полученные данные были скорректированы с учетом диамагнитных вкладов прободержателя, полиэтиленового пакета и масла, а также диамагнетизма образца (используя поправки Паскаля). Для всех образцов были получены зависимости намагниченности от температуры M(T) (пересчитанные в зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\chi(T) = M(T)/H$) в магнитном поле напряженностью в 5000 Э в интервале температур от 300 до 4 К, а также в малом поле 50 Э для выбранных образцов. Для всех образцов проведены измерения петель гистерезиса M(H) при 4 К в магнитных полях ± 5 Тл (50000 Э).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (табл. 1), закалка в воду от температуры 1000°С позволяет существенно уменьшить количество примесных фаз, в том числе марганецсодержащих, что очень важно с точки зрения магнитных свойств.

По-видимому, предел растворимости марганца в фазе халькопирита при высоких температу-

Обра- зец	Марганецсоде	ержащие фазы	Другие фазы				
	без закалки	1000°C	без закалки	1000°C			
<i>m</i> 02	MnSe ₂ (0.45)	_	$Cu_3Se_2(0.25)$	$Cu_7Se_4(0.65)$			
<i>m</i> 04	MnSe ₂ (1.1)	_	$Cu_3Se_2(0.25)$	$Cu_7Se_4 (0.71), Cu_3Se_2 (0.27)$			
<i>m</i> 06	MnSe ₂ (1.19)	MnSe (0.34)	$Cu_3Se_2(0.29)$	$Cu_7Se_4 (0.94), Cu_3Se_2 (0.22)$			
<i>m</i> 08	MnSe ₂ (2.13), MnSe (0.77)	MnSe (0.34)	$Cu_7Se_4 (0.67), Cu_3Se_2 (0.29)$	$Cu_7Se_4 (0.72), Cu_3Se_2 (0.22)$			
<i>m</i> 10	MnSe ₂ (9.9), MnSe (0.61)	MnSe (0.69)	$Cu_7Se_4 (0.5), Cu_3Se_2 (0.34)$	$Cu_7Se_4(0.88)$			
<i>m</i> 12	MnSe ₂ (1.8), MnSe (1.61)	MnSe ₂ (0.29), MnSe (0.91)	$Cu_7Se_4 (0.59), Cu_3Se_2 (0.42)$	$Cu_7Se_4 (0.95), Cu_3Se_2 (0.3)$			
<i>m</i> 14		MnSe ₂ (0.63), MnSe (1.46)		Cu_7Se_4 (1.74), Cu_3Se_2 (0.33)			
<i>d</i> 04	MnSe ₂ (0.36), MnSe (0.28)	_	$Cu_3Se_2(0.24)$	$Cu_7Se_4(0.57)$			
<i>d</i> 06	MnSe ₂ (0.24)	_	_	$Cu_7Se_4(0.38)$			
<i>d</i> 08	MnSe (0.37)	_	$Cu_3Se_2(0.19)$	_			
<i>d</i> 10	MnSe ₂ (0.4), MnSe (0.87)	_	$Cu_3Se_2(0.25)$	_			
<i>d</i> 14	MnSe ₂ (0.25), MnSe (1.5)	_	$Cu_3Se_2(0.25)$	$Cu_3Se_2(0.43)$			
d20	MnSe ₂ (0.2), MnSe (2.3)	MnSe (0.42)	$Cu_3Se_2(0.2)$	_			

Таблица 1. Примесные фазы в легированных марганцем образцах CuGaSe₂ без закалки и с закалкой от 1000°С, по данным РФА

Примечание. В скобках приведена интенсивность самого сильного дифракционного максимума в процентах по отношению к наиболее интенсивному пику халькопирита CuGaSe₂.

рах заметно выше, чем при комнатной, т.е. закалка позволяет получить халькопириты с бо́льшим содержанием марганца. Зависимость объема элементарной ячейки от номинального содержания марганца (рис. 1) для закаленных образцов также приобретает более монотонный вид, чем для незакаленных образцов [25], где, в том числе, наблюдалось наличие предела роста параметров при концентрации марганца $x \approx 0.06$, а также сосуществование двух тетрагональных фаз халькопирита.

Объем элементарной ячейки закаленных образцов, с небольшими отклонениями, линейно зависит от концентрации вводимого марганца. В то же время, в концентрированных образцах даже по данным РФА наблюдается наличие марганецсодержащих примесей, а обсуждаемые ниже данные магнитных измерений свидетельствуют о неполном вхождении марганца в решетку халькопирита во всех образцах. Таким образом, закалка с 1000°С позволяет получить образцы, более богатые марганцем в структуре халькопирита, хотя часть марганца, по-видимому, все равно не встраивается в решетку, а остается в составе примесных фаз.

Анализ данных магнитных измерений осложняется возможным присутствием в образцах примесных марганецсодержащих магнитных фаз: MnSe и MnSe₂. Оба эти соединения характеризуются антиферромагнитным (А Φ) поведением с монотонным увеличением произведения магнитной восприимчивости на температуру χT при повышении температуры, составляющим порядка 2 см³ К/моль при 300 К (в расчете на атом марганца), и практически не зависящим от напряженности магнитного поля значением магнитной восприимчивости при 4 К (т.е. зависимости М(Н) при данной температуре практически линейны в полях вплоть до 7 Тл для обоих соединений). Кроме того, на зависимости $\chi T(T)$ для MnSe присутствует характерный размытый пик в интервале температур 100-200 К. При этом в случае встраивания всего марганца в решетку халькопирита в парамагнитном состоянии величина χT при больших температурах должна выходить на теоретическое



Рис. 1. Зависимости объема элементарной ячейки V от номинального содержания марганца для образцов Cu_{1-x/2}Ga_{1-x/2}Mn_xSe₂ (d) и CuGa_{1-x}Mn_xSe₂ (m).

значение 4.375 см³ К/моль в расчете на атом марганца.

Полученные зависимости $\chi T(T)$ для всех образцов свидетельствуют о том, что значительная часть марганца находится, по-видимому, в составе примесных марганецсодержащих А Φ -фаз селенидов (рис. 2).

Так, для всех образцов эта зависимость выходит при 300 К на значение, существенно меньше теоретического, уменьшаясь с повышением номинальной концентрации, что соответствует падению доли парамагнитного марганца (и, видимо, увеличению доли марганца в составе АФ-примесей). На зависимостях для концентрированных образцов, кроме того, наблюдается появление характерного для MnSe пика в области 100–200 К.

Зависимости M(H) для всех образцов, полученные при 4 К (рис. 3), демонстрируют наличие слабого магнитного гистерезиса, свидетельствующего о присутствии некоторого количества ферромагнитной фракции. Определить напрямую величину ферромагнитного вклада не представляется возможным, поскольку измеренные петли гистерезиса, по-видимому, соответствуют по меньшей мере сумме трех вкладов: парамагнитного, изменяющегося с увеличением напряженности магнитного

поля согласно функции Бриллюэна; практически линейного при 4 К АФ-сигнала от марганецсодержащих примесей MnSe и MnSe₂; ферромагнитного, обуславливающего наличие открытой петли гистерезиса. Косвенно судить о количестве ферромагнитной фракции можно по величине остаточной намагниченности M_r , которая коррелирует с величиной намагниченности насыщения, определяемой количеством ферромагнитно-связанных спинов.

Остаточная намагниченность в исследованных веществах колеблется около небольшого значения для образцов с малыми концентрациями легирующей примеси в обеих сериях (рис. 4). Однако начиная с некоторого объема решетки халькопирита (т.е. с определенной степени допирования марганцем) наблюдается значимый рост остаточной намагниченности, что сопровождается увеличением площади петли гистерезиса (рис. 3), а также возникновением характерного для ферромагнетиков увеличения значений χ Т при низких температурах, особенно ярко выраженного на зависимостях, полученных в малых магнитных полях 50 Э (рис. 5). Так, характерный подъем заметен на зависимостях $\chi T(T)$ для образцов *m*08 и *d*08 при H = 50 Э, а для образца *m*14 он уже заметен и на

24



Рис. 2. Зависимости $\chi T(T)$ для образцов *m*- (а) и *d*- (б) серий в магнитном поле 5000 Э.

зависимости, полученной в сильном поле 5000 Э (на которой этот ферромагнитный вклад, не зависящий от поля, виден на фоне стократно усиленного по сравнению с полем 50 Э парамагнитного и АФ-вкладов). На основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что для возникновения ферромагнитных свойств в допированных марганцем халькопиритах необходимо преодоление некоторой минимальной пороговой концен-



Рис. 3. Петли гистерезиса *М*(*H*) для образцов *m*- (а) и *d*- (б) серий при температуре 4 К; на вставках – область малых полей (видно резкое увеличение площади петли гистерезиса при увеличении концентрации марганца для *m*14 и начиная с *d*10).

трации допирующих магнитных ионов, соответствующей объему решетки порядка 350.5 Å³, что может быть связано как с минимальным необходимым расстоянием между магнитными ионами, так и с минимальной необходимой для возникновения ферромагнетизма концентрацией свободных но-



Рис. 4. Зависимости остаточной намагниченности *M_r* от объема элементарной ячейки *V* для обеих серий полученных образцов в сравнении с аналогичными образцами, полученными без закалки.



Рис. 5. Зависимости $\chi T(T)$ для образцов *m*- (а) и *d*- (б) серий в малом магнитном поле 50 Э. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

сителей, которая будет способствовать установлению дальнего магнитного порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закалкой образцов халькопиритов CuGaSe₂:Mn c 1000°С удалось добиться значимого повышения растворимости марганца, что подтверждается увеличением параметров элементарной ячейки по сравнению с незакаленными образцами, уменьшением количества марганецсодержащих примесей, а также более монотонной зависимостью объема элементарной ячейки от концентрации марганца. В то же время, судя по магнитным данным, значительная часть марганца не встраивается в решетку халькопирита, а остается в составе марганецсодержащих антиферромагнитных примесей. Олнако повышение растворимости марганца позволяет существенно увеличить ферромагнитный сигнал. при этом появление ферромагнетизма начинается достаточно резко с определенного значения концентрации марганца.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-33-60080.

Работа была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИОНХ РАН (дифрактометр Bruker D8 Advance и магнетометр PPMS-9 Quantum Design).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dietl T., Bonanni A., Ohno H. Families of Magnetic Semiconductors – an Overview // J. Semicond. 2019. V. 40. № 8. P. 080301. https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/8/080301
- 2. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. Hole-Mediated Ferro-
- magnetism in Tetrahedrally Coordinated Semiconductors // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 19. P. 195205. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205
- 3. Ohno H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic // Science. 1998. V. 281. № 5379. P. 951-956. https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951
- 4. Ohno H., Chiba D., Matsukura F., Omiva T., Abe E., Dietl T., Ohno Y., Ohtani K. Electric-Field Control of Ferromagnetism // Nature. 2000. V. 408. № 6815. P. 944-946.

https://doi.org/10.1038/35050040

- 5. Chiba D., Yamanouchi H., Hatsukura F., Ohno H. Electrical Manipulation of Magnetization Reversal in a Ferromagnetic Semiconductor // Science. 2003. V. 301. № 5635. P. 943-945. https://doi.org/10.1126/science.1086608
- 6. Chen L., Yang X., Yang F., Zhao J., Misuraca J., Xiong P., von Molnár S. Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering // Nano Lett. 2011.

V. 11. № 7. P. 2584–2589. https://doi.org/10.1021/nl201187m

- 7. Jaffe J. E., Zunger A. Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂ // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. \mathbb{N} 10. P. 5822–5847. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822
- 8. Zhao Y.J., Freeman A.J. First-Principles Prediction of a New Class of Ferromagnetic Semiconductors // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 246. № 1–2. P. 145–150. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00042-2
- 9. Picozzi S., Zhao Y.J., Freeman A.J., Delley B. Mn-Doped (Formula Presented) Chalcopyrites: an Ab Initio Study of Ferromagnetic Semiconductors // Phys. Rev. B – Condens. Matter. 2002. V. 66. № 20. P. 1-6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.205206
- 10. Freeman A.J., Zhao Y.J. Advanced Tetrahedrally-Bonded Magnetic Semiconductors for Spintronic Applications // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 9-10. P. 1453-1459. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00120-3
- 11. Zhao Y.J., Zunger A. Electronic Structure and Ferromagnetism of Mn-Substituted CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuGaSe₂, and CuGaTe₂ // Phys. Rev. B – Condens. Matter. 2004. V. 69. № 10. P. 1-8. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104422
- 12. Yao J., Rudyk B.W., Brunetta C.D., Knorr K.B., Figore H.A., Mar A., Aitken J.A. Mn Incorporation in CuInS₂ Chalcopyrites: Structure, Magnetism and Optical Properties // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 2-3. P. 415-423. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.066
- 13. Tsujii N., Kitazawa H., Kido G. Electric and Magnetic Properties of Mn- and Fe-Doped CuInS₂ Compounds// Phys. Status Solidi Appl. Res. 2002. V. 189. № 3. P. 951–954. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200202)189:3<951:: AID-PSSA951>3.0.CO:2-7
- 14. Yao J., Kline C.N., Gu H., Yan M., Aitken J.A. Effects of Mn Substitution on the Structure and Properties of Chalcopyrite-Type CuInSe₂ // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 9. P. 2579–2586. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.014
- 15. Ouintero M., Grima P., Avon J.E., Lamarche G., Woolley J.C. Phase Diagram, Optical Energy Gap, and Magnetic Susceptibility of $(CuIn)_{1 - z}Mn_{2z}Se_2$ Alloys // Phys. Status Solidi. 1988. V. 108. No 2. P. 599–606. https://doi.org/10.1002/pssa.2211080214
- 16. Аминов Т.Г., Ефимов Н.Н., Шабунина Г.Г., Новотор*цев В.М.* Магнитные свойства CuGa_{0.94}Mn_{0.06}Te₂ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 661–668. https://doi.org/10.1134/S0020168512060027
- 17. Lin L.J., Wernick J.H., Tabatabaie N., Hull G.W., Meagher B. Structure and Magnetic Properties of the Dilute Magnetic Semiconductor Mn:CuInTe₂ // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 24. P. 2051–2053. https://doi.org/10.1063/1.98289
- 18. Lamarche G., Woolley J.C., Tovar R., Quintero M., Sagredo V. Effects of Crystallographic Ordering on the Magnetic Behaviour of $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ and $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ Alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1989. V. 80. № 2–3. P. 321–328. https://doi.org/10.1016/0304-8853(89)90137-6

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 **№** 1 2022

- Quintero M., Woolley J.C. Crystallography and Optical Energy Gap Values for Cd_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te₂ Alloys // Phys. Status Solidi. 1985. V. 92. № 2. P. 449–456. https://doi.org/10.1002/pssa.2210920214
- 20. *Quintero M., Dierker L., Woolley J.C.* Crystallography and Optical Energy Gap Values for Cd_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te₂ Alloys // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. № 1. P. 110–117.

https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90158-1

- Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T., Mitani S., Takanashi K., Ishida Y., Sarma D.D., Okabayashi J., Fujimori A., Kamatani T., Akai H. Novel Mn-Doped Chalcopyrites // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1461–1468. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00101-X
- Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M., Morozov A.I., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Szymczak R. Manganese-Doped CdGeAs₂, ZnGeAs₂ and ZnSiAs₂ Chalcopyrites: a New Materials for Spintronics //

J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. № 23. P. 2923–2928. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054

- 23. Маренкин С.Ф., Чернавский П.А., Риль А.И., Панкина Г.В., Федорченко И.В., Козлов В.В. Влияние дисперсности на калориметрические и магнитные свойства ферромагнитной фазы в композиционном сплаве эвтектического состава системы ZnSnAs₂-MnAs // Журн. неорган. химии. 2019. T. 64. № 12. С. 1258-1262. https://doi.org/10.1134/S0036023619120088
- 24. Polman A., Knight M., Garnett E.C., Ehrler B., Sinke W.C. Photovoltaic Materials: Present Efficiencies and Future Challenges // Science. 2016. V. 352. № 6283. P. aad4424–aad4424. https://doi.org/10.1126/science.aad4424
- 25. Зыкин М.А., Ефимов Н.Н. Синтез и магнитные свойства допированных марганцем халькопиритов CuGaSe₂:Mn // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2.

УДК 621.315.592

МАГНИТОТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ Ві₈₅Sb₁₅(Pb,Te)

© 2022 г. М. М. Тагиев^{1, 2, *}

¹Азербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан ²Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1141 Азербайджан

> **e-mail: mail_tagiyev@mail.ru* Поступила в редакцию 14.06.2021 г. После доработки 31.07.2021 г. Принята к публикации 20.08.2021 г.

Синтезированы материалы $Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Рb и исследованы зависимости электропроводности σ , коэффициенты термо-ЭДС α , Холла R_{χ} и теплопроводности χ от температуры, интенсивности магнитного поля. Показано, что дополнительное легирование донорной примесью теллура до (0.1 ат. %) компенсирует акцепторное действие свинца, приводя к росту концентрации электронов в образцах, в результате чего значения σ и α приближаются к значениям для $Bi_{85}Sb_{15}$, не содержащего примесей свинца. При термообработке происходит "залечивание" структурных дефектов, что приводит к росту подвижности носителей тока и решеточной части теплопроводности.

Ключевые слова: экструзия, отжиг, легирование, примесь, электропроводность **DOI:** 10.31857/S0002337X21120149

введение

Широкое применение термоэлектрических преобразователей энергии лимитируется сравнительно невысокой добротностью используемых материалов. Монокристаллы на основе твердых растворов систем Bi-Sb имеют рекордную термои магнитотермоэлектрическую добротность при низких температурах и поэтому являются перспективными материалами. Однако из-за слоистости структуры монокристаллы системы Bi-Sb обладают низкой механической прочностью, что ограничивает их практическое применение [1-4]. Одним из эффективных способов повышения механической прочности термоэлектриков с сохранением высоких термоэлектрических параметров является экструзия [5-10]. Метод имеет большую производительность, а также создает широкие возможности для профилирования ветвей термоэлементов [11-14].

Термоэлектрическая эффективность термоэлектриков определяется параметром $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, где σ – удельная электропроводность, α – коэффициент термо-ЭДС, χ – коэффициент теплопроводности. Возможностей максимизировать величину добротности не так много. Если не рассматривать методы подавления фононной составляющей теплопроводности, которые хорошо известны [15], большинство термоэлектриков уже реализовано, поэтому в последние годы оптимизация сводится к варьированию концентрации носителей тока в используемых материалах [16]. Для получения термоэлектрического материала с необходимыми параметрами следует легировать его примесями разного типа, что обеспечивает оптимальную концентрацию носителей заряда и их рассеяние.

Легирование донорными и акцепторными примесями сплавов Bi₈₈S₁₂ изменяет концентрацию носителей заряда в широких пределах [1, 5]. Небольшие добавки теллура повышают электропроводность и даже при некотором уменьшении абсолютного значения термо-ЭДС должны обеспечить прирост термоэлектрической добротности сплавов Bi₈₈Sb₁₂. Показано, что прирост происходит при легировании до 0.001 ат. % Те [5]. Дальнейшее повышение количества примеси теллура приводит к падению величины Z. Это происходит в результате резкого падения подвижности носителей заряда с увеличением количества примеси (концентрации носителей заряда). С недооценкой этого обстоятельства связаны многочисленные теоретические прогнозы роста Z при расчетах кинетических коэффициентов с постоянной подвижностью носителей заряда [17-19].

Можно предполагать, что оптимизации кинетических коэффициентов можно достичь и совместным легированием экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ акцепторными и донорными примесями (сложное легирование). В работах [9, 20] показано, что экструдированные и прошедшие отжиг образцы $Bi_{85}Sb_{15}$ с размерами зерен ~630 мкм, легированные акцепторной примесью Pb (0.01 ат. %) при 77 K, имеют достаточно низкую электропроводность ($\sigma = 1462$ См/см) и меняют тип проводимости в магнитном поле от электронного к дырочному. Поэтому данный материал выбран для исследования влияния совместного легирования акцепторными (Pb) и донорными (Te) примесями на магнитотермоэлектрические свойства образцов.

Цель данной работы — изучение влияния сложного легирования на магнитотермоэлектрические свойства кристаллов $Bi_{85}Sb_{15}$ с размерами зерен ~630 мкм, легированных акцепторными (Pb) и донорными (Te) примесями, в интервале ~77–300 К и при напряженностях магнитного поля (*H*) до ~74 × 10⁴ А/м.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Bi₈₅Sb₁₅ проводился прямым сплавлением компонентов в соответствующей стехиометрии в кварцевой ампуле, предварительно протравленной в растворе "хромпик" и промытой дистиллированной водой. Ампула с исходными компонентами откачивалась до остаточного давления ~10⁻³ Па и отпаивалась. В качестве исходных компонентов использовали висмут марки Ви-000 и сурьму марки Су-0000. В качестве легирующих примесей использовали теллур Т-сЧ, дистиллированный (либо дважды возогнанный) и свинец марки Pb-000. Примеси и исходные компоненты взвешивали с точностью ±0.0001 г. Легирующие примеси Pb и Te вводились при синтезе. Образцы с малой концентрацией теллура получали путем сплавления соответствующего количества образца Bi₈₅Sb₁₅ 0.1 ат. % Те с образцом Bi₈₅Sb₁₅, легированным 0.01 ат. % Рb.

Синтез проводился при температуре ~673 К в течение 2 ч. Для хорошей гомогенизации сплава печь с ампулой подвергалась качанию. Затем вещество охлаждалось (опусканием ампулы в воду) до комнатной температуры.

Измельчение синтезированного материала проводилось дроблением в фарфоровой чашке, фракции с размерами зерен ≤0.630 мм отбирались с помощью специального сита.

Из порошков $Bi_{85}Sb_{15}$ с размером частиц ~630 мкм прессовались брикеты диаметром ~30 мм, удобные для экструзии. Прессование велось при комнатной температуре и давлении ~350 МПа. Экструзия проводилась на гидравлическом прессе MC-1000 с диаметра 30 мм на диаметр 6 мм с применением специальной оснастки. Технологические параметры процесса экструзии (температура, давление, скорость вытяжки и др.) выбирались такими, чтобы формирование прутков проходило в условиях сверхпластичности, без макро- и микронарушений.

Из экструдированных прутков на установке A207M методом электроискровой резки вырезались образцы для исследования в виде параллелепипеда с размерами 3 × 5 × 12 мм. Нарушенный слой, образующийся на поверхности образцов при резке, удаляли электрохимическим травлением в растворе КОН + $C_4H_4O_6 + H_2O$ [21]. Отжиг образцов проводился в вакуумированных до давления ~ 10^{-3} Па кварцевых ампулах при температуре ~503 К в течение 2 ч.

Электрические и тепловые параметры измеряли методом, описанным в [22], вдоль образца, т.е. в направлении экструзии. Исследовались экструдированные образцы до и после отжига. Исследованы электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α), Холла ($R_{\rm X}$) и теплопроводности χ в интервале ~77–300 К при напряженностях магнитного поля (H) до ~74 × 10⁴ А/м. Полученные результаты представлены на рис. 1–4 и в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для нелегированных экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ на зависимости $\sigma(T)$ участок, характеризующий низкотемпературную область, связан с ростом концентрации носителей заряда (*n*) с температурой. Высокотемпературная область $\sigma(T)$ в основном определяется подвижностью носителей заряда [6].

На основе температурных зависимостей σ и α показано [23], что образцы Bi_{0.85}Sb_{0.15}, легированные свинцом, содержат два вида донорных уровней: мелкие (0.01 эВ) и глубокие (0.04 эВ). В нелегированных образцах электрические свойства в основном определяются мелкими донорными уровнями, и примеси свинца компенсируют их. При 0.01 ат. % Рь происходит полная компенсация мелких донорных уровней в образцах, поэтому σ достигает минимума. С ростом температуры растет ионизация глубоких донорных уровней, вследствие чего σ с температурой растет и при 200-300 К приближается к значению о для нелегированного образца. Увеличение содержания свинца приводит к компенсации глубоких донорных уровней и созданию новых мелких акцепторных уровней, в результате чего образцы с 0.05 ат. % Рь и больше имеют дырочный тип проводимости при температуре ~77 K [9, 20].

В экструдированных образцах $Bi_{85}Sb_{15}$ + + 0.01 ат. % Рb до и после термической обработки зависимость общей теплопроводности χ при ~77 К от содержания примеси теллура носит немонотонный характер. С ростом концентрации теллура теплопроводность растет.



Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности (а, б), коэффициентов термо-ЭДС (в, г) и Холла (д, е) экструдированных образцов Bi₈₅Sb₁₅ от температуры до (а, в, д), после термообработки (б, г, е); кривые *1*–7 соответствуют образцам из табл. 1.



Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности (χ) экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ до (а), после термообработки (б); обозначения те же, что на рис. 1.

Общая теплопроводность образцов при ~77 K состоит из решеточной χ_p и электронной χ_3 составляющих, т.е.

$$\chi = \chi_{p} + \chi_{s} = \chi_{p} + L\sigma T, \qquad (1)$$

где $L = A(k/e)^2$ – число Лоренца, k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона. Значение A оценено из зависимости A от коэффициента термо-ЭДС [24].

В работе [25] показано, что в экструдированных образцах $Bi_{85}Sb_{15}$ с малым количеством электроактивных примесей с концентрацией N электропроводность меняется в несколько раз, а решеточная часть теплопроводности остается почти постоянной. Тогда

$$\chi(N) = \chi_{p} + \chi_{s}(N) = \chi_{p} + L\sigma(N)T.$$
 (2)

Путем экстраполяции зависимостей χ от $\sigma \kappa \sigma = 0$ можно определить решеточную часть теплопроводности образцов (рис. 3).



Рис. 3. Зависимости коэффициента теплопроводности (χ) экструдированных образцов Bi₈₅Sb₁₅ от электропроводности (σ) при ~77 К: *1*, *2* – сложнолегированные образцы до и после отжига соответственно; *3* – образцы, легированные 0.0001, 0.0005, 0.001, 0.01, 0.1 ат. % Те, после отжига; *4* – образцы, легированные 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.075, 0.1 ат. % Рb, после отжига.

При введении электроактивных примесей Pb и Те в экструдированные образцы $Bi_{85}Sb_{15}$ может меняться и *L*. Однако расчеты показали, что по сравнению с изменением σ (в ~3.7 раза) это изменение незначительно (~10%). Это дает основание считать, что при сложном легировании твердых растворов $Bi_{85}Sb_{15}$ в изменении его общей теплопроводности основную роль играет электронная составляющая теплопроводности χ_{2} .

Также измерены зависимости электропроводности и теплопроводности образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ от напряженности магнитного поля и из данных $\sigma(H)$ и $\chi(H)$ определена χ_p . Значения χ_p , полученные из измерений в магнитном поле и вычисленные из зависимости χ от σ , хорошо согласуются между собой.

Коэффициенты α и R_X в образцах $Bi_{85}Sb_{15}$, легированных 0.01 ат. % Рb и прошедших отжиг при отсутствии магнитного поля, не изменяют своего знака с температурой. При ~77 К с ростом напряженности магнитного поля α и R_X меняют знак с отрицательного на положительный (рис. 4г и 4е, кривые 2 соответственно). Смена типа проводимости в образцах $Bi_{85}Sb_{15}$, легированных 0.01 ат. % Pb, в магнитном поле объясняется разной подвижностью электронов и дырок ($\mu_3 > \mu_{\pi}$).

После отжига коэффициент Холла всех образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ (Pb,Te) (кроме $Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Pb + + 0.1 ат. % Te) и α образцов, содержащих до 0.0005 ат. % Te, при ~77 К растут. При концентрациях больше 0.0005 ат. % Те коэффициент термо-ЭДС уменьшается.

ТАГИЕВ



Рис. 4. Зависимости электропроводности (а, б), коэффициентов термо-ЭДС (в, г), Холла (д, е) и теплопроводности (ж, з) экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ до (а, в, д, ж) и после отжига (б, г, е, з) от напряженности магнитного поля при ~77 К; кривые 1-7 соответствуют образцам из табл. 1.

Таблица 1. Зависимости электропроводности (σ), коэффициентов термо-ЭДС (α), Холла ($R_{\rm X}$), теплопроводно-
сти (χ), подвижности носителей заряда (μ) и концентрации носителей заряда (<i>n</i>) экструдированных образцов
Bi ₈₅ Sb ₁₅ + 0.01 ат. % Рь при ~77 К от концентрации введенной примеси теллура

Обра- зец	σ, Cm/cm	α, mkB/K	$R_{ m X} imes 10^{-8}, { m cm}^3/{ m K_{ m H}}$	$\chi \times 10^2$, Br/(cm K)	μ, cm²/(B c)	$n \times 10^{-18}$, cm ⁻³	σ, Cm/cm	α, mkB/K	$R_{ m X} imes 10^{-8}, { m cm}^3/{ m K}_{ m M}$	$\chi \times 10^2$, BT/(cm K)	μ, cm ² /(B c)	$n \times 10^{-18}$, cm ⁻³
	до термообработки					после термообработки						
1	2393	-173	-14.83	2.9	35488	0.4	5387	-178	-25.3	3.02	136291	0.25
2	1273	-40	-0.69	3.08	878	9.1	1462	-89.6	-4.33	3.04	6331	1.4
3	1591	-148	-7.4	3.05	11773	0.8	2020	-171	-11.1	3.03	22422	0.56
4	2750	-127	-6.71	3.05	18453	0.9	1604	-154	-10.6	2.39	17002	0.58
5	11823	44.1	-0.69	4.42	8158	9.1	13752	-30.3	-0.72	5	9901	0.7
6	10823	-45.3	-0.45	4.92	4870	13.9	17026	-56.7	-0.69	5.3	11748	9.1
7	17 506	-7.9	-0.23	5.6	4026	27.2	15600	-3.3	-0.1	5.7	1560	62.5

Примечание. I – нелегированный образец, $2 - Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Pb, $3 - Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Pb + 0.0001 ат. % Te, $4 - Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Pb + 0.0005 ат. % Te, $5 - Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Pb + 0.005 ат. % Te, $6 - Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Pb + 0.01 ат. % Pb + 0.01 ат. % Pb + 0.01 ат. % Te, $7 - Bi_{85}Sb_{15} + 0.01$ ат. % Pb + 0.1 ат. % Te.

В связи с уменьшением подвижности носителей тока, при высоких температурах (~300 K) влияние магнитного поля на электрические параметры отожженных и неотожженных образцов ослабляется.

При экструзии за счет пластической деформации в образцах одновременно с образованием текстуры происходит образование структурных дефектов [26]. Эти дефекты являются центрами рассеяния для носителей заряда уменьшают их подвижность. Одновременно происходит увеличение концентрации носителей заряда, вызванное образованием электрически активных центров на дефектах. При термообработке происходит как бы "залечивание" структурных дефектов. В нелегированных образцах незначительное влияние отжига на α при существенном изменении σ показывает, что при термообработке главным образом меняется подвижность носителей заряда, т.е. уменьшается концентрация центров, рассеивающих носители тока (рис. 1 и табл. 1). Особенно наглядно эти изменения происходят при низких температурах (~77 К), где роль примесной проводимости и рассеяния электронов на дефектах превалирующая. В отожженных образцах концентрация структурных дефектов мала и при низких температурах преобладает рассеяние на акустических фононах. Поэтому в нелегированных образцах при низких температурах α сильно растет в магнитном поле и в отожженных образцах влияние магнитного поля на электрические параметры намного сильнее, чем в образцах, не прошедших отжиг.

Рост R_X при ~77 К после термообработки, повидимому, связан главным образом с изменением параметра A, характеризующего механизм рассеяния в выражении $R_X = A/en$, где e – заряд электрона, n – концентрация носителей заряда.

Из-за различия подвижностей электронов и дырок в $Bi_{85}Sb_{15}$ влияние магнитного поля на электропроводность образцов, имеющих *n*- и *p*-тип проводимости, различно. Магнитосопротивление в образцах *n*-типа после термообработ-ки всегда больше, чем в образцах, не прошедших термообработку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экструдированные образцы $Bi_{85}Sb_{15}$, содержащие 0.01 ат. % акцепторной примеси свинца, дополнительно легированные до 0.1 ат. % донорной примесью теллура, и исследованы их электропроводность σ , коэффициенты термо-ЭДС α , Холла R_{χ} и теплопроводности χ в интервале ~77–300 К и магнитном поле (*H*) до ~74 × × 10⁴ А/м. Рассчитаны концентрация *n* и подвижность μ носителей тока, электронная χ_9 и решеточная χ_p составляющие теплопроводности.

Выяснено, что примесь теллура, компенсируя акцепторное действие свинца, приводит к росту концентрации электронов в образцах, в результате чего значения σ и α приближаются к значениям для $Bi_{85}Sb_{15}$, не содержащего примесь Pb.

На подвижность носителей тока (следовательно, и на электрические параметры, электронную часть теплопроводности) и решеточную составляющую теплопроводности существенно влияют структурные дефекты в образцах, "залечивающиеся" с термообработкой. С ростом температуры рассеяние фононов на структурных дефектах и на примесных центрах ослабляется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Земсков В.С., Белая А.Д., Рослов С.А. и др. Термоэлектрические свойства твердых растворов Bi–Sb // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 73–76.
- 2. Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А. Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов на основе халькогенидов Ві и Sb // ФТТ. 2006. Т. 48. № 4. С. 607–613.
- Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута и сплавов висмут-сурьма на подложках с различным температурным расширением // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 605–611.
- 4. *Yim W.H., Amith A.* Bi–Sb Alloys for Manetothermoelectric and Thermo-Magnetic Colling // Solid State Electron. 1972. V. 10. № 10. P. 1141–1165.
- 5. Банага М.П., Соколов О.Б., Бендерская Т.Э., Дудкин Л.Д., Иванова А.Б., Фридман И.И. Особенности структуры и термоэлектрических свойств экструзированных образцов Bi_{0.88}Sb_{0.12} // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 619–622.
- 6. *Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш.* Термоэлектрические свойства экструдированных образцов Bi₈₅Sb₁₅ // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 375–378.
- Тагиев М.М., Самедов Ф.С., Агаев З.Ф. Высокотемпературный экструдированный материал на основе Bi_{0.85}Sb_{0.15} для низкотемпературных электронных охладителей // Прикладная физика. 1999. № 3. С. 123–125.
- Tagiyev M. M. Electrical Anisotropy in Extruded Specimens of Bi_{0.85}Sb_{0.15} Solid Solution // Russ. Phys. J. 2018. V. 60. № 10. P. 1795–1796. https://doi.org/10.1007/s11182-018-1283-z
- 9. *Тагиев М.М.* Влияние размеров зерен и примеси свинца на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора Bi_{0.85}Sb_{0.15} // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 119–124.
- Тагиев М.М., Джафарова С.З., Ахмедова А.М., Абдинова Г.Д. Термоэлектрические свойства твердого раствора Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} с различными размерами зерен // Изв. вузов. Физика. 2019. № 3. С. 104–109.
- Сидоренко Н.А., Дашевский З.М. Эффективные кристаллы Bi–Sb для термоэлектрического охлаждения при температурах T ≤ 180 K // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 693–697.
- 12. Zemskov V.S., Belaya A.D., Beluy U.S., Kozhemyakin G.N. Investigation of Thermoelectric Properties of Bi–Sb Alloy

Single Crystals // J. Cryst. Crowth. 2000. V. 212(1). P. 161–166.

- 13. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Земсков В.С., Соколов О.Б., Скипидаров С.Я., Дуванков В.И. Экструдированные материалы для термоэлектрических охладителей // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 789–793.
- Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Земсков В.С. и др. Экструдированные термоэлектрические материалы на основе твердых растворов системы Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 2. С. 159–164.
- 15. *Иоффе А.Ф.* Полупроводниковые термоэлементы, М.-Л.: Наука, 1960. 186 с.
- Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951.
- Stepanov N.P. Electron-Plasmon Interaction in Bismuth with an Acceptor Dopant // Russ. Phys. J. 2004. V. 47. № 3. P. 262–271. https://doi.org/10.1023/B:RUPJ.0000038743.50158.a7
- Марков О.И. Градиентно-варизонные сплавы висмут-сурьма // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. № 5. С. 447–452.
- Tagiyev M.M., Abdinova G.D. Electrical and Galvanomagnetic Properties of Extruded Samples of Bi₈₅Sb₁₅ Solid Solutions with Pb and Te Impurities // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 11. P. 2135–2138.
- Тагиев М.М., Абдинов Д.Ш. Магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора Bi₈₅Sb₁₅, легированного свинцом // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 11. С. 1405– 1407.
- 21. Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш. Физико-химические и электрические явления на границе раздела кристаллов твердых растворов систем с контактными материалами // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 27–38.
- 22. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Смирнов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрисеских материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.
- 23. *Самедов Ф.С., Тагиев М.М., Абдинов Д.Ш.* Влияние термической обработки на свойства экструдированных образцов твердого раствора Bi_{0.85}Sb_{0.15}, легированного свинцом // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 847–850.
- 24. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л. 1972. 160 с.
- 25. Агаев З.Ф., Абдинова Г.Д., Багиева Г.З., Тагиев М.М., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность экструдированных образцов твердого раствора Bi₈₅Sb₁₅ с примесями Gd и Pb // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 137–139.
- 26. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия. 1988. 576 с.
УДК 669.265:621.762.242

МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА С ХРОМОМ

© 2022 г. В. Н. Колосов^{1, *}, М. Н. Мирошниченко¹, Т. Ю. Прохорова¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

> **e-mail: v.kolosov@ksc.ru* Поступила в редакцию 09.07.2021 г. После доработки 29.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

Исследован процесс получения порошков сплавов молибдена с хромом восстановлением молибдата хрома $Cr_2(MoO_4)_3$ парами магния в температурном интервале 700–800°С при остаточном давлении в реакторе 5–15 кПа. Получены порошки сплава $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$, смеси сплавов $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$ и $Mo_{0.7}Cr_{0.3}$, а также сплавов непрерывного ряда твердых растворов Mo_xCr_{1-x} (0 < x < 1). Удельная поверхность порошков находится в интервале 33–48 м²/г. Полученные порошки характеризуются мезопористой структурой.

Ключевые слова: порошок, сплав, магниетермическое восстановление, Cr₂(MoO₄)₃, удельная поверхность, пористость

DOI: 10.31857/S0002337X22010079

введение

Молибден обладает высокой прочностью, хорошей тепло- и электропроводностью, а также коррозионной стойкостью [1, 2]. Поэтому он и его сплавы широко используются во многих областях техники [3]. Тем не менее, использование молибдена в качестве высокотемпературного конструкционного материала во многом ограничивается окислением при умеренных температурах [4, 5]. Окалина, образующаяся на молибдене, в зависимости от температуры и времени окисления состоит из двух или трех оксидных слоев. Внешним слоем является летучий МоО₃. Внутренние слои состоят из субоксидов, которые имеют состав, близкий к МоО₂. Внешний слой триоксида молибдена не является защитным, поэтому скорость окисления МоО₂ до МоО₃ на их границе раздела равна скорости диффузии кислорода через пленку субоксида к металлу [4]. Одним из способов подавления окисления молибдена является сплавление его с хромом, который преимущественно окисляется в сплаве и образует непрерывные слои оксида Cr₂O₃, защищающие молибден от окисления [6, 7]. Использование хрома в качестве антикоррозионного элемента обусловлено тем, что система молибден-хром является изоморфной с разрывом смешиваемости ниже 880°С [8], а свободная энергия Гиббса образования Cr₂O₃ более отрицательна, чем энергия образования оксидов молибдена [9]. Поэтому в системе Мо–Сг предпочтительнее окисляется хром по сравнению с молибденом. Сплавы Мо–Сг в разрыве смешиваемости имеют тенденцию разлагаться на ОЦК-фазу α-Мо, обогащенную хромом, и ОЦК-фазу α-Сг, обогащенную молибденом. Это явление, известное как "475° охрупчивание" [10], приводит к повышенной твердости и снижению пластичности со старением.

В качестве метода получения порошков сплавов молибдена с хромом обычно используют высокоэнергетический механический размол смеси порошков Мо и Cr в шаровых мельницах [11–14]. В работе [11] проводили размол в течение 24 и 48 ч при температуре окружающей среды смеси порошков Мо (250 меш) и Cr (325 меш) составов Мо₇₅Cr₂₅, Мо₅₀Cr₅₀ и Мо₂₅Cr₇₅. При этом показано, что 24 ч размола достаточно для полного смешивания компонентов с образованием твердых растворов металлов с кристаллической структурой ОЦК. Средний размер частиц порошков составил 21 нм. Авторы [13] синтезировали нанокристаллический твердый раствор Cr(Mo) размолом порошковой смеси состава Mo₃₅Cr₆₅ течение 18 и 22 ч при температуре 260 К. Было установлено, что в процессе размола происходят циклические переходы между твердым раствором Cr(Mo) и аморфной фазой Мо-Сг [13, 14]. По мере увеличения времени размола первоначально образующийся нанокристаллический твердый раствор Cr(Mo) трансформируется в аморфный сплав Cr-Мо, который снова превращается в нанокри-



Рис. 1. Дифрактограмма молибдата хрома Cr₂(MoO₄)₃ (PDF-4, 04-008-8105).

сталлический твердый раствор. Недостатком получения сплавов путем размола компонентов является долговременное потребление энергии и загрязнение полученного продукта материалами измельчающей среды, в частности карбидом вольфрама [11]. Сплавы Cr–Мо получали также совместным электрохимическим осаждением компонентов из водных электролитов [15, 16]. Однако они имели очень низкое содержание молибдена (не более 2–3 мас. %) и были загрязнены водородом [16].

Представляет интерес исследовать возможность получения порошков сплавов Мо–Сг альтернативными методами. Ранее была показана возможность получения порошков сплавов W–Мо восстановлением парами магния двойных оксидных соединений этих металлов [17, 18]. При их восстановлении происходит снижение температуры сплавообразования за счет более плотной упаковки компонентов получаемого сплава и, тем самым, уменьшается диффузионный путь атомов при образовании твердого раствора вольфрама с молибденом.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения порошка сплава Mo—Cr восстановлением парами магния двойного оксидного соединения, содержащего молибден и хром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора для получения сплавов Мо–Сг был выбран молибдат хрома $Cr_2(MoO_4)_3$. Его выбор обусловлен тем, что он относится к семейству материалов $A_2M_3O_{12}$, где А – трехвалентный переходный металл или лантаноид, а М – шестивалентный молибден или вольфрам [19]. Эти материалы характеризуются фазовым переходом от низкотемпературной моноклинной (пр. гр. $P2_1/a$) к высокотемпературной орторомбической (пр. гр. *Pbcn*) структуре [20]. Обе структуры являются микропористыми, образуя открытые межузельные бескатионные каркасы, состоящие из связанных вершинами октаэдров AO_6 и тетраэдров MO_4 , где каждый октаэдр AO_6 соединяется в

своей высокотемпературной орторомбической модификации соединения $A_2M_3O_{12}$ проявляют отрицательное тепловое расширение (**OTP**), причины возникновения которого точно не установлены [19]. Температура фазового перехода молибдата хрома $Cr_2(MoO_4)_3$ в состояние с OTP составляет 380°С, значение коэффициента OTP в интервале 380–800°С составляет –9.39 × 10^{-6°}C⁻¹ [21]. Вследствие OTP при нагревании $Cr_2(MoO_4)_3$ будет происходить сокращение расстояния Мо–Сг и, тем самым, уменьшаться диффузионный путь атомов при образовании сплава.

Молибдат хрома $Cr_2(MoO_4)_3$ является востребованным материалом, который проявляет хорошие магнитные, электрические и каталитические свойства [22, 23]. Его получают методом осаждения или термическим разложением растворов хроматов и молибдатов [21, 22, 24], а также твердофазной реакцией между оксидами [23, 25]

$$Cr_2O_3(TB.) + 3MoO_3(TB.) = Cr_2(MoO_4)_3(TB.)$$
 (1)

В настоящей работе для синтеза $Cr_2(MoO_4)_3$ оксиды Cr_2O_3 и MoO_3 с соотношением 1 : 3 перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки в воде (T : $\mathcal{K} = 1$: 5) в течение 3 ч. Скорость вращения мешалки 320 мин⁻¹. После сушки на воздухе при температуре 80–85°С шихту спекали сначала при температуре 600°С, а затем 800°С в течение 5 ч при каждой температуре. В результате был получен чистый по данным рентгенофазового анализа (**РФА**) $Cr_2(MoO_4)_3$ (рис. 1).

Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [18]. Процесс вели в атмосфере паров магния и аргона (ВЧ). Емкость с магнием (М95) устанавливали на дно реакционного стакана. Навеску $Cr_2(MoO_4)_3$ массой 5 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием. Над тиглями помещали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 27–30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отвер-



Рис. 2. Тигли с реакционной массой (а–в) и соответствующие им экраны (г–е) после восстановления $Cr_2(MoO_4)_3$: температура 750°С, остаточное давление аргона в реакторе: 5 (а, г), 10 (б, д), 15 кПа (в, е).

стие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана. Процесс восстановления вели в температурном интервале 700-800°С и при остаточном давлении аргона в реакторе 5–15 кПа в течение 4 ч. Продукты реакции обрабатывали 15%-ным раствором азотной кислоты ("х. ч."), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при температуре 80°С. РФА проводили на дифрактометрах ДРОН-2 и SHIMADZU XRD-6000 (Cu K_{α} -излучение) с использованием базы PDF-4 (2021). Удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами БЭТ и ВЈН на приборе TriStarII 3020 V1.03. Средний размер кристаллитов сплавов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера [26]

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{2}$$

где форм-фактор K = 0.94, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.15406$ нм, β – ширина на половине высоты дифракционного пика в радианах, θ – угол Брэгга. Морфологический анализ порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция магниетермического восстановления молибдата хрома Cr₂(MoO₄)₃ является экзотерми-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

ческой и протекает с выделением большого количества тепла. Использование в качестве восстановителя паров магния позволяет регулировать скорость их поступления в реакционную зону и, тем самым, ограничить температуру реакции, поддерживая ее постоянной в течение всего процесса восстановления значительно выше температуры фазового перехода молибдата хрома в состояние с ОТР.



Рис. 3. Дифрактограмма белого вещества с поверхности экрана после восстановления Cr₂(MoO₄)₃: остаточное давление аргона в реакторе 15 кПа, температура 750°С.



Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления $Cr_2(MoO_4)_3$ (1) и отмытого порошка (2): температура – 700 (а), 750 (б, д), 800°С (в, г); остаточное давление аргона в реакторе – 5 (а, г), 10 (б, в), 15 кПа (д).

Вид тиглей после восстановления Cr₂(MoO₄)₃ представлен на рис. 2. Видно, что на поверхности реакционной массы, на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня загрузки прекурсора и на поверхности экрана, обращенной к прекурсору, имеются отложения вешества белого цвета. Согласно данным РФА, они представляют собой чистый оксид магния (рис. 3). Ранее было показано, что пространственное разделение металлической и оксидной фаз при восстановлении парами Мд или Са ряда оксидных соединений металлов подгруппы хрома обусловлено протеканием электронно-опосредованных реакций без непосредственного физического контакта реагирующих веществ [27, 28]. При повышении остаточного давления аргона в реакторе доля соединения, восстанавливаемого в режиме электронно-опосредованных реакций, увеличивается и, тем самым, растет количество MgO на поверхности реакционной массы и на поверхности экрана, обращенной к прекурсору (рис. 2).

Мольное отношение молибдена к хрому в прекурсоре составляет 2 : 3. Следовательно, при восстановлении Cr₂(MoO₄)₃ можно ожидать образования сплава с составом Mo_{0.6}Cr_{0.4}. Однако такой сплав получить не удалось. При полном восстановлении Cr₂(MoO₄)₃ в большинстве случаев (при 700°С и давлении 5 кПа, 750°С и давлении 5 и 10 кПа, 800°С и давлении 15 кПа) продуктами реакции кроме MgO были сплав Mo_{0.3}Cr_{0.7} и молибден (дифрактограммы 1 на рис. 4а, 4б). При этом после отмывки реакционной массы получали порошки сплава Мо_{0.3}Сr_{0.7} (дифрактограмма 2 на рис. 4а, рис. 5а) или смесь этого сплава с молибденом (дифрактограмма 2 на рис. 4б). Восстановление $Cr_2(MoO_4)_3$ при температуре 800°C и остаточном давлении 10 кПа приводит к образованию сплавов, соответствующих составам Mo_{0.3}Cr_{0.7} и Мо_{0.7}Сr_{0.3} (рис. 4в). Проведение процесса при такой же температуре, но более низком остаточном давлении приводит к образованию порошка непрерывного ряда твердых растворов Mo_xCr_{1-x} (0 < *x* < 1) (рис. 4г).

При неполном восстановлении прекурсора в продуктах реакции кроме MgO, $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$ и Mo было обнаружено соединение CrMoO₃ (рис. 4д). Оно не отмывалось из реакционной массы раствором азотной кислоты, а при высушивании отмытый продукт формировал твердую корку, при самопроизвольном разрушении которой ее отдельные фрагменты скручивались в спирали диаметром 4–5 мм (рис. 5б).

Удельная поверхность порошков сплавов, полученных восстановлением молибдата хрома, со-



Рис. 5. Продукты восстановления $Cr_2(MoO_4)_3$ после отмывки и сушки: а – чистый сплав $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$, б – смесь сплава $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$, Мо и Сг MoO_3 .



Рис. 6. Зависимости поверхности пор от их среднего диаметра: удельная поверхность порошков сплава $Mo_0 {}_3Cr_{0.7} - 33$ (1), 39 (2), 48 ${}_8M^2/{}_{\Gamma}$ (3).

ставила 33—48 м²/г. Высокоразвитая поверхность порошков обусловлена тем, что образующийся в процессе восстановления тугоплавкий оксид MgO, создавая прослойки между частицами образующе-гося сплава, затрудняет их коагуляцию. Остается



Рис. 7. СЭМ-изображения порошков сплава $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$ с удельной поверхностью 39 (а) и 48 м²/г (б).

значительным и количество нанопор после выщелачивания MgO, которые вносят основной вклад в удельную поверхность порошка сплава (рис. 6).

Согласно расчетам, выполненным по формуле (2), для полученных порошков сплавов молибдена с хромом средний размер кристаллитов находится на уровне 12–21 нм. При этом порошки представлены достаточно крупными агрегированными частицами размером 1–10 мкм (рис. 7).

Кривые адсорбции порошков сплавов, полученных при всех режимах восстановления молибдата хрома $Cr_2(MoO_4)_3$, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Количество вещества, адсорбируемого порошками сплавов, полученных при одинаковых остаточных давлениях, больше для порошков, полученных при более низких температурах (рис. 8). Это обусловлено большей коагуляцией частиц порошка сплава при более высоких температурах.

Таким образом, результаты исследований показали возможность получения порошков сплава молибдена с хромом с развитой поверхностью магниетермическим восстановлением Cr₂(MoO₄)₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности восстановления молибдата хрома $Cr_2(MoO_4)_3$ парами магния в температурном интервале 700—800°С при остаточном давлении аргона в реакторе 5—15 кПа. Исследованы характеристики полученных порошков сплавов молибдена с хромом.

Восстановление $Cr_2(MoO_4)_3$ в приведенных выше условиях приводило к пространственному разделению металлической и оксидной фаз продуктов реакции, обусловленному протеканием электронно-опосредованной реакции без непосредственного физического контакта между $Cr_2(MoO_4)_3$ и Mg.

Получены порошки сплава $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$, смеси сплавов $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$ и $Mo_{0.7}Cr_{0.3}$, а также непрерывного ряда твердых растворов Mo_xCr_{1-x} ($0 \le x \le 1$) с удельной поверхностью 33–48 м²/г. Форма кри-



Рис. 8. Кривые адсорбции–десорбции азота порошков сплава $Mo_{0.3}Cr_{0.7}$ с удельной поверхностью 33 (а), 39 (б), 48 м²/г (в).

вых адсорбции порошков сплавов соответствует IV типу по IUPAC, что подтверждает их мезопористую структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- Xiao M., Li F., Xie H., Wang Y. Characterization of Strengthening Mechanism and Hot Deformation Behavior of Powder Metallurgy Molybdenum // Mater. Des. 2012. V. 34. № 2. P. 112–119.
- 3. *Shields J.A.* Applications of Molybdenum Metal and Its Alloys. London: IMOA, 2013. 42 p.
- 4. Jones E.S., Mosher J.F., Speiser R, Spretnak J.W. The Oxidation of Molybdenum // Corrosion. 1958. V. 14. № 1. P. 20–26.
 https://doi.org/10.5006/0010.0312.14.1.20

https://doi.org/10.5006/0010-9312-14.1.20

- 5. Зайцев А.А., Коротков Н.А., Лазарев Э.М. Окисление молибдена и молибден-вольфрамовых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1976. № 10. С. 34–38. https://doi.org/10.1007/bf00705195
- Дубинин Г.Н., Мулякаев Л.М. Термическая стабильность хромированного молибдена // Металловедение и термическая обработка металлов. 1969. № 11. С. 35–39.

https://doi.org/10.1007/BF00655521

- Lee D.-B., Simkovich G. Oxidation of Molybdenum-Chromium-Palladium Alloys // Oxidation Met. 1990. V. 34. № 12. P. 13–22.
- Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, Landolt-Börnstein, New Series IV, V. 5d / Ed. Madelung O. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- 9. *Barin I., Platzki G.* Thermochemical Data of Pure Substances. N.Y.: VCH. Weinheim, 1995.
- 10. Odusote Y.A., Popoola A.I. Thermodynamic and Surface Properties of Cr-X, (X = Mo, Fe) Liquid Alloys // Am. J. Condens. Matter Phys. 2017. V. 7. № 10. P. 57–66. https://doi.org/10.5923/j.ajcmp.20170703.01
- 11. Hahn J.D., Wu F, Bellon P. Cr–Mo Solid Solutions Forced by High-Energy Ball Milling // Metall. Mater. Trans. A. 2004. V. 35. № 10. P. 1105–1111. https://doi.org/10.1007/s11661-004-1013-8
- Sun C.-F, Xi S.-Q., Zhang Y. et al. Thermodynamic Characteristic and Phase Evolution in Immiscible Cr– Mo Binary Alloys // Acta Metall. Sin. 2015. V. 28. № 8. P. 1074–1081. https://doi.org/10.1007/s40195-015-0297-6
- 13. Sun C.F., Xi S.Q., Zhang Y. et al. Synthesising Amor-
- b) Sur C.P., A S.Q., Zhang T. et al. Synthesisting Antorphous Cr–Mo Alloy via Mechanical Alloying of Immiscible Cr and Mo Elements // Mater. Res. Innov. 2015. V. 19. P. S1-308–S1-311. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001493
- 14. Sun C., Hai X., Xi S. et al. New Insights of Solid-State Alloying and Amorphous-Nanocrystalline Cyclic Phase Transitions During Cr-40 wt. % Mo Powder Milling // J. Alloys Compd. 2018. V. 731. № 1. P. 667–677. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.083

15. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение хрома и его сплавов из сульфатных растворов Cr(III) // Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т. 9. № 3. С. 17–24.

16. Кузнецов В.В., Матвеев Д.В. Электроосаждение сплава хром-молибден из электролита на основе сульфата хрома // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 6. С. 796–801. https://doi.org/10.1134/S1023193508060153

17. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Исследование получения порошков сплава Мо–W при восстановлении сложных оксидных соединений парами магния // Тр. Кольского науч. центра РАН. 2018. Вып. 9. Ч. 1. № 1. С. 285–289.

- https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.285-289
- Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu. Magnesiothermic Reduction of Molybdenum with Tungsten Double Oxides. IOP Science: Conf. Ser. 2019. V. 1347. P. 012128(1–5). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012128
- Wu M.-Y, Wang L., Jia Y. et al. Theoretical Study of Hydration in Y₂Mo₃O₁₂: Effects on Structure and Negative Thermal Expansion // AIP Advanc. 2015. V. 5. P. 027126(1–9). https://doi.org/10.1063/1.4913361
- 20. *Marinkovic B.A., Jardim P.M., de Avillez R.R., Rizzo F.* Negative Thermal Expansion in Y₂Mo₃O₁₂ // Solid State Sci. 2015. V. 7. № 11. P. 1377–1383. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.012
- 21. *Tyagi A.K., Achary S.N., Mathews M.D.* Phase Transition and Negative Thermal Expansion in $A_2(MoO_4)_3$ System (A = Fe³⁺, Cr³⁺ and Al³⁺) // J. Alloys Compd. 2002. V. 339. No 1–2. P. 1377–1383.
- 22. Yadagiri M., Ramakrishna S., Ravi G. et al. Preparation, Characterization and Photocatalytic Studies of Cr₂(MoO₄)₃ and Nitrogen-Doped Cr₂(MoO₄)₃ // Chem. Chem. Technol. 2015. V. 9. № 4. P. 391–399. https://doi.org/10.23939/chcht09.04.391
- Oudghiri-Hassani H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye // J. Mater. Environ. Sci. 2018. V. 9. № 3. P. 1051–1057.
- 24. *Forzatti P., Mari C.M., Villa P.* Defect Structure and Transport Properties of Cr₂(MoO₄)₃ and Al₂(MoO₄)₃ // Mater. Res. Bull. 1987. V. 22. № 12. P. 1051–1057, 1593–1602. https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90001-8
- 25. *Tabero P.* Synthesis of Cr₂(MoO₄)₃ // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 67. № 1. P. 137–141. https://doi.org/10.1007/bf02475839
- 26. *Cullity B.D., Stock S.R.* Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed. Prentice-Hall Inc., 2001.
- Колосов В.Н., Орлов В.М. Электронно-опосредованные реакции при металлотермическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // Докл. РАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 447–450. https://doi.org/10.31857/S0869-56524844447-450
- Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н. Восстановление кислородных соединений металлов V и VI групп парами кальция // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 37–43. https://doi.org/10.1134/S0002337X20010066

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

УДК 546.824-3154.03538.958544.653.1

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

© 2022 г. Н. А. Саполетова¹, С. Е. Кушнир^{1, 2, *}, Ю. М. Черепанова¹, К. С. Напольский^{1, 2, 3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, стр. 73, Москва, 119991 Россия

³Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),

Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*e-mail: kushnir@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2021 г. После доработки 25.10.2021 г. Принята к публикации 26.10.2021 г.

Исследовано влияние напряжения анодирования на оптические свойства и структуру пленок анодного оксида титана до и после отжига. Установлено, что в результате отжига при температурах от 400 до 550°С происходит кристаллизация исходно аморфного анодного оксида титана в анатаз, сопровождающаяся увеличением пористости, диаметра пор и показателя преломления стенок пор, а также уменьшением толщины пленок и среднего расстояния между центрами нанотрубок.

Ключевые слова: анодный оксид титана, отжиг, показатель преломления, пленка, пористость, нано-трубки

DOI: 10.31857/S0002337X22010109

введение

Пленки анодного оксида титана (АОТ) благодаря уникальной пористой структуре, полупроводниковым свойствам и высокому показателю преломления перспективны для применения в фотокатализе, солнечной энергетике, сенсорике и оптоэлектронике [1, 2]. Структура пористых пленок анодного оксида титана представляет собой массив плотноупакованных нанотрубок, расположенных перпендикулярно поверхности титановой подложки. Синтез таких структур методом анодирования титана зачастую проводят при постоянном потенциале или плотности тока во фторидсодержащих неводных электролитах [3, 4]. Формирующиеся в процессе анодирования пленки АОТ являются рентгеноаморфными [5]. Для практических применений необходимо проводить последующий кристаллизационный отжиг [6].

Известно, что отжиг в диапазоне температур 400–600°С не разрушает массив плотноупакованных нанотрубок АОТ [7]. Кристаллизация АОТ в анатаз начинается при t = 230-280°С, в интервале температур 500–900°С в пленках сосуществуют две кристаллические фазы – анатаз и рутил, выше 900°С остается только фаза рутила [7]. Температура фазового перехода анатаз—рутил зависит от ряда факторов, таких как наличие примесей, текстуры и механических напряжений в анатазе [8]. Более высокое содержание фтора в пленках АОТ замедляет этот процесс [7]. Важно отметить, что свойства пленок АОТ, включая фазовый состав, зависят от условий отжига [6, 7, 9–13]. Было показано, что адгезия АОТ к титановой подложке существенно улучшается после отжига, что связано с образованием связей Ti–O между оксидным слоем и титановой подложкой [14]. Имеются сведения, что проводимость пленок АОТ уменьшается при увеличении температуры отжига от 400 до 600°С, коррелируя с уменьшением содержания фтора [6].

Одним из важных параметров, характеризующих оптические свойства пористых пленок, является эффективный показатель преломления n_{eff} [15, 16], который в модели эффективной среды [17] может быть рассчитан по формуле

$$n_{eff} = \sqrt{n_p^2 p + n_w^2 (1-p)},$$
 (1)

где n_p и n_w — показатели преломления вещества, заполняющего поры, и стенок пор соответственно, p — пористость (объемная доля пор).

Недавно была изучена зависимость эффективного показателя преломления пленок АОТ от напряжения анодирования [15]. Показано, что эффективный показатель преломления пленок АОТ увеличивается с 1.78 до 1.84 при увеличении напряжения от 35 до 50 В.

К сожалению, в литературе отсутствуют значения эффективного показателя преломления и пористости закристаллизованного АОТ, что необходимо для направленного синтеза фотонно-кристаллических материалов на его основе [18].

Цель настоящей работы — исследование влияния температурной обработки и напряжения анодирования в диапазоне 40—80 В на оптические свойства (n_w , n_{eff}) и структуру (расстояние между центрами нанотрубок D_{int} , толщину h, пористость) пленок АОТ, полученных в потенциостатическом режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пористых пленок АОТ использовали титановую фольгу чистотой ≥99.6% с толщиной 0.4 мм. Перед анодированием ее поверхность подвергали электрохимической полировке в водном растворе, содержащем 15.6 М СН₃СООН и 1.0 М HClO₄, при температуре менее 30°С [19]. Полировку осуществляли в импульсном режиме: 40 В в течение 10 с, затем 60 В в течение 10 с, цикл повторяли 12 раз.

Анодирование титана проводили в двухэлектродной ячейке с титановым катодом в электролите на основе этиленгликоля (99.6%), содержащем 0.09 M NH₄F, 0.09 M CH₃COONH₄ и 1.2 M Н₂О [20, 21]. Был использован потенциостатический режим анодирования при напряжениях в интервале 40-80 В с шагом 10 В. Расстояние между электродами составляло 2 см. В процессе анодирования электролит интенсивно перемешивали, его температуру поддерживали равной $30 \pm 0.3^{\circ}$ С. Площадь Ті-фольги, подвергаемая анодированию, составляла $0.95 \pm 0.01 \text{ см}^2$, а электрический заряд, пропускаемый в процессе анодирования, - 3.8 Кл. После завершения экспериментов образцы последовательно промывали этиленгликолем и этанолом, после чего высушивали потоком воздуха.

Отжиг пленок АОТ проводили на воздухе в муфельной печи в интервале температур 400–600°С с шагом 50°С и скоростью нагрева 1°С/мин. Продолжительность изотермической выдержки составляла 2 и 12 ч.

Термогравиметрический анализ пленки АОТ, полученной при напряжении 70 В, выполняли на воздухе в интервале температур от комнатной до 1100°С со скоростью нагрева 5°С/мин с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Масса навески составляла 5 мг. Для анализа использовали алундовый тигель. Исследование выделяющихся газообразных продуктов проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия).

Структуру образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 50VP (LEO, Германия). Перед съемкой на образцы методом магнетронного распыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания) наносили слой хрома (7 нм), толщину которого контролировали непосредственно в процессе напыления при помощи кварцевых микровесов, встроенных в прибор.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок АОТ проводили на дифрактометре D/MAX-2500V/PC (Rigaku, Япония). Перед исследованием пленку АОТ механически отделяли от титановой подложки, перетирали в агатовой ступке и смешивали с навеской измельченного кристаллического кремния, выступающего в качестве внутреннего стандарта, в массовом соотношении АОТ : Si = 10 : 1.

Спектры зеркального отражения образцов в диапазоне длин волн 600–2000 нм регистрировали на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, США). Угол падения варьировали от 8° до 65° (относительно нормали к поверхности образца). Площадь облучаемой области составляла $4 \times 4 \text{ мм}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам термогравиметрии (рис. 1), для пленки АОТ, полученной при 70 В, основная потеря массы (~15%) наблюдается в интервале температур до 400°С. Дальнейший нагрев до 1100°С приводит к двухступенчатой потере еще около 2% массы при температурах около 600 и 1000°С. Данные масс-спектрометрии отходящих газов свидетельствуют, что в интервале 100-360°С наблюдается потеря воды (ионы с массовым числом (**MH**) = 17 (OH⁺), 18 (H₂O⁺)) с максимумом ионного тока при $t = 275^{\circ}$ С. Удаление органических примесей из структуры анодного оксида (MЧ = 12 (C⁺), 44 (CO₂⁺)) происходит преимущественно при 270–420°С. Потеря фтора $(MY = 19 (F^+))$ наблюдается в диапазоне температур 280-1000°С, причем его основная часть удаляется в интервале 280-550°С.

Полученные данные свидетельствуют, что оптимальным диапазоном температур отжига для кристаллизации АОТ является 450–550°С. Нагрев до 450°С необходим для удаления основной массы примесей из структуры АОТ. При температурах отжига выше 550°С химический состав пленки АОТ уже практически не изменяется, в то время как процесс спекания будет приводить к



Рис. 1. Результаты термогравиметрии с масс-спектральным анализом отходящих газов для пленки АОТ, полученной при напряжении 70 В (скорость нагрева 5°С/мин).

разрушению массива плотноупакованных нанотрубок, образованных в процессе анодирования.

По данным РФА, пленки АОТ после анодирования являются рентгеноаморфными (рис. 2). Дифрактограммы образцов, отожженных при температуре 450°С в течение 2 и 12 ч, практически идентичны, а размеры областей когерентного рассеяния (**ОКР**), рассчитанные по формуле Шеррера [22], составляют 40 и 45 нм соответственно. Отжиг при температурах в интервале $400-600^{\circ}$ С в течение 2 ч (рис. 2) приводит к кристаллизации аморфного оксида титана в фазу анатаза. Средний размер ОКР, рассчитанный из дифрактограмм всех образцов, составляет 44 ± 3 нм.

РЭМ-изображения верхней поверхности пленок АОТ после отжига при различных температурах в течение 2 ч приведены на рис. 3. Пористая структура сохраняется после отжига в интервале температур 400–550°С. Однако во всех образцах, отожженных на титановой подложке, наблюдаются трещины (рис. 3б), которые возникают изза усадки АОТ в процессе температурной обработки.

РЭМ-изображения нижней поверхности (барьерный слой) пленок АОТ, полученных при различных напряжениях анодирования, после отжига при t = 450°С в течение 2 ч показаны на рис. 4. На РЭМ-изображениях видны закрытые барьерным слоем концы нанотрубок. Таким образом, после отжига барьерный слой не разрушается.

На рис. 5 приведены распределения расстояния между центрами нанотрубок (D_{inl}) АОТ после отжига при 450°С в течение 2 ч и зависимость характерного D_{int} (положение максимума гауссианы, аппроксимирующей распределение D_{int}) до и после отжига АОТ от напряжения анодирования. При построении этих графиков было проанализировано от 3 до 10 тысяч нанотрубок на РЭМ-изображениях нижней поверхности каждого образца.



Рис. 2. Данные РФА для пленок АОТ, полученных при напряжении 70 В, до и после отжига на воздухе.



Рис. 3. Данные РЭМ (вид сверху) пленок АОТ на титановых подложках, полученных при напряжении 40 В и отожженных на воздухе в течение 2 ч при 400 (а), 450 (б), 500 (в), 550°С (г).



Рис. 4. РЭМ-изображения нижней поверхности пленок АОТ, полученных при напряжениях 40 (а), 50 (б), 60 (в), 70 (г), 80 В (д), после отжига при 450°С в течение 2 ч.

Зависимости демонстрируют схожий характер (рис. 5б): *D_{int}* возрастает с увеличением напряжения до 60 В, а затем понижается. После отжига расстоя-

ние между центрами нанотрубок уменьшается независимо от напряжения анодирования, что связано с термической усадкой АОТ.



Рис. 5. Расстояния между центрами нанотрубок (D_{inl}) для пленок АОТ, полученных при различных напряжениях: распределение D_{inl} после отжига при температуре 450°С в течение 2 ч (а); положение максимума гауссианы, аппроксимирующей распределение D_{inl} , до и после отжига при 450°С в течение 2 ч (б).

На спектрах отражения пленок АОТ до и после отжига наблюдаются максимумы и минимумы интенсивности отражения — осцилляции Фабри-Перо, которые возникают в результате интерференции света в пленке (рис. 6а). Положение экстремумов на спектрах отражения тонких пленок АОТ на металлической подложке описывает формула Брэгга-Снелла [23]

$$m\lambda_m = 2h\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta},$$
 (2)

где h – толщина пленки, θ – угол падения света на образец (относительно нормали), *т* – порядок интерференции (целый для максимумов и полуцелый для минимумов), λ_m – длина волны, соответствующая *m*-му экстремуму в спектре отражения. Наличие осцилляций Фабри-Перо свидетельствует об однородной толщине пленок до и после отжига, по крайней мере на масштабе облучаемой области (4 × 4 мм²). Анализ осцилляций на спектрах отражения образцов при различных углах падения позволяет рассчитать эффективный показатель преломления и толщину пленок [24]. Значения толщины, полученные этим способом, отличаются от значений, измеренных с помощью РЭМ, не более чем на 1% [24]. Аппроксимацию положения экстремумов проводили одновременно для всех измеренных углов падения света, при этом уточняемыми параметрами были: два параметра дисперсии Коши [25], описываюшей дисперсию эффективного показателя преломления АОТ [18]; толщина пленки и порядок интерференции одного из экстремумов. Экспериментальные зависимости длин волн максимумов и минимумов отражения от *т* при различных углах падения и результат аппроксимации экспериментальных данных показаны на рис. 66. Значения толщины и показателя преломления пленок, полученные в результате аппроксимации, показаны на рис. 7.

Относительное изменение толщины сформировавшейся пленки $\delta h = (h_{\text{после отжига}}/h_{\text{до отжига}} - 1) \times 100\%$ имеет отрицательное значение и уменьшается с увеличением напряжения анодирования (рис. 7а). Данный факт свидетельствует о том, что в результате отжига толщина пленки уменьшается, при этом наибольшее изменение наблюдается в случае образцов, полученных при большем напряжении. Эффективный показатель преломления пленок АОТ незначительно увеличивается (на 2–8%) после отжига при 450°C в течение 2 ч для образцов, полученных при напряжениях в диапазоне 50–80 В (рис. 76).

Показатель преломления стенок пор и пористость (объемная доля пор) рассчитывали из положений экстремумов, соответствующих осцилляциям Фабри—Перо, на спектрах отражения при угле падения 8° для пленок АОТ с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем (рис. 8), аналогично тому, как это было показано в статье [26]. Так как спектры АОТ с порами, заполненными этиленгликолем, снимали только при одном угле падения, то сначала определяли порядок интерференции экстремума (m_i) под номером *i* по формуле [24]

$$m_i = i + \left\lceil \frac{b}{a} \right\rceil,\tag{3}$$

где *а* и *b* — наклон и свободный член линейной аппроксимации зависимости обратной длины волны $(1/\lambda_i)$ от *i* (рис. 8б). Затем, используя значения толщины пленки, порядка интерференции, длины волны и угла падения, рассчитывали из формулы (2) эффективный показатель преломления пленки АОТ с порами, заполненными воздухом и



Рис. 6. Оптические свойства пленки АОТ, полученной при напряжении 40 В, после отжига при 450°С в течение 2 ч: спектры зеркального отражения при различных углах падения света (а); зависимости длин волн максимумов (целые *m*) и минимумов (полуцелые *m*) отражения от порядка интерференции (*m*) при различных углах падения (кругами показаны экспериментальные данные, цвет круга соответствует углу падения света на рис. 6а, красными крестами обозначены значения, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных) (б).



Рис. 7. Зависимости толщины пленок АОТ до отжига и относительного изменения толщины пленки АОТ (δh) после отжига при 400–550°C в течение 2 ч от напряжения анодирования (а) и эффективного показателя преломления на длине волны 1200 нм от напряжения анодирования для пленок АОТ до и после отжига при температуре 450°C в течение 2 ч.

этиленгликолем. Возведя уравнение (1) в квадрат, получим, что квадрат эффективного показателя преломления линейно зависит от квадрата показателя преломления вещества (воздуха или этиленгликоля), заполняющего поры, причем угловой коэффициент этой зависимости равен пористости:

$$n_{eff}^2 = n_p^2 p + n_w^2 (1-p).$$
 (4)

Поэтому значения эффективного показателя преломления пленок АОТ с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем, позволяют рассчитать пористость и показатель преломления стенок пор.

Показатель преломления стенок пор и пористость практически одинаковы для пленок АОТ, отожженных при температурах 450 и 500°С в течение 2 ч (табл. 1). При этом средние значения показателя преломления стенок пор и пористости



Рис. 8. Спектры отражения при угле падения 8° (а) и зависимости обратной длины волны экстремума ($1/\lambda_i$) от номера экстремума для отожженной при 450°С в течение 2 ч пленки АОТ, полученной при напряжении 40 В, с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем (прямые линии являются линейной аппроксимацией экспериментальных данных) (б).

Таблица 1. Показатель преломления стенок пор для длины волны 1200 нм и пористость пленок АОТ до и после отжига при 450 и 500°C

Условия отжига	Показатель преломления стенок пор	Средний показатель преломления стенок пор	Пористость, %	Среднее значение пористости, %	Средний диаметр пор, нм
Без отжига	1.82-2.01	1.91 ± 0.06	15-32	25 ± 6	63 ± 8
450°С, 2ч	2.11-2.40	2.29 ± 0.09	52-66	60 ± 4	85 ± 5
500°С, 2ч	2.16-2.39	2.30 ± 0.10	49–62	55 ± 5	_

Примечание. Пленки получены при напряжениях анодирования 40-80 В.

пленок АОТ после отжига увеличиваются с 1.91 до 2.30 и с 25 до 55–60% соответственно.

В случае гексагонально упорядоченных пор их диаметр D_p можно вычислить из пористости пленки и D_{inn} :

$$D_p = D_{int} \sqrt{\frac{2p\sqrt{3}}{\pi}}.$$
 (5)

Рассчитанные по формуле (5) значения позволяют оценить средний диаметр пор по всей толщине пленки АОТ. В результате отжига при 450°С диаметр пор АОТ увеличивается, несмотря на общую усадку пленки.

Резюмируя вышесказанное, хотелось бы подчеркнуть, что впервые было исследовано влияние условий температурной обработки на оптические свойства (n_{eff} , n_w) и параметры пористой структуры пленок АОТ, полученных при различных напряжениях анодирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние температурной обработки и напряжения анодирования на оптические свойства и структуру пленок АОТ. В интервале 400-550°C отжиг пористых пленок АОТ в течение 2 ч приводит к кристаллизации материала стенок пор в фазу анатаза с сохранением пористой структуры, сформированной в процессе анодирования. Расстояние между центрами нанотрубок и толщина пленок АОТ уменьшаются после отжига на 11–18% и 2–16% соответственно. Большее напряжение анодирования приводит к большему изменению толщины пленок АОТ после отжига. Пористость и показатель преломления стенок пор пленок АОТ после отжига увеличиваются с 25

50

до 55–60% и с 1.91 до 2.30 соответственно. Эффективный показатель преломления пленок АОТ незначительно увеличивается (на 2–8%) после отжига и составляет 1.77–1.87 для пленок, сформированных в диапазоне напряжений 50–80 В.

Полученные данные об эффективных показателях преломления и показателях преломления стенок пор закристаллизованных пленок АОТ позволят получать фотонно-кристаллические материалы на их основе с контролируемым положением фотонной запрещенной зоны.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00946).

Авторы благодарят Междисциплинарную научнообразовательную школу Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

Некоторые эксперименты проведены с использованием научного оборудования, приобретенного за счет средств программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Авторы благодарят Т.Б. Шаталову за проведение термогравиметрии с масс-спектральным анализом отходящих газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 13. P. 2904–2939. https://doi.org/10.1002/anie.201001374
- Hou X., Aitola K., Lund P.D. TiO₂ Nanotubes for Dye-Sensitized Solar Cells–A Review // Energy Sci. Eng. 2021. V. 9. № 7. P. 921–937. https://doi.org/10.1002/ese3.831
- Tsuchiya H., Schmuki P. Less Known Facts and Findings About TiO₂ Nanotubes // Nanoscale. 2020. V. 12. № 15. P. 8119–8132. https://doi.org/10.1039/D0NR00367K
- 4. Небольсин В.А., Спиридонов Б.А., Дунаев А.И., Богданович Е.В. Получение нанопористых пленок оксида титана электрохимическим анодным окислением // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 607–613.

https://doi.org/10.7868/S0002337X17060136

- Regonini D., Bowen C.R., Jaroenworaluck A., Stevens R. A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes // Mater. Sci. Eng., R. 2013. V. 74. № 12. P. 377–406. https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001
- Syrek K., Sennik-Kubiec A., Rodríguez-López J., Rutkowska M., Żmudzki P., Hnida-Gut K.E., Grudzień J., Chmielarz L., Sulka G.D. Reactive and Morphological Trends on Porous Anodic TiO₂ Substrates Obtained at Different Annealing Temperatures // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 7. P. 4376–4389. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.213

 Jarosz M., Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Mech J., Małek K., Hnida K., Łojewski T., Jaskuła M., Sulka G.D. Heat Treatment Effect on Crystalline Structure and Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays Formed in Ethylene Glycol and Glycerol Based Electrolytes // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 42. P. 24182–24191. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08403

- Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Shankar K., Grimes C.A. A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 14. P. 2011–2075. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.04.007
- Acevedo-Peña P., Carrera-Crespo J.E., González F., González I. Effect of Heat Treatment on the Crystal Phase Composition, Semiconducting Properties and Photoelectrocatalytic Color Removal Efficiency of TiO₂ Nanotubes Arrays // Electrochim. Acta. 2014. V. 140. P. 564–571. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.056

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.056

- Albu S.P., Tsuchiya H., Fujimoto S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes – Annealing Effects on Detailed Morphology and Structure // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 27. P. 4351–4356. https://doi.org/10.1002/ejic.201000608
- AlHoshan M.S., BaQais A.A., Al-Hazza M.I., Al-Mayouf A.M. Heat Treatment and Electrochemical Activation of Titanium Oxide Nanotubes: The Effect of Hydrogen Doping on Electrochemical Behavior // Electrochim. Acta. 2012. V. 62. P. 390–395. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.048
- Jaroenworaluck A., Regonini D., Bowen C.R., Stevens R. A Microscopy Study of the Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Anodised TiO₂ Nanotubes // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. № 9. P. 2672– 2679.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.078

- Mazare A., Paramasivam I., Schmidt-Stein F., Lee K., Demetrescu I., Schmuki P. Flame Annealing Effects on Self-Organized TiO₂ Nanotubes // Electrochim. Acta. 2012. V. 66. P. 12–21. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.001
- 14. Xiong J., Wang X., Li Y., Hodgson P.D. Interfacial Chemistry and Adhesion between Titanium Dioxide Nanotube Layers and Titanium Substrates // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 11. P. 4768–4772. https://doi.org/10.1021/jp111651d
- Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S. Effect of Anodizing Voltage and Pore Widening Time on the Effective Refractive Index of Anodic Titanium Oxide // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2019. V. 10. № 2. P. 154–157.

https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-154-157

- 16. Садыков А.И., Леонтьев А.П., Кушнир С.Е., Лукашин А.В., Напольский К.С. Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 265–273. https://doi.org/10.31857/S0044457X21020185
- 17. *Choy T.C.* Effective Medium Theory: Principles and Applications. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2016. 241 p.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

- Ermolaev G.A., Kushnir S.E., Sapoletova N.A., Napolskii K.S. Titania Photonic Crystals with Precise Photonic Band Gap Position via Anodizing with Voltage versus Optical Path Length Modulation // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 4. P. 651. https://doi.org/10.3390/nano9040651
- Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S. Anodic Titanium Oxide Photonic Crystals Prepared by Novel Cyclic Anodizing with Voltage versus Charge Modulation // Electrochem. Commun. 2018. V. 91. P. 5–9. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.018
- Sadykov A.I., Kushnir S.E., Sapoletova N.A., Ivanov V.K., Napolskii K.S. Anodic Titania Photonic Crystals with High Reflectance within Photonic Band Gap via Pore Shape Engineering // Scr. Mater. 2020. V. 178. P. 13–17. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.10.044
- Садыков А.И., Кушнир С.Е., Саполетова Н.А., Напольский К.С. Одномерные фотонные кристаллы на основе анодного оксида титана с высокой добротностью // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 49–54. https://doi.org/10.31857/S1028096020010136

- Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. 1939. V. 56. № 10. P. 978–982. https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978
- Ozin G.A., Arsenault A. Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials. London: Royal Society of Chemistry, 2015. 972 p.
- Kushnir S.E., Napolskii K.S. Thickness-Dependent Iridescence of One-Dimensional Photonic Crystals Based on Anodic Alumina // Mater. Des. 2018. V. 144. P. 140–150. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012
- 25. *Singh J.* Optical Properties of Condensed Matter and Applications. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2006. 451 p.
- Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V., Baranchikov A.E., Napolskii K.S. Selenic Acid Anodizing of Aluminium for Preparation of 1D Photonic Crystals // Electrochem. Commun. 2019. V. 100. P. 104–107. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027

УДК 54-31

ПРЕДЕЛ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ПАЛЛАДИЯ(II)

© 2022 г. А. М. Самойлов^{1, *}, Д. И. Пелипенко¹, С. А. Ивков¹, Е. С. Тюлякова¹, Б. Л. Агапов²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия ²АО "Научно-исследовательский институт электронной техники", ул. Старых Большевиков, 5, Воронеж, 394033 Россия

> *e-mail: samoylov@chem.vsu.ru Поступила в редакцию 28.04.2021 г. После доработки 28.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

Методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии установлено, что предел термической стабильности тонких пленок PdO в атмосфере кислорода повышается от $T = 1083 \pm 5$ K до $T = 1133 \pm 5$ K с увеличением толщины исходных слоев Pd от 10 до 95 нм соответственно. В отличие от сплошных исходных слоев металлического палладия, наноструктуры Pd, образующиеся в результате полного термического разложения тонких пленок PdO, представляют собой совокупность изолированных друг от друга наноразмерных кристаллитов полусферической формы с явно выраженной огранкой. Методом рентгеновской дифракции установлено, что образующиеся кристаллиты Pd имеют преимущественные текстуры (111) и (100).

Ключевые слова: палладий, оксид палладия(II), наноструктуры, термическая стабильность, фазовые переходы, газовые сенсоры

DOI: 10.31857/S0002337X22010092

введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию газочувствительных свойств металлоксидных полупроводников с дырочным типом проводимости, например Cr_2O_3 , Cu_2O и др., которые обладают большим потенциалом при их использовании в газовых сенсорах [1, 2].

Относительно недавние исследования газочувствительных свойств наноструктур на основе оксида палладия(II), который характеризуется *p*-типом проводимости [3–5], показали, что эти материалы могут успешно конкурировать с SnO₂, ZnO, In₂O₃, в особенности при детектировании газов с окислительными свойствами [2, 5]. Газовые сенсоры на основе наноструктур PdO различной морфологии обладают высокой чувствительностью, стабильностью сенсорного отклика, коротким периодом восстановления, а также хорошей воспроизводимостью сигнала датчика при детектировании в атмосферном воздухе угарного газа, водорода, паров летучих органических соединений, оксида азота(IV) и озона [6–13].

Оптимизации таких функциональных параметров газового сенсора, как чувствительность и селективность, можно добиться изменением температуры детектирования T_d [14-16]. При этом одним из важнейших критериев при выборе материала газового сенсора является его фазовая стабильность для всего интервала значений T_d [14–17]. Сведения о термической устойчивости оксида палладия(II), которые приводят авторы монографий по неорганической химии, достаточно противоречивы. Согласно этим данным, на воздухе оксид палладия(II) подвергается термическому разложению при T = 1050-1170 К [18-20]. Авторы [21, 22] сообщают, что оксидированием пленок металлического Pd толщиной ~35 нм на подложках SiO₂/Si(100) в атмосфере кислорода при $T_{ax} =$ = 770-1070 К были синтезированы однофазные нанокристаллические пленки PdO. Однако повышение температуры оксидирования до $T_{ox} = 1120 \text{ K}$ приводит к образованию гетерогенных образцов PdO + Pd [21, 22].

Целью работы является установление предела термической стабильности нанокристаллических пленок оксида палладия(II) в атмосфере кислорода в зависимости от толщины исходных слоев металлического палладия.





Рис. 1. Результаты исследования исходных гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100): а – дифрактограмма (толщина пленки Pd ~ 35 нм); б – дифрактограмма (толщина пленки Pd ~ 95 нм); в – РЭМ-изображение поверхности (толщина пленки Pd ~ 35 нм); г – РЭМ-изображение поверхности (толщина пленки Pd ~ 95 нм); д – электронограмма на просвет (толщина пленки Pd ~ 95 нм).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пленки Pd толщиной $d \sim 10, 35 \text{ и} 95 \text{ нм}$ (рис. 1) были получены методом термической сублимации палладиевой фольги с чистотой 99.99% в высоком вакууме (остаточное давление в камере $\sim 10^{-5}$ Па) на ненагретых подложках Si(100) с буферным слоем SiO₂ толщиной ~100 и 300 нм. Ранее установлено, что использование подложек Si(100) с буферным слоем SiO₂ толщиной ≥100 нм позволяет предотвратить взаимодействие Pd и Si с образованием силицидов палладия [21, 22].

Исходные гетероструктуры Pd/SiO₂/Si(100) отжигали в атмосфере сухого кислорода при давлении $p(O_2) \sim 1.1 \times 10^5$ Па в проточном режиме с расходом кислорода 5 дм³/ч (табл. 1).

Фазовый состав гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100) до и после отжига в атмосфере кислорода иссле-

довали методом рентгеновской дифрактометрии на приборах ДРОН-4-07 и Philips PANanalitical X'Pert с использованием CuK_{α} - и CoK_{α} -излучений. Дифрактограммы регистрировали с вращением образцов, при этом четко фиксируемый рефлекс 400 подложки Si(100) служил внутренним эталоном для предотвращения случайных погрешностей (рис. 1а, 16).

Индицирование рентгеновских рефлексов подложки Si(100), а также пленок Pd и PdO проводили на основе международной базы данных [23–25].

Морфологию поверхности и сколы гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100) до и после отжига в атмосфере кислорода изучали методом растровой электронной микроскопии (**P**Э**M**) с использованием прибора JEOL JCM 6380 LV при кратности увеличения от ×2000 до ×150000. Для исследования методом дифракции быстрых электронов (**ДБ**Э) пленки Pd отделяли от подложки SiO₂/Si(100) утонением подложки с помощью методики шарового шлифа с последующим химическим травлением слоя оксида кремния [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рентгеновской дифрактометрии (рис. 1а, 1б) и дифракции быстрых электронов (рис. 1д) следует, что исходные пленки палладия различной толщины являются однофазными и поликристаллическими. Исследование морфологии поверхности полученных гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100) методом РЭМ свидетельствует (рис. 1в, 1г), что использованный метод формирования слоев Pd обеспечивает сплошное покрытие поверхности подложки (поры и трещины отсутствуют).

Методом РФА изучен фазовый состав нанокристаллических образцов, полученных в результате отжига в атмосфере O₂ исходных пленок Pd различной толщины в интервале температур $T_{ax} =$ = 1053–1153 К (рис. 2). Вследствие малой толщины пленок Pd и PdO интенсивность рентгеновских рефлексов представлена в логарифмической шкале, поскольку интенсивность пика Si 400 на два или три порядка величины превышает интенсивность пиков Pd и PdO. Результаты РФА обобщены в табл. 1.

Как следует из рис. 26, 2д, а также из табл. 1, отжиг в атмосфере O_2 при T > 1083 К приводит к термическому разложению пленок PdO с образованием металлического Pd по уравнению

$$2\mathrm{PdO}(S) \xrightarrow{T > 1073\mathrm{K}} 2\mathrm{Pd}(S) + \mathrm{O}_2(G).$$
(1)

На дифрактограммах таких образцов присутствуют рефлексы PdO и Pd (рис. 26, 2д). Повышение температуры отжига в атмосфере O₂ приводит

Таблица 1. Режим отжига в атмосфере кислорода пле)-
нок металлического Pd различной толщины и фазс)-
вый состав образцов после отжига	

$d_{ m Pd}$, нм	τ _{<i>ox</i>} , мин	<i>T_{ox}</i> , K	Фазовый состав образцов
10 ± 2	120	1053	PdO
10 ± 2	120	1073	PdO
10 ± 2	120	1083	PdO + Pd
10 ± 2	120	1103	Pd
35 ± 5	240	1103	PdO
35 ± 5	240	1113	PdO
35 ± 5	240	1123	$PdO + Pd^*$
35 ± 5	240	1133	Pd + PdO**
35 ± 5	240	1153	Pd
95 ± 5	360	1103	PdO
95 ± 5	360	1113	PdO
95 ± 5	360	1123	PdO
95 ± 5	360	1133	$PdO + Pd^*$
95 ± 5	360	1143	Pd + PdO**
95 ± 5	360	1163	Pd

* Интенсивные рефлексы PdO и слабые рефлексы Pd. ** Интенсивные рефлексы Pd и несколько слабых рефлексов PdO.

к полному разложению (деструкции) PdO с образованием металлического Pd (рис. 2в, 2е).

Установлено, что предел термической стабильности пленок PdO в атмосфере O_2 , определенный как минимальная температура отжига, после которого на дифрактограммах одновременно обнаружены рефлексы PdO и Pd, зависит от толщины исходных слоев металлического палладия. Для пленок PdO, полученных оксидированием исходных слоев Pd толщиной ~10 нм, предел термической стабильности составляет 1083 ± 5 К (табл. 1). С увеличением толщины исходных слоев Pd до ~95 нм предел термической устойчивости пленок PdO смещается в сторону более высоких температур и составляет 1133 ± 5 К (табл. 1).

Для объяснения установленного повышения предела термической стабильности тонких пленок PdO с ростом толщины исходных слоев Pd были проведены РЭМ-исследования поверхности однофазных пленок PdO (рис. 3a, 3б) на подложках SiO₂/Si(100), а также образцов, полученных в результате термического разложения пленок PdO (рис. 3в–3е). Как видно на рис. 4, с ростом толщины исходных слоев Pd увеличиваются средние латеральные размеры кристаллитов PdO. Результаты статистической обработки РЭМ-изображений (рис. 3а, 3б, рис. 4) в сопоставлении с известными литературными данными представлены в табл. 2. На основании экспериментальных и литературных данных (табл. 2) можно предположить, что повышение температуры, соответствующей тер-



Рис. 2. Рентгеновские штрих-диаграммы, иллюстрирующие эволюцию фазового состава гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100) в процессе отжига в атмосфере кислорода (излучение Co K_{α}): а–в – толщина исходной пленки Pd ~ 35 нм; г–е – толщина исходной пленки Pd ~ 95 нм; а, г – исходные гетероструктуры Pd/SiO₂/Si(100); б – отжиг при T_{ox} = 1123 K; в – T_{ox} = 1153 K; д – T_{ox} = 1133 K; е – T_{ox} = 1163 K.

модинамическому равновесию (1), обусловлено размерным эффектом, т.е. увеличением размеров кристаллитов, формирующих пленку PdO.

В результате термической деструкции пленок PdO морфология поверхности изученных образцов заметно меняется (рис. 3). При сопоставлении РЭМ-изображений исходных пленок Pd (рис. 1в, 1г) и образцов, полученных в результате полного разложения PdO (рис. 3в–3е), также установлены изменения морфологии поверхности. В результате термической деструкции пленок PdO, процессов коалесценции и собирательной рекристаллизации на поверхности подложек SiO₂/Si(100) образуются изолированные друг от друга наноразмерные кристаллиты металлического Pd (рис. 3в–3е). Необходимо подчеркнуть, что факт разруше-

Таблица 2. Средний латеральный размер кристаллитов тонких и ультратонких пленок PdO, синтезированных оксидированием исходных слоев Pd при различных условиях

$d_{ m Pd}$, нм	τ_{ox} , мин	<i>T_{ox}</i> , K	<i>l</i> , нм	Метод анализа	Источник
10 ± 2	120	873	24-28	РЭМ, ПЭМ	[5]
$\begin{array}{c} 35\pm5\\ 35\pm5\end{array}$	240 240	873 973	$\begin{array}{c} 35-45\\ 55\pm5\end{array}$	РЭМ, ПЭМ РЭМ	[5] Данная работа
95 ± 5	360	973	85 ± 5	РЭМ	Данная работа

Примечание. ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.



Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100) после отжига в атмосфере кислорода: а – отжиг при $T_{ox} = 973$ K, $d_{Pd} \sim 35$ нм; б – $T_{ox} = 973$ K, $d_{Pd} \sim 95$ нм; в – $T_{ox} = 1103$ K, $d_{Pd} \sim 10$ нм; г – $T_{ox} = 1163$ K, $d_{Pd} \sim 95$ нм; д – $T_{ox} = 1153$ K, $d_{Pd} \sim 35$ нм; е – $T_{ox} = 1163$ K, $d_{Pd} \sim 95$ нм.

ния сплошного покрытия, характерного для исходных пленок Pd, установлен при температуре, которая практически на 700 К ниже точки плавления палладия ($T_m = 1825$ K) [27].

В большинстве случаев наноразмерные кристаллиты Pd имеют форму, близкую к полусферической (рис. 3в–3е). Поперечные сколы гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100), полученных в результате термической деструкции пленок PdO (рис. 56), свидетельствуют о наличии огранки у кристаллитов металлического палладия. Огранение кристаллитов Pd осуществляется либо параллельно поверхности подложки, либо под углами, значения которых близки к 45° (рис. 56), что подтверждает установленное методом РФА наличие выра-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022



Рис. 4. Латеральные размеры кристаллитов однофазных пленок PdO, синтезированных термооксидированием в кислороде исходных пленок Pd при $T_{ox} = 973$ К: толщина исходной пленки Pd ~ 35 (a), ~95 нм (б).



Рис. 5. РЭМ-изображения сколов гетероструктур Pd/SiO₂/Si(100) после отжига в атмосфере кислорода: $a - T_{ox} = 1073$ K, $d_{Pd} \sim 95$ нм; 1 – пленка PdO, 2 – буферный слой SiO₂ ($d \sim 100$ нм), 3 – подложка Si(100); 6 – $T_{ox} = 1153$ K, $d_{Pd} \sim 35$ нм; 1 – нанокристаллиты Pd, 2 – буферный слой SiO₂ ($d \sim 300$ нм), 3 – подложка Si(100).

женной текстуры (100) и (111). Полученные данные о форме кристаллитов Pd и их текстуре коррелируют с результатами исследования процесса зародышеобразования при эпитаксии на подложках MgO(100) сверхтонких слоев Pd [28, 29]. В этих работах установлена форма кристаллитов Pd в виде усеченных октаэдров, что характерно для ряда металлов с ГЦК-решеткой. Как правило, поверхность таких кристаллитов формируют преимущественно грани (111) и (100). Авторы [28, 29] объясняют такую форму кристаллитов Pd балансом между поверхностной энергией кристаллита и энергией раздела между пленкой и подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА, ДБЭ и РЭМ установлено, что предел термической стабильности тонких пленок PdO повышается от 1083 ± 5 К при толщине исходной пленки Pd ~ 10 нм до 1133 ± 5 К при толщине исходной пленки Pd ~ 95 нм.

В отличие от сплошных исходных слоев наноструктуры Pd, образующиеся в результате полного термического разложения тонких пленок PdO, представляют собой совокупность изолированных друг от друга наноразмерных кристаллитов полусферической формы с явно выраженной огранкой.

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что образующиеся наноразмерные кристаллиты Pd имеют преимущественную текстуру (111) и (100).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hyo-Joong Kim, Jong-Heun Lee. Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using p-type Oxide Semiconductors: Overview // Sens. Actuators B. 2014. V. 192. P. 607–627.
- Samoylov A.M., Ryabtsev S.V., Popov V.N., Badica P. Palladium (II) Oxide Nanostructures as Promising Materials for Gas Sensors // Novel Nanomaterials: Synthesis and Applications / Ed. George Kyzas. London: IntechOpen Publishing House, 2018. P. 211–229.
- Rey E., Kamal M.R., Miles R.B., Royce B.S.H. The Semiconductivity and Stability of Palladium Oxide // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 812–816.
- García-Serrano O., Andraca-Adame A., Baca-Arroyo R., Peña-Sierra R., Romero-Paredes G.R. Thermal Oxidation of Ultra Thin Palladium (Pd) Foils at Room Conditions // Proceedings of Electrical Engineering Computing Science and Automatic Control (CCE). 8th Int. Conf. (26–28 Oct. 2011). Mexico: Merida City, 2011. P. 456–460.

- Ryabtsev S.V., Ievlev V.M., Samoylov A.M., Kuschev S.B., Soldatenko S.A. Microstructure and Electrical Properties of Palladium Oxide Thin Films for Oxidizing Gases Detection // Thin Solid Films. 2017. V. 636. P. 751– 759.
- Chiang Yu-Ju, Pan Fu-Ming. PdO Nanoflake Thin Films for CO Gas Sensing at Low Temperatures // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 15593–15601.
- Yangong Zheng, Qiao Qiao, Jing Wang, Xiaogan Li, Jiawen Jian. Gas Sensing Behavior of Palladium Oxide for Carbon Monoxide at Low Working Temperature // Sens. Actuators B. 2015. V. 212. P. 256–263.
- Choudhury Sipra, Bettya C.A., Bhattacharyyaa Kaustava, Saxenab Vibha, Bhattacharya Debarati. Nanostructured PdO Thin Film from Langmuir-Blodgett Precursor for Room Temperature H₂ Gas Sensing // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 16997– 17003.
- 9. Рябцев С.В., Шапошник А.В., Самойлов А.М., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Кущев С.Б., Иевлев В.М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров // Докл. Академии наук. Сер. Физ. химия. 2016. Т. 470. № 5. С. 550–553.
- Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Shaposhnik A.V., Samoylov A.M., Kuschev S.B., Sinelnikov A.A. Ultrathin Films of Palladium Oxide for Oxidizing Gases Detecting // Procedia Eng. 2016. V. 168. P. 1106–1109.
- Samoylov A., Ryabtsev S., Chuvenkova O., Ivkov S., Sharov M., Turishchev S. Crystal Structure and Surface Phase Composition of Palladium Oxides Thin Films for Gas Sensors // SATF 2018. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition. Proceeding Book. Izmir: Izmir Institute of Technology, 2018. P. 43–56.
- Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Samoylov A.M., Shaposhnik A.V., Kuschev S.B., Sinelnikov A.A. Thin and Ultrathin Films of Palladium Oxide for Oxidizing Gases Detection // Sens. Actuators B. 2018. V. 255. № 2. P. 1335–1342.
- Kushchev S.B., Ryabtsev S.V., Soldatenko S.A., Sinel'nikov A.A., Dontsov A.I., Maksimenko A.A., Turaeva T.L. On the Synthesis of PdO–RuO₂ Solid-Solution Thin Films by Thermal Oxidation and Investigation of Their Gas-Sensing Properties // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. P. 87–91.
- Yamazoe N. Toward Innovations of Gas Sensor Technology // Sens. Actuators B. 2005. V. 108. P. 2–14.
- 15. *Korotcenkov G.* Handbook of Gas Sensor Materials. Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches. N.Y.: Springer, 2013. 442 p.
- Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M. Nanocrystalline Tin Dioxide: Basics in Relation with Gas Sensing Phenomena. Part I. Physical and Chemical Properties and Sensor Signal Formation // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 13. P. 1329–1347.
- Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M. Nanocrystalline Tin Dioxide: Basics in Relation with Gas Sensing Phenomena. Part II. Active Centers and Sensor behavior // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 13. P. 1311–1338.
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. СПб.: Лань, 2003. 688 с.

- 19. Wiberg E., Wiberg N., Holleman A.F. Inorganic Chemistry. San Diego: Academic, 2001. 1884 p.
- 20. Гринвуд Н.Н., Эрншо А.М. Химия элементов. М.: Лаборатория знаний, 2008. Т. 1. 601 с., Т. 2. 666 с.
- Самойлов А.М., Ивков С.А., Пелипенко Д.И., Шаров М.К., Цыганова В.О., Агапов Б.Л., Тутов Е.А., Badica P. Трансформация кристаллической структуры наноразмерных пленок палладия в процессе термического оксидирования // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1074–1080.
- 22. Самойлов А.М., Пелипенко Д.И., Кураленко Н.С. Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия(II) // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 1. С. 62–72.
- ASTM JCPDS International Centre for Diffraction Data. © 1987–2009. JCPDS-ICDD. Newtown Square, PA 19073. USA.

- 24. *Swanson H.E., Tatge E.* National Bureau of Standards (U.S.). 1953. Circ. 539, 1. P. 21. pdf card 27-1402.
- 25. *Grier D., McCarthy G.* PDF card 43-1024. Fargo: JCPDS-ICDD, 1991.
- 26. Иевлев В.М., Кущев С.Б., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Рябцев С.В., Босых М.А., Самойлов А.М. Структура гетеросистем пленка SnO₂—островковый конденсат металла (Ag, Au, Pd) // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 7. С. 757—764.
- 27. *Emsley J.* The Elements. 3-d Edition. Oxford: Clarendon Press, 1998. 298 p.
- Henry C.R., Becker C. Nucleation, Growth, and Organization of Metal Nanoparticles on Oxide Surfaces // Surface and Interface Science. V. 4. N.Y.: Wiley–VCH, 2014. P. 815–862.
- Revenant C., Leroy F., Lazzari R., Renaud G., Henry C.R. Quantitative Analysis of Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering: Pd/MgO (001) Growth // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 035411.

УКД 539.23539.216.2

СТРУКТУРА, ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ДИАПАЗОНЕ 0.1–2.5 ТГц ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

© 2022 г. Д. В. Стрюков^{1, *}, А. А. Мамрашев², В. Д. Анцыгин², К. А. Окотруб², Д. Е. Уткин^{3, 4}, О. Н. Шевченко⁴, А. В. Павленко^{1, 5}

1Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,

пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

²Институт автоматики и электрометрии СО Российской академии наук,

пр. Академика Коптюга, 1, Новосибирск, 630090 Россия

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО Российской академии наук,

пр. Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090 Россия

⁴Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия ⁵Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,

пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: antvpr@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2021 г. После доработки 22.09.2021 г. Принята к публикации 27.09.2021 г.

Исследованы структура, динамика решетки и диэлектрические свойства с использованием методов терагерцовой спектроскопии гетероэпитаксиальных пленок $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$, выращенных на подложке MgO (001) методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода. Установлено, что пленки являются гетероэпитаксиальными, однородными и характеризуются высоким структурным совершенством. При анализе спектров комбинационного рассеяния от пленки, измеренных при разных температурах в интервале 299–433 К, выявлены связанные с фазовым переходом особенности в поведении отдельных мод при $T \simeq 390 (\pm 10)$ К. Показано, что деформация элементарной ячейки как в плоскости сопряжения с подложкой, так и в перпендикулярном к ней направлении может сохраняться и в пленках ниобата бария-стронция толщиной 2.4-2.5 мкм. Предположительно, это является причиной усиления размытия сегнетоэлектрического фазового перехода по данным спектроскопии КРС, а также изменения диэлектрических свойств в терагерцовой области частот.

Ключевые слова: ниобат бария-стронция, сегнетоэлектрик, тонкие пленки, гетероэпитаксия **DOI:** 10.31857/S0002337X22010122

введение

Кислородсодержащие сегнетоэлектрические и диэлектрические материалы в настоящее время перспективны для развития нового поколения устройств приема, обработки и хранения информации на основе их интеграции с технологиями современной микроэлектроники [1, 2], а также в качестве катализаторов и полифункциональных структур [3]. Растет потребность в устройствах, использующих излучение терагерцового диапазона частот, для применения в различных областях: от медицины и биологии до вычислительной техники и систем коммуникации [4, 5]. Твердые растворы $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBNx) — одни из самых ярких представителей этой группы [6], возникновение спонтанной поляризации в них обусловлено

смещением атомов металлов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Nb^{5+} относительно кислородных плоскостей, а неупорядоченность структуры (катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} случайным образом заполняют соответствующие позиции [6]) является главной причиной проявления релаксорных свойств.

Высокие величины диэлектрической проницаемости, электрооптического и пироэлектрического коэффициентов делают весьма перспективным применение не только монокристаллов и керамик, но и тонких пленок SBN*x* в устройствах микроэлектроники и высокочастотной техники [7]. В частности, SBN — потенциальный кандидат для использования в электрооптических модуляторах, а для их интеграции в современные технологические процессы необходимы именно тонкие пленки [8, 9]. Наиболее востребованными подложками в случае отмеченных выше приложений является MgO различных ориентаций. В плоскости сопряжения (001) при выращивании пленок SBNx при прямом эпитаксиальном росте на подложках MgO (001) величина рассогласования решеток пленка-подложка составляет 1.4-1.8%. При эпитаксиальном росте на подложке MgO (001) пленка Sr_{0 5}Ba_{0 5}Nb₂O₆ (SBN50) (именно этот состав изучается в данной работе) формируется с хорошо ориентированной полярной осью [001] в направлении нормали к плоскости подложки, а в плоскости сопряжения наблюдаются несколько вариантов ориентаций кристаллографического направления [100] SBN относительно направления [100] MgO: 0°, ±18.43°, ±30.96° или же их комбинация [10-12].

В монокристаллах SBN50 размытый фазовый переход из неполярной фазы P4b2 в полярную P4bm происходит при $T \sim 350$ K [6], а в его окрестности наблюдаются аномалии в диэлектрических и поляризационных характеристиках, оптических свойствах (значительно меняется анизотропия), динамике решетки и структурных характеристиках. В тонких пленках эти исследования проводились достаточно редко, однако их важность как в теоретическом плане (например, для понимания закономерностей проявления размерных эффектов), так и в прикладном аспекте (зависимость свойств от температуры), с нашей точки зрения, не вызывает сомнений.

Цель данной работы — исследование фазового состава, кристаллической структуры, динамики решетки (при T = 290-440 K) и диэлектрических свойств (при f = 0.1-2.5 ТГц) гетероэпитаксиальных пленок SBN50, выращенных методом катодного ВЧ-распыления на подложке MgO (001).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газоразрядное ВЧ-напыление пленки $Sr_{0.50}Ba_{0.50}Nb_2O_6$ на подложку MgO (001) проводилось на установке "Плазма-50-СЭ" по технологии [13]. Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографически на многофункциональном рентгеновском комплексе РИКОР (Си K_{α} -излучение).

Изображения пленки в поперечном сечении были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SU8220 (Hitachi, Япония). Подготовка образцов включала механическую шлифовку поперечного скола с зерном 0.1 мкм и осаждение на поверхность слоя золота толщиной ~10 нм магнетронным способом на установке Q150T ES (Quorum, Англия). Для фиксации и предотвращения разрушения поперечного скола образца при шлифовке использовалась эпоксидная смола (Allied, США).

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на стенде, состоящем из микроскопа Orthoplan (Leitz) и многоканального спектрометра SP2500i (Princeton Instruments). Для возбуждения КРС использовалось излучение твердотельного лазера Excelsior (Spectra Physics) с $\lambda = 532.1$ нм с мощностью излучения на образце ~20 мВт. Спектры были откалиброваны по спектру неоновой лампы, точность калибровки ~1 см⁻¹, спектральное разрешение 2.5 см⁻¹. Измерены спектры КРС для двух поляризационных условий: VV и VH, поляризация падающего излучения параллельна одной из сторон стекла. Образец устанавливался в прокачной азотный оптический криостат THMS350V (Linkam) для проведения измерений при разных температурах.

Исследования диэлектрической проницаемости пленок при комнатной температуре в диапазоне частот f = 0.1 - 2.5 ТГц были выполнены методом импульсной широкополосной терагерцовой спектроскопии. Проанализированы две серии терагерцовых импульсов: сигнального E_{sam} (т.е. в присутствии образца) и опорного E_{ref} (т.е. полученного без образца). Отношение спектров сигнального и опорного импульсов представляло собой комплексный спектр пропускания $H = E_{sam}/E_{ref}$. На его основе рассчитан показатель преломления $\tilde{n} = n + n$ + ік с применением модели распространения терагерцового излучения в структуре пленка-подложка по аналогии с [14]. Компоненты комплексной диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ выражены через комплексный показатель преломления: $\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$, $\varepsilon_2 = 2n\kappa$. В расчетах использовались спектрально зависимые показатель преломления и коэффициент поглощения MgO из [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изображения гетероструктуры SBN50/ MgO(001) в поперечном сечении, полученном на СЭМ при различных увеличениях, показал, что пленка является достаточно однородной, при этом граница раздела пленка/подложка четкая, каверн и иных макроскопических дефектов, возникающих при росте пленок, не фиксировалось. Анализ профиля пленки в различных местах показал, что ее верхняя граница имеет волнистость, а толщина составляет от 2.41 до 2.55 мкм.



Рис. 1. Рентгенограмма θ —2 θ -сканирования исследованной пленки, на вставке — рентгенограмма θ -сканирования отражения 002 (a); рентгенограммы прецизионного θ —2 θ -сканирования отражений пленки 00*l* (б).

Проведенные рентгендифракционные исследования гетероструктуры SBN50/MgO (001), включающие θ –2 θ -съемки (рис. 1) и ϕ -сканирование отражений 221, 311 пленки и 113 подложки (рис. 2), во-первых, подтвердили отсутствие примесных фаз, во-вторых, позволили сделать вывод о сонаправленности кристаллографических осей [001] пленки и подложки. Полученный набор отражений при ϕ -сканировании пленки соответствует сосуществованию только двух ориентационных доменов с эпитаксиальными соотношениями [001],[010],[100]_{SBN} [[001],[310],[130]_{MgO} и [001],[010],[100]_{SBN} [[001],[310],[130]_{MgO}, симметрично расположенных относительно кристалло-

графических осей подложки. Для каждого ориентационного домена угол в плоскости сопряжения между кристаллографическими осями [100] и [010] γ равен 90°. Полученный поворот кристаллографических осей пленки составляет ±18.43° относительно осей подложки. Он, вероятнее всего, обусловлен тем, что в элементарной ячейке ниобата бария-стронция имеется по 4 кислородных октаэдра (NbO₆), повернутых на +18.43° и –18.43° относительно кристаллографической оси [001], по которым и идет сопряжение с подложкой.

Прецизионная θ —2 θ -съемка отражений 00lпленки выявила расщепление рефлексов, соответствующее Cu $K_{\alpha 1}$ - и Cu $K_{\alpha 2}$ -излучениям рентге-



Рис. 2. Рентгенограммы ф-сканирования отражений 221, 311 пленки и 113 подложки.

новской трубки. Из полученных рентгенограмм определены параметры элементарной ячейки пленки в направлении нормали к подложке: *с* = = 0.3961 нм с точностью до ± 0.0001 нм. Были получены θ -2 θ -рентгенограммы отражений *hkl* в асимметричной геометрии съемки, из анализа которых установлено равенство для двух ориентационных доменов пленки параметров элементарных ячеек в плоскости сопряжения с подложкой. Отсутствие сдвига максимума рентгеновских отражений при повороте по ϕ на 90° свидетельствует о равенстве параметров элементарной ячейки а и b для обоих ориентационных доменов и отсутствии наклона оси [001] пленки в пределах точности эксперимента (т.е. $\alpha = \beta = 90^{\circ}$). Параметры элементарных ячеек обоих доменов равны a = b == 1.241 нм с точностью до 0.001 нм. Таким образом, получаем тетрагональную элементарную ячейку для каждого ориентационного домена со следующими эпитаксиальными соотношениями: [001],[010],[100]_{SBN} [[001],[310],[130]_{MgO} и [001], [010],[100]_{SBN} [001], [3 10],[130]_{МеО}. Из сравнения параметров элементарной ячейки пленки с параметрами мишени (a = b = 1.246 нм, c = 0.3944 нм) определены величины однородных деформаций в пленке ($\varepsilon = (a - a_0)/a_0$, где a_0 – параметр решетки объемного материала), вызванных осаждением на подложку MgO. Так, деформация в плоскости сопряжения $\varepsilon_{11} = -4.3 \times 10^{-3}$, а деформация в перпендикулярном направлении $\varepsilon_{33} = 4.6 \times 10^{-3}$, относительное изменение объема $V/V_0 = 0.996$, где $V_0 -$ объем элементарной ячейки объемного материала.

Степень совершенства пленки определена по разориентировке кристаллографических осей, определенных из кривых качания (вставка на рис. 1а) и φ -сканирований (рис. 2). Вертикальная разориентировка — 1.25°, азимутальная — 4°. Анализ полуширин отражений 00/ позволил установить из построения Вильямсона—Холла, что размеры областей когерентного рассеяния *D* больше 200 нм и не вносят вклад в уширение рентгеновской линии, а следовательно, уширение связано только с микродеформациями в направлении нормали к поверхности подложки $\varepsilon = \Delta c/c = 0.0006$.

На рис. 3 представлены спектры КРС пленки SBN50 при T = 299 - 433 К. Согласно правилам отбора для КРС существуют 135 колебательных мод (3 × 45), включая 3 акустические моды. Из пяти неприводимых представлений A_1 , A_2 , B_1 , B_2 и Eтолько А2 является неактивным в КРС- и в ИКспектрах. Моды симметрии В активны в КРС, а моды A_1 и *Е* активны и в КРС, и в ИК. Однако соответствующие линии, наблюдаемые в экспериментальных спектрах кристаллов SBNx. достаточно широки, а их количество значительно меньше числа теоретически предсказанных мод [16]. Это связывается в первую очередь с катионной неупорядоченностью в структуре тетрагональных вольфрамовых бронз и, как следствие, с нарушением правил отбора по волновому вектору в центре зоны Бриллюэна. Также для мод с близкими частотами возможно их вырождение в одну полосу, что вносит дополнительный вклад в уширение КРСспектра. Это существенно осложняет анализ спектров. Учитывая это, для выявления изменений в температурных зависимостях были изучены несколько параметров спектров: позиция и ширина основного пика при ~640 см⁻¹ (спектры VV) и эффективное соотношение интенсивностей пиков при ~220 и ~640 см⁻¹. Параметры пика при ~640 см⁻¹ линейно меняются с температурой и не выявляют каких-либо значимых особенностей. Соотношение *I*(220)/*I*(640) в районе 378 К демонстрирует небольшой излом. Для определения особенностей, которые могли бы позволить выявить фазовый переход, который, по данным [10], сильно размыт и происходит в окрестности 373-473 К, был использован нецентрированный метод главных компонент.

На рис. 4 показаны первые три главные компоненты для двух поляризационных условий и температурные зависимости амплитудных мно-



Рис. 3. Спектры КРС для пленки SBN в поляризационных условиях VV и VH при разных температурах.

жителей. Первая компонента приблизительно соответствует усредненному спектру, вторая отражает наиболее значимую вариацию в спектрах, а третья — эффекты следующего порядка. Температурная зависимость для главных компонент в VHполяризационных условиях показывает большой разброс, который не позволяет выявить какихлибо изменений. Для второй компоненты РС2 в VV-поляризации, отвечающей за наиболее значимые вариации в спектрах КРС, хорошо разрешимы два пика: при ~620 и ~640 см⁻¹, соответствующие ТО-модам октаэдров NbO₆ (см. рис. 4а). Также наблюдается заметная нелинейность в зависимости амплитуды компоненты РС2 от температуры с отклонением в районе 390 К. В связи с этим была предпринята попытка выявить особенности температурного поведения полосы при 600 см⁻¹ с помощью разложения на два контура Лоренца.

На рис. 5 показаны температурные зависимости параметров этих двух контуров. Большинство параметров демонстрируют линейную зависимость, что согласуется с первичным анализом пика при 640 см⁻¹ как целого (рис. 4). Для пика при ~620 см⁻¹ угадывается излом в районе 396 К. Аналогичное поведение прослеживается для интенсивностей этих пиков. Хотя для всех трех параметров выявляются разные температуры особенностей на температурных зависимостях, большой разброс точек вполне допускает коррелированные изменения этих параметров. Более того, переход размыт, что дополнительно усложняет выявление его температуры. Исследование вариации спектров КРС, измеренных при разных температурах, указывает на особенность температурной зависимости при $T \simeq 390 \ (\pm 10) \ K$, которая соответствует температуре фазового перехода в SBN50, наблюдаемого с помощью других экспериментальных методик [17–20].

Результаты измерений комплексной диэлектрической проницаемости пленок SBN50 методом широкополосной импульсной терагерцовой спектроскопии при комнатной температуре представлены на рис. 6. Расчеты выполнены для подложки MgO толщиной 560 мкм и пленки SBN50 толщиной от 2.41 до 2.55 мкм (именно неточность определения толщины пленки главным образом определяла ошибку в расчетах). Измеренные диэлектрические терагерцовые свойства пленок SBN50 по величинам и характеру дисперсии качественно хорошо согласуются с расчетами диэлектриче-



Рис. 4. Главные компоненты для выборки спектров, измеренных при разных температурах: а, б – спектральные представления главных компонент; в, г – температурные зависимости амплитудных множителей первых двух главных компонент: *VV*-поляризация (а, в), *VH*-поляризация (б, г).



Рис. 5. Температурные зависимости параметров лоренцианов, использованных при описании полосы при \sim 640 см⁻¹ (красные линии построены для наглядности, стрелки указывают на возможное пересечение двух линейных режимов).

ской проницаемости, полученной для монокристаллов SBN35 [20] и SBN61 [21] при анализе данных ИК-отражения. В монокристаллах наблюдались фононные моды на частотах ~45, ~72 и ~100 см⁻¹. Для пленок в спектре мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 наблюдается более размытый максимум на частоте 1.1 ТГц (37 см⁻¹) и рост ε_2 на высоких частотах до 2.5 ТГц (83 см⁻¹). Вероятнее всего, именно в окрестности этих частот целесообразно изучать влияние внеш-



Рис. 6. Действительная ε₁ и мнимая ε₂ части диэлектрической проницаемости пленки SBN при комнатной температуре в терагерцовой области спектра (диапазон ошибок обозначен тонкими линиями).

них воздействий на диэлектрические свойства в терагерцовой области, что планируется в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным рентгендифракционного анализа и СЭМ установлено, что полученные пленки SBN50 характеризуются высокими однородностью и структурным совершенством, при этом в них формируется только один тип равноценных ориентационных доменов с эпитаксиальными соотношениями [001],[010],[100]_{SBN} [[001],[310],[130]_{MgO} и [001],[010],[100]_{SBN} [[001],[310],[130]_{MgO}. Отметим, что ожидаемой в достаточно толстых пленках полной релаксации параметров элементарной ячейки пленки к объемным значениям не наблюдается — сохраняются сжимающие деформации элементарной ячейки в плоскости сопряжения с подложкой и растягивающие в перпендикулярном направлении.

При исследованиях спектров КРС пленки SBN50 в интервале 200–1200 см⁻¹ обнаружена особенность на температурной зависимости при $T \simeq 390 ~(\pm 10)$ К, что может соответствовать размытому фазовому переходу. В случае SBNx наиболее интенсивные линии спектра связаны с колебаниями системы Nb–O, а менее интенсивные линии с частотами преимущественно до 200 см⁻¹ соответствуют движению катионов Ba²⁺ и Sr²⁺. Присутствие в пятиугольных каналах атомов с разными массами может приводить к расщеплению колебаний, которые, согласно [20, 21], регистрируются ниже 150 см⁻¹. Вероятнее всего, анализ именно этого частотного диапазона позволит в дальнейшем более детально изучить область фазового перехода в тонких пленках ниобатов бария-стронция.

Изменения диэлектрических свойств в терагерцовой области частот и усиление размытия фазового перехода в пленке SBN50 по данным спектроскопии КРС, в том числе с применением при обработке спектров нецентрированного метода главных компонент, обусловлены выявленной деформацией элементарной ячейки.

Полученные результаты целесообразно учитывать при разработке функциональных элементов на основе гетероструктур SBN50/MgO (001).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Н.А. Николаева за помощь в проведении терагерцовых и СЭМ-исследований.

Работа выполнена в рамках реализации гос. задания ЮНЦ РАН на 2022 г. и гранта Президента РФ № МК-678.2020.2.

Измерения терагерцовых диэлектрических свойств и спектров КРС выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках проекта гос. задания № 121032400052-6 с использованием оборудования ЦКП "Оптика и спектроскопия" ИАиЭ СО РАН.

Подготовка образцов и СЭМ-исследования выполнены при поддержке гранта Минобрнауки FSUS-2020-0029 на оборудовании ЦКП "ВТАН НГУ" и ЦКП "Наноструктуры" ИФП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрики. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
- Martin L.W., Rappe A.M. Thin-Film Ferroelectric Materials and Their Applications // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 2. P. 16087.
- 3. *Kaimieva O.S., Buyanova E.S., Petrov S.A., Tarakin N.V.* Bismuth- and Iron-Substituted Lanthanum Manganite: Synthesis and Structure // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 423.
- 4. *Mittleman D.M.* Perspective: Terahertz Science and Technology // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. P. 230901.
- Tonouchi M. Cutting-Edge Terahertz Technology // Nat. Photonics. 2007. V. 1. P. 97–105.
- Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- 7. *Kanno I.* Piezoelectric MEMS: Ferroelectric Thin Films for MEMS Applications // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 4. P. 040101-1–040101-9.
- Cuniot-Ponsard M., Desvignes J.M., Bellemain A., Bridou F. Simultaneous Characterization of the Electro-Optic, Converse-Piezoelectric, and Electroabsorptive Effects in Epitaxial (Sr,Ba)Nb₂O₆ Thin Films // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 014107.
- Gupta S., Sharma S., Ahmad T., Kaushik A.S., Jha P.K., Gupta V., Tomar M. Demonstration of Efficient SBN Thin Film Based Miniaturized Mach Zehnder EO Modulator // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 262. P. 124300.
- Pavlenko A.V., Zakharchenko I.N., Kudryavtsev Yu.A., Kiseleva L.I., Alikhadzhiev S.Kh. Structural Characteristics of Thin Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ Films in the Temperature Range 20–500°C // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 11. P. 1188–1192. https://doi.org/10.1134/S0020168520100118
- Стрюков Д.В., Павленко А.В. Деформация элементарной ячейки при прерывистом напылении пленок ниобата бария-стронция // ПЖТФ. 2019. Т. 45. № 23. С. 23–25. https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.23.48714.17988
- 12. Willmott P.R., Herger R., Patterson B.D., Windiks R. Experimental and Theoretical Study of the Strong Dependence of the Microstructural Properties of Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ Thin Films as a Function of Their Composition // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 14. P. 144114-1–144114-8. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.144114

- 13. Pavlenko A.V., Zinchenko S.P., Stryukov D.V., Fedorenko A.G., Nazarenko A.V. Effect of Substrate Bias on the Crystal Structure and Morphology of Barium Strontium Niobate Films Grown by RF Cathode Sputtering // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 4. P. 377–382. https://doi.org/10.1134/S0020168521040117
- Анцыгин В.Д., Мамрашев А.А. Диэлектрические и оптические свойства пленок ниобата-бария-стронция в области 0.2–1.3 ТГц // Автометрия. 2017. Т. 53. № 6. С. 92–96.
- Grischkowsky D., Keiding S. THz Time-Domain Spectroscopy of High Tc Substrates // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. № 10. P. 1055–1057. https://doi.org/10.1063/1.104280
- Amzallag E., Chang T.S., Pantell R.H., Feigelson R.S. Raman Scattering by Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ // J. Appl. Phys. 1971.V. 42. № 8. P. 3254–3256.
- Pugachev A.M., Zaytseva I.V., Malinovsky V.K., Surovtsev N.V., Ivleva L.I., Lykov P.A. Studying the Nonlinear Optical Response from Local Polar Inhomogeneities in Strontium Barium Niobate Crystals of Different Chemical Composition // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. № 3. P. 261–265. https://doi.org/10.3103/S1062873818030206
- Zaytseva I.V., Pugachev A.M., Surovtsev N.V., Ivleva L.I., Lykov P.A. Optical Investigations of Fluctuation of Order Parameter in THz Range in Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ Crystals with Different Chemical Compositions // Ferroelectrics. 2020. V. 560. № 1. P. 102–109. https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1722890
- Pugachev A.M., Zaytseva I.V., Malinovsky V.K., Surovtsev N.V., Ivleva L.I., Lykov P.A. Dependence of Acoustic Anomalies on Chemical Composition in Strontium Barium Niobate Crystals (from Conventional Ferroelectric to Relaxor) Probed by Brillouin Light Scattering // Ferroelectrics. 2019. V. 542. № 1. P. 21–27. https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574657
- Buixaderas E., Gregora I., Hlinka J., Dec J., Lukasiewicz T. Raman and IR Phonons in Ferroelectric Sr_{0.35}Ba_{0.69}Nb₂O_{6.04} Single Crystals // Phase Transitions. 2013. V. 86. № 2–3. P. 217–229. https://doi.org/10.1080/01411594.2012.715296
- Buixaderas E., Savinov M., Kempa M., Veljko S., Kamba S., Petzelt J., Pankrath R., Kapphan S. Infrared and Dielectric Spectroscopy of the Relaxor Ferroelectric Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. № 4. P. 653–666. https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/4/008

УДК 546.185+546.831.4+544.623

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФОСФАТОВ $Na_{1 + 2x}Zn_{x}Zr_{2 - x}(PO_{4})_{3}$

© 2022 г. В. Ю. Бедин¹, О. В. Казачинер¹, Е. А. Асабина^{1, *}, В. И. Петьков¹, И. А. Стенина², А. М. Ковальский³, А. Б. Ярославцев²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия ²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: elena.asabina@inbox.ru Поступила в редакцию 27.08.2021 г. После доработки 29.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

Фосфаты состава Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO₄)₃ синтезированы золь—гель-методом с последующей термообработкой. В изученной системе получен ограниченный твердый раствор ($0 \le x \le 0.4$) структурного типа NASICON. Уточнение кристаллической структуры Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ методом Ритвельда показало, что основу составляет смешанный каркас из соединенных вершинами (Zr/Zn)O₆-октаэдров и PO₄-тетраэдров. Ионы Na⁺ частично занимают полости двух типов. Методом импедансной спектроскопии исследована натрий-ионная проводимость фосфатов Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO₄)₃. Показано, что она увеличивается с ростом концентрации носителей заряда и для Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ достигает 2.7 × 10⁻⁴ См/см при 723 К. Показано, что с ростом степени замещения циркония меняется механизм дефектообразования в исследуемых материалах от собственной разупорядоченности при *x* = 0 до примесной при *x* > 0.2. Проведены оценки энтальпии собственной разупорядоченности ионов натрия (72 кДж/моль) и энергии активации его миграции (61 кДж/моль).

Ключевые слова: сложные фосфаты, структура NASICON, гетеровалентное замещение, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X22010043

введение

Сложные фосфаты структурного типа NASICON (Na Super Ionic CONductor) [1-6] — аналоги минерала коснарита KZr₂(PO₄)₃ [7] — зарекомендовали себя как вещества, имеющие высокую химическую и термическую устойчивость и обладающие важными для практических применений свойствами: ионпроводящими, теплофизическими, каталитическими и др. Целенаправленно менять свойства фосфатов $A_x B_2(PO_4)_3$ позволяет высокая вариативность состава, благодаря которой можно использовать в позиции А широкий набор одно- и двухзарядных, а в позиции В целый ряд трех- и четырехвалентных катионов [8, 9].

Прежде всего, фосфаты семейства NASICON представляют интерес как твердые электролиты [10, 11]. Во многом это определяется интересом к получению полностью твердотельных литий- и натрий-ионных аккумуляторов [12–18]. Их высокую ионную проводимость обуславливают нали-

чие в кристаллической структуре протяженных каналов проводимости и тот факт, что число структурно и энергетически эквивалентных кристаллографических позиций обычно превышает количество подвижных катионов. Поэтому представляет интерес изучение зависимости электропроводности насиконоподобных фосфатов различного состава от степени заселенности их структурных полостей. Повышения проводимости, в частности, удается достичь за счет гетеровалентного замещения фосфора на кремний [19, 20] или четырехвалентного катиона в позиции В на трех- или пятивалентный [21-30]. Существенно меньше изучены материалы, в которых заряд катиона В и допанта различается более чем на единицу. В настоящей работе в качестве элемента, замещающего Zr^{4+} в составе NaZr₂(PO₄)₃, выбран Zn²⁺, имеющий близкий к цирконию радиус. Целью настоящего исследования являются синтез, комплексная характеристика состава и строения, а также изучение электропроводности фосфатов $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения фосфатов $Na_{1 + 2x}Zn_xZr_{2 - x}(PO_4)_3$ использовали золь—гель-метод. Исходными реагентами служили реактивы квалификации "х. ч.": Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, ZrOCl₂, NaNO₃ и NH₄H₂PO₄. При синтезе стехиометрические количества водных растворов солей металлов сливали при перемешивании, затем медленно добавляли раствор дигидрофосфата аммония. Полученные смеси высушивали при 363 К и подвергали ступенчатой термообработке при температурах 873 и 923 К до завершения синтеза. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием на каждой стадии.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD–6000 в Cu K_{α} -фильтрованном излучении ($\lambda = 1.54178$ Å), в диапазоне углов 2 θ 10°–60° с шагом сканирования 0.02°. Съемки для расчета параметров элементарных ячеек проводили со скоростью 0.5°/мин.

Рентгенограмму Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ (x = 0.4) для структурных исследований снимали в интервале углов 20 10°–100° с шагом сканирования 0.02° и экспозицией 12 с в точке. Обработку рентгенограммы и уточнение структуры фосфата проводили методом Ритвельда [31] с использованием программы Rietan-97 [32]. Исходное положение катионных позиций для уточнения задавали исходя из известных литературных данных по аналогу NaZr₂(PO₄)₃ (пр. гр. $R\overline{3}c$) [33]. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений *R*-факторов.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре FTIR-8400S в диапазоне волновых чисел 400– 1500 см⁻¹. Образцы для съемки были приготовлены прессованием с KBr.

Для подтверждения химического состава и однородности образцов их исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7600F с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium). Образцы были предварительно запрессованы в шашки из полимерного материала с последующей полировкой поверхности. Для расчета составов использовали алгоритм PAP-коррекции. Точность определения элементного состава образцов составляла 0.5–2.5 мол. %.

Электропроводность фосфатов измеряли методом импедансной спектроскопии с использованием платиновых электродов с помощью моста переменного тока ИПУ-62 в диапазоне частот 10 Гц–2 МГц в интервале температур 323–1033 К. Скорость нагрева составляла 2 К/мин. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружности объемной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав фосфатов Na_{1 + 2x}Zn_xZr_{2 - x}(PO₄)₃. Рентгенограммы всех образцов Na_{1 + 2x}Zn_xZr_{2 - x}(PO₄)₃ с $0 \le x \le 0.4$ (рис. 1а) подобны по положению и интенсивности рефлексов и типичны для фосфатов семейства NASICON. Фазовый состав фосфатов зависел от температуры отжига, при этом наиболее высокая кристалличность наблюдалась у образцов, отожженных при 923 К. Образцы были термически стабильны до температур от 1173 К (x = 0.4) до 1373 К (x = 0). Образцы с $0.5 \le x \le 2.0$, по данным рентгенофазового анализа, помимо основной фазы, содержали примеси фосфатов натрия и цинка.

Концентрационные зависимости параметров гексагональных ячеек образцов приведены на рис. 16. Для фосфатов этого ряда с ростом *х* увеличивается заселенность полостей структуры, расположенных между колонками каркасобразующих полиэдров. В результате наблюдается рост параметра *а* ячейки. При этом из-за поворота полиэдров каркаса одновременно уменьшается параметр *c* [34].

ИК-спектры однофазных образцов типичны для фосфатов структурного типа NASICON (рис. 1в) [35] и не содержат полос поглощения примесных аморфных фаз конденсированных фосфатов (в частности, пирофосфатов). В ИКспектрах исследуемых фосфатов наблюдаются колебания PO_4 -группировок в области валентных асимметричных (1250–1000 см⁻¹), симметричных (1000–900 см⁻¹) и деформационных асимметричных колебаний (650–400 см⁻¹). Деформационные симметричные колебания обычно проявляются ниже 400 см⁻¹. В ИК-спектрах изученных образцов наблюдалось частичное наложение близко расположенных полос колебаний, что типично для фосфатов такого строения.

Однородность полученных образцов подтверждена данными электронной микроскопии (рис. 1г). Химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа соответствовал заданному в ходе синтеза. Так, например, для образца состава Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}P₃O₁₂ содержание натрия, цинка, циркония и фосфора составило соответственно 1.80(2), 0.40(3), 1.61(4) и 2.97(2) на формульную единицу.

Кристаллическая структура фосфата $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ (x = 0.4). Для выявления особенностей распределения катионов в решетке исследованных тройных фосфатов проведено уточнение кристаллической структуры $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ методом Ритвельда (рис. 2а). Данный материал



Рис. 1. Рентгенограммы (а), параметры ячеек (б) и фрагменты ИК-спектров в области 1500–400 см⁻¹ (в) фосфатов Na_{1 + 2x}Zn_xZr_{2 - x}(PO₄)₃; СЭМ-изображение поверхности образца Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}P₃O₁₂ (г).



Рис. 2. Рентгенограммы фосфата Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ (a): *1* – экспериментальная, *2* – вычисленная, *3* – разностная, *4* – положения брэгговских рефлексов; фрагмент кристаллической структуры (б).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

Пр. гр.	<i>R</i> 3 <i>c</i> (No. 167)
Ζ	6
20, град	10.00-100.00
<i>a</i> , Å	8.7958(4)
<i>c</i> , Å	22.8577(10)
<i>V</i> , Å ³	1531.48(12)
Число отражений	992
Число уточняемых параметров	25 + 13
Факторы достоверности, %:	
$R_{wp}; R_p$	6.16; 4.20
S	3.15

Таблица 1. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $Na_{18}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$

кристаллизуется в структуре типа NASICON с пр.

гр. $R\overline{3}c$. Условия съемки, параметры кристаллической решетки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 1.

Согласно полученным результатам, основу структуры фосфата Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ составляет каркас из (Zr/Zn)O₆-октаэдров и PO₄-тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 2б). При этом катионы Zr⁴⁺ и Zn²⁺ статистически распределяются в каркасобразующих структурных позициях 12с (табл. 2). Основными структурными элементами каркаса являются фрагменты из двух октаэдров и трех тетраэдров, формирующие колонки вдоль кристаллографической оси с. Эти колонки связаны между собой посредством общих РО₄тетраэдров. Каркас структуры содержит полости двух типов: октаэдрически координированные полости внутри колонок полиэдров (позиции 6а, табл. 2) и полости, расположенные между колонками, с координационным числом 8 (позиции 18е). Первые из них полностью, а вторые частично заняты катионами Na⁺. Оба вида полостей соединены между собой в каналы, по которым способны перемещаться подвижные ионы.

Средние межатомные расстояния Na-O в восьмикоорлинированных полостях (2.63 Å) превышают значение аналогичной длины связи для ионов натрия, занимающих октаэдрически координированные полости (2.51 Å), в соответствии с увеличением табличного значения ионного радиуса Na⁺ (от 1.02 до 1.18 Å) с ростом координационного числа. В целом, полученные значения длин связей в координационных полиэдрах, формирующих структуру Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ (табл. 3), хорошо согласуются с известными аналогичными данными для фосфатов структурного типа NASICON [35].

Ионная проводимость керамик. Ионная проводимость твердого раствора $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ в изученной области температур изменяется в соответствии с законом Аррениуса (рис. 3), при этом прослеживается четкая тенденция роста электропроводности с ростом степени замещения циркония и содержания натрия (x). Это обусловлено ростом концентрации носителей заряда, в роли которых в исследуемых материалах выступают ионы натрия, локализованные в междоузлиях кристаллической решетки (частично заселенных позициях 18е). Для фосфата Na₁₈Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ ионная

Атом	Позиция	x	У	z	<i>B</i> , Å ²
Na(1)	6 <i>a</i>	0.0	0.0	0.0	3.2(2)
Na(2)*	18 <i>e</i>	-0.4035(19)	0.0	0.25	3.4(3)
Zr/Zn**	12 <i>c</i>	0.0	0.0	0.1463(2)	0.26(7)
P (1)	18 <i>e</i>	0.2954(8)	0.0	0.25	1.85(14)
O(1)	36 <i>f</i>	0.1807(7)	-0.0280(8)	0.1948(3)	2.53(19)
O(2)	36 <i>f</i>	0.1934(5)	0.1713(7)	0.0843(3)	1.25(17)

Таблица 2. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$

* Заселенность позиции: $g(Na^+) = 0.267$. ** Заселенности: $g(Zr^{4+}) = 0.80$, $g(Zn^{2+}) = 0.20$.
| Межатомные расстояния | d, Å |
|-----------------------|-----------|
| Na(1)–O(2) (×6) | 2.513(8) |
| Na(2)–O(2) (×2) | 2.181(18) |
| Na(2)–O(2) (×2) | 2.488(9) |
| Na(2)–O(1) (×2) | 2.725(7) |
| Na(2)–O(1) (×2) | 3.126(17) |
| Zr/Zn-O(1) (×3) | 2.052(5) |
| Zr/Zn–O(2) (×3) | 2.146(6) |
| P(1)–O(2) (×2) | 1.515(7) |
| P(1)–O(1) (×2) | 1.541(7) |

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$

Таблица 4. Энергии активации проводимости фосфатов $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4
E_a , кДж/моль	97(2)	83(1)	65(1)	65(1)	61(1)

проводимость достигает 2.7×10^{-4} См/см при 723 К. Стоит отметить и уменьшение энергии активации проводимости с ростом х. Существенное понижение для образцов с x = 0.1 и 0.2 практически сходит на нет при дальнейшем замещении ионов циркония на цинк (табл. 4). Этот эффект не может быть связан с увеличением размера каналов проводимости в исследуемых материалах в связи с различием ионных радиусов цинка и циркония, поскольку оно составляет всего 0.02 Å. Об этом же свидетельствует и немонотонность изменения энергии активации с ростом х. Этот эффект однозначно обусловлен изменением механизма дефектообразования в исследуемых образцах. Для недопированного образца с x = 0концентрация дефектов определяется собственной термически активированной разупорядоченностью. В то же время при x > 0.2 концентрация дефектов определяется степенью замещения



Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости образцов $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

циркония, которая задает концентрацию ионов натрия в позициях 18*e*. Полученные данные позволяют оценить энтальпию собственной разупорядоченности и энергию активации миграции ионов натрия по структуре, которые составляют 72 и 61 кДж/моль соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфаты ряда Na_{1 + 2x}Zn_xZr_{2 - x}(PO₄)₃ синтезированы золь—гель-методом и охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Полученные образцы кристаллизовались в структурном типе NASICON с пр. гр. $R\overline{3}c$ в пределах $0 \le x \le 0.4$.

Проведено уточнение кристаллической структуры $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ (x = 0.4) методом Ритвельда. Показано, что каркас структуры образован (Zr/Zn) O_6 -октаэдрами и PO₄-тетраэдрами, а ионы Na^+ занимают два типа структурных полостей с координационными числами 6 и 8.

Изучена ионная проводимость твердых растворов $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, которая повышается с ростом концентрации носителей заряда.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12063), а измерения проводимости при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

S., *Ma Q.*, Tietz F., 0. 1. Nagash Guillon $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ Prepared by a Solution-Assisted Solid State Reaction // Solid State Ion. 2017. V. 302. P. 83-91.

https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.004

- 2. Park H., Jung K., Nezafati M., Kim C.S., Kang B. Sodium Ion Diffusion in Nasicon (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 41. P. 27814-27824. https://doi.org/10.1021/acsami.6b09992
- 3. Goodenough J.B., Hong H.Y.-P., Kafalas J.A. Fast Na⁺-Ion Transport in Skeleton Structures // Mater. Res Bull. 1976. V. 11. P. 203-220. https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5
- 4. Петьков В.И., Шипилов А.С., Боровикова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез и ионная проводимость NaZr₂(AsO₄)_{*x*}(PO₄)_{3 - *x*} // Электро-химия. 2019. Т. 55. № 10. С. 1276–1280.
- 5. Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф. Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов со структурой NaZr₂(PO₄)₃ // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 4. С. 622-626.
- 6. Петьков В.И., Асабина Е.А. Теплофизические свойства NZP-керамики (обзор) // Стекло и керамика. 2004. Т. 61. № 7. С. 23–29.
- 7. Pilonen P.C., Friis H., Rowe R., Poirier G. Crystal Structure Determination of Kosnarite, $KZr_2(PO_4)_3$, from the Mario Pinto Mine, Jenipapo District, Itinga, Brazil // Can. Mineral. 2020. V. 58. P. 1-16. https://doi.org/10.3749/canmin.2000044
- 8. Schlem R., Till P., Weiss M., Krauskopf T., Culver S.P., Zeier W.G. Ionic Conductivity of the NASICON-Related Thiophosphate $Na_{1+x}Ti_{2-x}Ga_x(PS_4)_3$ // Chem. – Eur. J. 2019. V. 25. P. 4143-4148. https://doi.org/10.1002/chem.201805569
- 9. Das A., Krishna P.S.R., Goswami M., Krishnan M. Structural Analysis of Al and Si Substituted Lithium Germanium Phosphate Glass-Ceramics Using Neutron and X-Ray Diffraction // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 74-80. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.038

- 10. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255-1276.
- 11. Tiliakos A., Iordache M., Marinoiu A. Ionic Conductivity and Dielectric Relaxation of NASICON Superionic Conductors at the Near-Cryogenic Regime // Appl. Sci. 2021. V. 11. 8432. https://doi.org/10.3390/app11188432
- 12. Noguchi Y., Kobayashi E., Plashnitsa L.S., Okada S., Yamaki J.I. Fabrication and Performances of All Solid-State Symmetric Sodium Battery Based on NASICON-Related Compounds // Electrochim. Acta. 2013. V. 101. P. 59-65.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.038

13. Lalère F., Leriche J.B., Courty M., Boulineau S., Viallet V., Masquelier C., Seznec V. An All-Solid State NASICON Sodium Battery Operating at 200°C // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 975-980. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.051

- 14. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries and Hydrogen Energy // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1185–1194. https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204
- 15. Новикова С.А., Ларкович Р.В., Чеканников А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Проводимость и электрохимические характеристики материалов на основе $Na_3V_2(PO_4)_3$ со структурой NA-SICON // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. C. 839-849.
- 16. Zhao C., Liu L., Qi X., Lu Y., Wu F., Zhao J., Yu Y., Hu Y.S., Chen L. Solid-State Sodium Batteries // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. 1703012. https://doi.org/10.1002/aenm.201703012
- 17. Ruan Y., Guo F., Liu J., Song S., Jiang N., Cheng B. Optimization of Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ Ceramic Electrolyte and Interface for High Performance Solid-State Sodium Battery // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 1770-1776. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.062
- 18. Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. Development of Solid-State Electrolytes for Sodium-Ion Battery-A Short Review // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. P. 91–100. https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.007
- 19. Guin M., Tietz F., Guillon O. New Promising NASICON Material as Solid Electrolyte for Sodium-Ion Batteries: Correlation between Composition, Crystal Structure and Ionic Conductivity of $Na_{3+x}Sc_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ // Solid State Ionics. 2016. V. 293. P. 18–26. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.005
- 20. Nagash S., Tietz F., Yazhenskikh E., Müller M., Guillon O. Impact of Sodium Excess on Electrical Conductivity of $Na_3Zr_2Si_2PO_{12} + xNa_2O$ Ceramics // Solid State Ionics. 2019. V. 336. P. 57-66. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.017
- 21. Arbi K., Jimenez R., Šalkus T., Orliukas A.F., Sanz J. On the Influence of the Cation Vacancy on Lithium Conductivity of $\text{Li}_{1+x} R_x \text{Ti}_{2-x} (\text{PO}_4)_3$ Nasicon Type Materials // Solid State Ionics. 2015. V. 271. P. 28–33. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.016
- 22. Losilla E.R., Bruque S., Aranda M.A.G., Moreno-Real L., Morin E., Quarton M. NASICON to Scandium Wolframate Transition in $\text{Li}_{1 + x}M_x\text{Hf}_{2 - x}(\text{PO}_4)_3$ (M = Cr, Fe): Structure and Ionic Conductivity // Solid State Ionics. 1998. V. 112. № 1-2. P. 53-62. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00207-0
- 23. Moon S.-H., Kim Y.H., Cho D.-Ch., Shin E.-Ch., Lee D., Im W.B., Lee J.-S. Sodium Ion Transport in Polymorphic Scandium NASICON Analog Na₃Sc₂(PO₄)₃ with New Dielectric Spectroscopy Approach for Current-Constriction Effects // Solid State Ionics. 2016. V. 289. P. 55-71.

https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.017

24. Zheng Q., Yi H., Li X., Zhang H. Progress and Prospect for NASICON-Type $Na_3V_2(PO_4)_3$ for Electrochemical Energy Storage // J. Energy Chem. 2018. V. 27. № 6. P. 1597-1617. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.001

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ 2022 том 58 **№** 1

25. Qiu Sh., Wu X., Wang M., Lucero M., Wang Y., Wang J., Yang Zh., Xu W., Wang Q., Gu M., Wen J., Huang Y., Xu Zh. J., Feng Zh. NASICON-Type Na₃Fe₂(PO₄)₃ as a Low-Cost and High-Rate Anode Material for Aqueous Sodium-Ion Batteries // Nano Energy. 2019. V. 64. 103941.

https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103941

- 26. Pershina S.V., Pankratov A.A., Vovkotrub E.G., Antonov B.D. Promising High-Conductivity Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ Solid Electrolytes: the Effect of Crystallization Temperature on the Microstructure and Transport Properties // Ionics. 2019. V. 25. № 10. P. 4713–4725. https://doi.org/10.1007/s11581-019-03021-5
- Yen P.-Y., Lee M.-L., Gregory D.H., Liu W.-R. Optimization of Sintering Process on Li_{1 + x}Al_xTi_{2 x}(PO₄)₃ Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 20529–20536. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.162
- Dias J.A., Santagneli S.H., Messaddeq Y. Methods for Lithium Ion NASICON Preparation: From Solid-State Synthesis to Highly Conductive Glass-Ceramics // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 49. P. 26518–26539. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07385
- Pershina S.V., Il'ina E.A., Druzhinin K.V., Farlenkov A.S. Effect of Li₂O–Al₂O₃–GeO₂–P₂O₅ Glass Crystallization on Stability Versus Molten Lithium // J. Non-

Cryst. Solids. 2020. V. 527. 119708. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119708

- 30. *Курзина Е.А., Стенина И.А., Dalvi А., Ярославцев А.Б.* Синтез и ионная проводимость твердых электролитов на основе фосфата лития-титана // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1094–1101.
- 31. *Rietveld H.M.* Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 151–152.
- Kim Y.I., Izumi F. Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN // J. Ceram. Soc. Jpn. 1994. V. 102. P. 401–404.
- Hagman L.O., Kierkegaard P. Acta Chem. Scand. 1968.
 V. 22. № 6. P. 1822–1832.
- 34. Stenina I.A., Zhizhin M.G., Lazoryak B.I., Yaroslavtsev A.B. Phase Transitions, Structure and Ion Conductivity of Zirconium Hydrogen Phosphates, H_{1+/-x}Zr_{2 - x}M_x(PO₄)₃: ·H₂O (M = Nb, Y) // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 7. P. 1608–1612. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.01.011
- Asabina E., Pet'kov V., Maiorov P., Lavrenov D., Shchelokov I., Kovalsky A. Synthesis, Structure and Thermal Expansion of the Phosphates M_{0.5 + x}M'_xZr_{2 x}(PO₄)₃ (M, M' Metals in Oxidation State +2) // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 4. P. 523–534. https://doi.org/10.1515/pac-2016-1005

УДК 666.03621.793.79

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСТЕОИНТЕГРАЦИЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТОВ С БИОАКТИВНЫМИ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2022 г. А. С. Скрябин^{1,} *, П. А. Цыганков², В. Р. Веснин¹, Б. А. Паршин¹, В. В. Зайцев¹, Ю. С. Лукина¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, к. 1, Москва, 105005 Россия ²Universidad Industrial de Santander, Carrera 27 # Calle 9, Bucaramanga, 68000 Colombia *e-mail: terra107@yandex.ru Поступила в редакцию 16.07.2021 г. После доработки 28.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

Летонационное напыление рассматривается как перспективное лля нанесения биокерамических кальций-фосфатных покрытий на различные импланты благодаря возможности реализации таких режимов, в которых нежелательные термические эффекты минимальны. В работе данным методом на поверхность титановых подложек (цилиндры и хирургические винты) нанесены покрытия (толщиной до ≈100 мкм) на основе частиц нестехиометрического гидроксиапатита (ГАП) с атомарным отношением Ca/P ≈ 1.45–1.50. На основании комплексного изучения покрытий методами рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии, электронной и оптической микроскопии, а также энергодисперсионного анализа показано, что в реализованных условиях исходный ГАП в процессе напыления претерпевал ряд изменений, что приводило к образованию трикальцийфосфатов (ТКФ) (α-ТКФ и β-ТКФ) наряду с ГАП и аморфными фосфатами. В результате стехиометрическое отношение Ca/P смещалось в сторону бо́льших значений (до Ca/P \approx 1.65–1.67). *In vivo* оценки эффективности остеоинтеграции проведены путем сравнения биологических реакций с контрольными образцами (хирургическими винтами без покрытия) и с обработанными винтами на лабораторных животных (крысах линии Вистар). Гистологические и томографические исследования прижизненного и аутопсийного материала показали, что полученные покрытия стимулировали хондрогенный остеогенез в области контакта импланта с костью. Установлено, что указанные эффекты проявляются при временах не менее 60 ± 5 сут от имплантации.

Ключевые слова: кальций-фосфатные биоактивные покрытия, гидроксиапатит, кристалличность, фазовый состав, детонационное напыление

DOI: 10.31857/S0002337X22010110

ВВЕДЕНИЕ

Тенденции современного медицинского материаловедения связаны, во-первых, с разработкой и исследованием свойств новых керамических материалов на основе фосфатов кальция, улучшающих остеоинтеграцию протезных изделий [1, 2]. При этом особое внимание уделяется [3] различным вариантам нестехиометрических апатитов с общей формулой $Ca_{10 - x}(PO_4)_{6 - x}Y_x(OH)_{2 - x}$, где комплекс *Y* соответствует ионам моногидрофосфата [HPO₄]^{2–} или карбонатной группы [CO₃]^{2–} [4], или силикат-ионам [SiO₄]^{4–} [5]. Кроме того, изучаются соединения, в которых металлы (например, Fe) [6] замещают ионы кальция. Во-вторых, они обусловлены разработкой методов нанесения покрытий таких материалов на различные импланты (как металлические, так и неметаллические). При этом газотермические методы [7] рассматриваются как наиболее перспективные для напыления высокоадгезионных покрытий биоактивных керамик на поверхности материалов.

Детонационное напыление [8], в отличие от других газотермических методов (и, прежде всего, плазменного напыления [9–11]), реализуется в условиях достаточно сложной и нестационарной пространственно-временной динамики давления (наличие химического пика, отраженных ударных волн и волны разряжения) на подложке. Характерные значения давления на подложке в среднем составляют $p \approx 5-15$ атм. При этом тем-

пература T_p напыляемых частиц в среднем равна ≈0.8–0.9 от их температуры плавления T_m [12]. Для плазменного напыления давление в потоке составляет $p \approx 1$ атм, а температура частиц зачастую превышает Т_т [13]. Кроме того, детонационное напыление характеризуется возможностью гибкого управления параметрами процесса в достаточно широких пределах, что способствует нанесению покрытий в различных режимах (как в "щадящих" условиях слабых, так и "интенсивных" сильных ударных волн). Известные литературные данные о свойствах кальций-фосфатных покрытий, полученных детонационным напылением, относительно малочисленны [14-19]. Информация об их фазово-химических свойствах и составе различается, что неудивительно, т.к. отсутствует массив обобщенных данных о комплексном влиянии свойств напыляемых частиц фосфатов, параметров процесса и т.д. А кроме того, в опубликованных исследованиях достаточно мало данных о биосовместимости полученных покрытий и in vitro или in vivo оценок эффективности остеоинтеграции имплантов с такими покрытиями, что затрудняет прогноз перспективности данного направления.

Поэтому в данной работе изучено детонационное напыление дисперсных фракций нестехиометрического гидроксиапатита (ГАП) на титановые подложки, которые рассматриваются как системы для моделирования различных элементов крепления (хирургические винты, пластины и т.д.).

Целью представленного исследования являлось изучение физико-химических свойств покрытий и установление особенностей биологического ответа, который вызывают импланты с такими покрытиями в организме реципиента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использован коммерческий кальцийдефицитный нестехиометрический ГАП (99.0%) с дисперсностью частиц $d_p \le \le 50$ мкм производства ООО "Битека" (г. Одинцово, Россия), в структуре которого присутствовал ион моногидрофосфата [HPO₄]²⁻.

Напыление проводили на два вида изделий. Для *in vivo* оценок остеоинтеграции использованы стандартные (ООО "Конмет", г. Москва) хирургические винты (пины) из титана Grade 4 длиной 11 мм с резьбой Сп1.2 × 0.7 длиной 7 мм. Поверхность резьбы подвергалась пескоструйной обработке изготовителем. Ввиду того, что размер штифтов мал и затруднительно провести качественное исследование фазово-химического состава нанесенного покрытия, проводилось напыление (при тех же режимных параметрах, что и на пины) на поверхность цилиндрических образцов (диаметр 10, высота 2.3 мм) из сплава BT-6, по-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

верхность которого предварительно также подвергалась пескоструйной обработке.

Фосфатные покрытия получали методом детонационного напыления на установке CCDS2000 (ИГиЛ РАН, г. Новосибирск) [20] с использованием ацетилена в качестве топлива (стехиометрическое объемное отношение ацетилен : кислород ≈ 2.075).

Рентгенофазовый анализ покрытия выполнен на дифрактометре ДРОН-3М (излучение Cu K_{α}) в диапазоне 20 от 20° до 65° с шагом 0.02°. Интерпретация рентгеновских спектров выполнена с использованием базы данных ICDD PDF-2. Средний размер области когерентного рассеяния (**OKP**) исходных частиц и в покрытии рассчитан по формуле Шеррера. На практике этим параметром пользуются для количественной характеризации размеров кристаллитов кальций-фосфатов [21, 22].

Кристалличность *CI* оценивалась по рентгеновскому спектру по методике [11]

$$CI = \frac{A_c}{A_{\Sigma}},$$

где A_c — площадь на рентгеновском спектре под обнаруженными кристаллическими фазами и A_{Σ} — полная площадь под рентгеновским спектром. Обнаруженные кристаллические рефлексы были аппроксимированы функциями Гаусса (от 25 до 30 аппроксимаций). Вычисления проведены численно в программной среде Python® с использованием стандартных библиотек scipy, lmfit и numpy.

Рамановская спектроскопия (в диапазоне сдвигов $\approx 300-2000$ см⁻¹) проводилась на приборе Ntegra Spectra. Источником возбуждающего излучения являлся твердотельный лазер LM473 с длиной волны 473 нм и пятном фокусировки 300 нм. Интерпретация рамановских спектров проведена с использованием данных [23–27]. Морфология покрытия изучена с помощью с помощью оптической (микроскоп Carl Zeiss Axio-Imager Z2m с конфокальной приставкой LSM700) и электронной (электронный микроскоп Thermo Fisher Scientific Quattro S) микроскопии. Атомарное отношение Ca : Р определено с помощью системы энергодисперсионного анализа EDAX Octane Elect plus.

Хирургическая фиксация пинов проводилась в губчатом слое мыщелков и компактном (кортикальном) слое диафиза бедренной кости крысы линии Вистар на относительно небольшой выборке животных (8 животных). В бедренной кости лабораторного животного фиксировались 4 импланта по схеме: в позиции "на животе" в левую бедренную кость – контроль (пины без покрытия), в правую бедренную кость – опыт (пины с покрытием). Оценка эффективности остеоинтеграции имплантов заключалась в сравнении биологического ответа организма реципиента на фиксированные импланты с покрытиями и без них. Информация об этом получена с помощью компьютерной томографии прижизненного и аутопсийного (30 ± 5 , 60 ± 5 и 90 ± 5 сут после имплантации) материала, а также его гистологического исследования. Фиксация аутопсийного материала была проведена в 10%-ном растворе забуференного формалина при +4°С в течение 24 ч. Исследование выполнено на микротомографе SkySkan 1178. Разрешение матрицы составляло 1024 × 1024 пикселя. Размер вокселя составлял 84 мкм. Визуализация и 3D-реконструкция проводилась в программном обеспечении VSG Aviso. Образцы для гистологических исследований фиксировали в нейтральном формалине, заливали в парафин, получали срезы толщиной 4 мкм, окрашивали гематоксилином и эозином. Их изучали при стандартной световой микроскопии, фазовоконтрастной и поляризационной микроскопиях в микроскопе Leica DM 4000 В LED с камерой Leica DFC 7000 T.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования морфологии показали, что покрытие достаточно равномерно распределялось по поверхности пина и имело плотную и стеклоподобную структуру (рис. 1а). При увеличении (рис. 1б) видно, что нанесенное покрытие имело относительно развитую внешнюю поверхность. Такой характер поверхности (наличие впадин, застывших структур сложной формы, множества фрагментов исходных частиц, испытавших деформацию при взаимодействии с подложкой и т.д.) объясняется сложным влиянием теплогазодинамических процессов в тормозившемся на подложке гетерофазном детонационном потоке, содержащем дисперсные фракции ГАП. При этом важно отметить, что в покрытии не обнаружено видимых посторонних включений, обусловленных, например, разрушением подложки при напылении и выходом металлических конкрементов во внешние слои покрытия, которые потенциально могли бы приводить к воспалительным реакциям с последующим остеолизом контактирующей с имплантом костной ткани.

На рис. 2 представлены данные рентгенофазового анализа исходного ГАП и полученных покрытий. В исходном порошке были обнаружены фазы кристаллического ГАП гексагональной сингонии (PDF № 9-432), а также аморфных фосфатов кальция (**АФК**), о чем свидетельствует наличие аморфного гало в диапазоне 20 от 25° до 35°. В спектре напыленного покрытия, наряду с исходным ГАП и АКФ, зарегистрированы трикальций фосфаты (**ТКФ**): α -ТКФ моноклинной сингонии (PDF № 9-348) и β-ТКФ ромбоэдрической сингонии (PDF № 9-169). Зарегистрирован-

Таблица 1. Рентгенографические характеристики	ис-
ходного сырья и покрытия на подложке	

·· •	1 , ,	
d_{hkl} ,Å	hkl	Фаза
И	Ісходный порошок	
3.44	002	ГАП
2.82	211	ГАП
2.72	300	ГАП
2.64	202	ГАП
2.27	310	ГАП
1.94	222	ГАП
1.84	213	ГАП
1.72	004	ГАП
П	окрытие на титане	
4.15	150	α-ΤΚΦ
3.90	202	α-ΤΚΦ
3.67	132	α-ΤΚΦ
3.44	1.0.10	β-ΤΚΦ
2.90	170	α-ΤΚΦ
2.80	211	ГАП
2.71	300	ГАП
2.62	220	β-ΤΚΦ
2.26	310	ГАП
2.16	311	α-ΤΚΦ
1.94	222	α-ΤΚΦ
1.84	320	ГАП
1.82	213	α-ΤΚΦ
1.78	2.0.20	β-ΤΚΦ
1.73	004	ГАП

Примечание. β равно 16 см $^{-1}$ для исходного порошка и 41 см $^{-1}$ для покрытия.

ные межплоскостные расстояния и соответствующие им фазы представлены в табл. 1. Степень кристалличности исходных частиц, оцененная по спектру [11], составляла $CI \approx 25\%$ при среднем размере OKP D = 16.5 нм, рассчитанном по уравнению Шеррера. После напыления степень кристалличности в покрытии существенно не изменилась и составила $CI \approx 23\%$ при D = 22.2 нм.

Данные рамановской спектроскопии свидетельствовали об обнаружении основных пиков фосфатов кальция (рис. 3) как в исходных частицах, так и в покрытии. При этом данные свидетельствовали о фазово-химических превращениях, что выражалось в изменении спектра (особенно в области с характерной величиной сдвига ≈ 960 см⁻¹, соответствующей $v_1(PO_4)$). Ширина на полувысоте β увеличилась с 16 до 41 см⁻¹, что было вызвано в основном образованием различных фаз ТКФ. Существенного изменения β , соответству-



Рис. 1. Изображение поверхности титанового пина с нанесенным покрытием: оптическая (а) и электронная (б) фото-графии.



Рис. 2. Рентгеновские спектры исходного порошка (1) и нанесенного покрытия (2) с указанием зарегистрированных фаз.

ющего АФК (со сдвигом $\approx 950 \text{ см}^{-1}$), не обнаружено. В покрытии также обнаружены следы пирофосфата кальция (ПФК) с характерным сдвигом $\approx 990 \text{ см}^{-1}$ [26], который не был зарегистрирован рентгенофазовым анализом.

Также важно отметить, что в процессе напыления менялось соотношение Ca : Р с $\approx 1.45 - 1.50$ у исходных частиц до $\approx 1.65 - 1.67$ в покрытии. Это обусловлено необратимыми химическими реакциями, происходящими при нагреве частиц до $\approx 600 - 800^{\circ}$ С при формировании покрытия [25].

По нашим предположениям, в процессе детонационного напыления кальцийдефицитный ГАП превращался в α-ТКФ, который является метастабильной фазой (при достигнутых температурах подложки) с последующей трансформацией в β-ТКФ при температурах ниже 760°С. Появление в системе α-ТКФ обусловлено структурным сходством между α-ТКФ и ГАП (в кристаллической структуре высокотемпературной фазы ТКФ есть участки, похожие на таковые в структуре ГАП) [28].

Отметим, что полученные покрытия в целом характеризовались наличием биосовместимых фаз фосфатов (ГАП, α -ТКФ, β -ТКФ и АФК). При этом не зарегистрировано присутствие значительного количества СаО, типичного для напыленных плазмой покрытий [7, 9, 11] и проявляющего ряд нежелательных биологических реакций [29]. Характерные значения *CI* находились в диапазоне степеней кристалличности, достигаемых методом плазменного напыления (*CI* ≈ 17–55%) [30, 31]. Размер ОКР был несколько ниже (для плазменного напыления *D* ≈ 67.4–106.2 нм).

Увеличение соотношения Ca : Р в покрытии обусловлено потерей фосфатных ионов под влиянием теплогазодинамических процессов при



Рис. 3. Рамановские спектры исходного порошка (*1*) и нанесенного покрытия (*2*) с указанием обнаруженных сдвигов, соответствующих следующим соединениям: 1 – ГАП, 2 – α-ТКФ, 3 – β-ТКФ, 4 – АФК, 5 – ПКФ.

взаимодействии гетерофазного детонационного потока с подложкой. В связи с использованием кальцийдефицитного ГАП потеря фосфатионов компенсирует недостаток кальция, не приводя к образованию значительного количества CaO.

В результате гистологического исследования на *in vivo* моделях установлено, что фиксируемые эффекты, влияющие на остеоинтеграцию имплантов, проявлялись не ранее 60 ± 5 сут после имплантации. Вокруг непокрытых титановых пинов в некоторых образцах появлялись соединительно-тканные капсулы разной степени зрелости и неравномерной толщины, хотя в большинстве образцов соединительно-тканные капсулы не обнаружены. При этом стенки отверстий от пинов образованы костными балками обычной структуры без дистрофических изменений, вероятно, из-за того, что капсулы могли быть очень тонкими и легко удалялись при вывинчивании пинов в процессе приготовления препаратов. Принципиальных отличий между капсулами в кортикальном и губчатом слоях нет. На этих сроках имплантации в гистологическом материале, полученном на пинах с покрытиями, визуализированы незрелые капсулы с выраженной васкуляризацией и большим количеством макрофагов и гигантских многоядерных клеток, окружающих фрагменты ГАП.

При бо́льших временах (90 ± 5 сут) в препаратах, полученных из образцов с контрольными титановыми пинами, обнаружены зрелые плотные и тонкие фиброзные капсулы, состоявшие из плотно расположенных и параллельно ориентированных коллагеновых волокон и немногочисленных фибробластов между ними, со слабой лимфо-макрофагальной инфильтрацией и васкуляризацией (рис. 4а). При этом в губчатом слое образовывались более зрелые капсулы по сравнению с кортикальной (рис. 4б). При модификации пинов нанесением покрытий на основе ГАП (рис. 4в, 4г) вокруг них формировались зрелые плот-



Рис. 4. Данные гистологического исследования аутопсийного материала (90 \pm 5 сут после имплантации): контроля в кортикальной (а) и губчатой (б) кости; опыта в кортикальной кости – стандартная (в) и фазово-контрастная (г) микроскопия.



Рис. 5. Данные КТ аутопсийного материала (90 \pm 5 сут после имплантации): контроль (а) и опыт (б).

ные фиброзные капсулы с минимальной васкуляризацией и воспалительной инфильтрацией. В составе капсул обнаружены участки фиброзного хряща, что может говорить о начале хондрогенного остеогенеза в области дефекта.

Данные гистологии подтверждены результатами КТ с определением рентгеновских плотностей и типов окружающих имплант тканей. На рис. 5 представлены некоторые типичные данные КТвизуализации аутопсийного материала правой задней лапы крысы. Кругами отмечены области с различной рентгеновской плотностью окружающих тканей. Более темные области соответствовали более плотным веществам (титану и костной ткани). Показано, что в случае импланта с покрытием вокруг него формируются темные области, соответствующие более плотной ткани (хрящ и кость), чем в случае контрольных пинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью детонационного напыления получены кальций-фосфатные покрытия (толщиной до \approx 50–100 мкм) на титановых хирургических пинах, содержавшие ГАП, α -ТКФ, β -ТКФ, а также аморфную фазу и следы ПФК. Кристалличность покрытия составила *CI* \approx 23% при размере OKP 22.2 нм. Стехиометрическое соотношение Ca : P $\approx \approx 1.65-1.67$.

In vivo оценки на лабораторных животных (крысы линии Вистар) показали, что нанесение указанных покрытий приводило к стимуляции остеоинтеграции имплантов за времена не менее 60 ± 5 сут после имплантации. Гистологически показано, что механизм остеогенеза в области дефекта (на интерфейсе кость/имплант) хондрогенный.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10190). Авторы благодарят О.В. Барзинского и И.Е. Крылова, а также компанию ООО "Конмет" (г. Москва) за предоставленное оборудование и образцы материалов.

Авторы благодарят сотрудников МНИОИ им. П.А. Герцена Н.С. Сергееву и И.К. Свиридову за ценные замечания по работе, а также Б.А. Паршина за проведение рамановской спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Сафронова Т.В.* Неорганические материалы для регенеративной медицины // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 467–499.
- Dorozhkin S.V. Functionalized Calcium Orthophosphates (CaPO₄) and Their Biomedical Applications // J. Mater. Chem. B. 2019. V. 7. № 47. P. 7471–7489.
- 3. Лукина И.С., Зайцев В.В., Эрхова Л.В., Крутько Д.П., Гаврюшенко Н.С., Леменовский Д.А. Макропористые кальцийфосфатные матриксы, полученные по технологии самосхватывающихся цементов // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 81–88.
- 4. Combes Ch., Cazalbou S., Rey Ch. Apatite Biominerals // Minerals. 2016. V. 6. № 34. P. 1–25.
- Casarrubios L., Gómez-Cerezo N., Sánchez-Salcedo S., Feito M.J., Serrano M.C., Saiz-Pardo M., Ortega L., de Pablo D., Díaz-Güemes I., Fernández-Tomé B., Enciso S., Sánchez-Margallo F.M., Portolés M.T., Arcos D., Vallet-Regí M. Silicon Substituted Hydroxyapatite/VEGF Scaffolds Stimulate Bone Regeneration in Osteoporotic Sheep // Acta Biomater. 2020. V. 101. P. 544–553.
- 6. Goldberg M.A., Gafurov M.R., Murzakhanov F.F., Fomin A.S., Antonova O.S., Khairutdinova D.R., Pyataev A.V., Makshakova O.N., Konovalov A.A., Leonov A.V., Akhmedova S.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Barinov S.M., Komlev V.S. Mesoporous Iron(III)-Doped Hydroxyapatite Nanopowders Obtained via Iron Oxalate // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 811. P. 1–21. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S1742706119307123?via%3Dihub – !
- Kaur S., Bala N., Khosla Ch. Characterization of Thermal-Sprayed HAP and HAP/TiO₂ Coatings for Biomedical Applications // J. Therm. Spray Technol. 2018. V. 27. № 5. P. 1356–1370.
- Smurov I., Ulianitskiy V. Computer Controlled Detonation Spraying: a Spraying Process Upgraded to Advanced Applications // WIT Trans. Eng. Sci. 2011. V. 71. P. 265–276.
- 9. Калита В.И., Комлев Д.И., Радюк А.А., Комлев В.С., Шамрай В.Ф., Сиротинкин В.П., Федотов А.Ю. Зависимость фазового состава фосфатных плазменных покрытий от температуры подложки и гидротермической обработки // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 627–631.
- Demnati I., Parco M., Grossin D., Fagoaga I., Drouet C., Barykin G., Combes C., Braceras I., Goncalves S., Rey C. Hydroxyapatite Coating on Titanium by a Low Energy Plasma Spraying Mini-Gun // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. № 8–9. P. 2346–2353.
- Khor K.A., Cheang P. Characterization of Thermal Sprayed Hydroxyapatite Powders and Coatings // J. Therm. Spray Technol. 1994. V. 3. P. 45–50.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

- 12. Batraev I.S., Prokhorov E.S., Ul'yanitskii V.Y. Acceleration and Heating of Powder Particle by Gas Detonation Products in Channels with a Conical Passage // Combust. Explos. Shock Waves. 2014. V. 50. № 3. P. 315– 322.
- 13. Kuroda S., Kawakita J., Watanabe M., Katanoda H. Warm Spraying – a Novel Coating Process Based on High-Velocity Impact of Solid Particles // Sci. Technol. Adv. Mater. 2008. V. 9. № 3. P. 033002.
- Nosenko V., Strutynska N., Vorona I., Zatovsky I., Dzhagan V., Lemishko S., Epple M., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Slobodyanik N., Prylutskyy Yu., Klyui N. Temchenko V. Structure of Biocompatible Coatings Produced from Hydroxyapatite Nanoparticles by Detonation Spraying // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 464.
- 15. Klyui M.I., Temchenko V.P., Gryshkov O.P., Dubok V.A., Kladko V.P., Kuchuk A.V., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O., Kiselov V.S. Bio-SiC Ceramics Coated with Hydroxyapatite Using Gas-Detonation Deposition: An Alternative to Titanium-Based Medical Implants // Funct. Mater. 2013. V. 20. № 2. P. 163–171.
- Erkmen Z.E. The Effect of Heat Treatment on the Morphology of D-Gun Sprayed Hydroxyapatite Coatings // J. Biomed. Mater. Res. 1999. V. 48. № 6. P. 861–868.
- Klyui N., Sliepkin O., Tsabiy L., Temchenko V., Chorniy V., Zatovsky I. Gas Detonation Deposition Technology – New Prospectives for Production of Ca-Phosphate Biocompatible Coatings onto Medical Implants // IEEE 9th Int. Conf. "Nanomaterials: Applications & Properties" (Odessa, Ukraine, 15–20 Sept. 2019). 2019 P. 02BA04-1–02BA04-3.
- Цыганков П.А., Скрябин А.С., Телех В.Д., Локтионов Е.Ю., Челмодеев Р.И. Взаимодействия запыленных ударных волн с трехмерными каркасами углеродных нанокомпозитов в технологиях нанесения биосовместимых покрытий // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. V. 82. № 4. С. 380–385.
- Tsygankov P.A., Skryabin A.S., Krikorov A.A., Chelmodeev R.I., Vesnin V.R., Parada-Becerra F.F. Formation of a Combined Bioceramics Layer on Titanium Implants // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1386. P. 012011.
- Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I. Computer-Controlled Detonation Spraying: from Process Fun-

damentals Toward Advanced Applications // J. Therm. Spray Techol. 2011. V. 20. № 4. P. 791–801.

- Kotian R., Rao P., Madhyastha P. X-ray Diffraction Analysis of Hydroxyapatite-Coated in Different Plasma Gas Atmosphere on Ti and Ti–6Al–4V // Eur. J. Dent. 2017. V. 11. №. 4. P. 438–446.
- 22. Sa Y., Guo Y., Feng X., Wang M., Li P., Gao Y., Yang X., Jiang T. Are Different Crystallinity-Index-Calculating Methods of Hydroxyapatite Efficient and Consistent? // New J. Chem. 2017. V. 41. № 13. P. 5723–5731.
- Koutsopoulos S. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Crystals: A Review Study on the Analytical Methods // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 62. № 4. P. 600–612.
- Nosenko V.V., Yaremko A. M., Dzhagan V. M., Vorona I.P., Romanyuk Yu. A., Zatovsky I. V. Nature of Some Features in Raman Spectra of Hydroxyapatite-Containing Materials // J. Raman Spectrosc. 2016. V. 47. № 6. P. 726–730.
- Demnati I., Grossin D., Combes Ch., Rey Ch. Plasma-Sprayed Apatite Coatings: Review of Physical-Chemical Characteristics and Their Biological Consequences // J. Med. Biol. Eng. 2014. V. 34. № 1. P. 1–7.
- Gras P, Rey C., Marsan O., Sarda S., Combes C. Synthesis and Characterisation of Hydrated Calcium Pyrophosphate Phases of Biological Interest // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 34. P. 5886–5895.
- 27. Ben-Nissan B. Advances in Calcium Phosphates Biomaterials. Berlin: Springer, 2014. 547 p.
- 28. *Safronova T., Putlayev V., Shekhirev M.* Resorbable Calcium Phosphates Based Ceramics // Powder Metall. Met. Ceram. 2013. V. 52. № 5–6. P. 357–363.
- Heimann R.B. Plasma-Sprayed Hydroxylapatite Coatings as Biocompatible Intermediaries between Inorganic Implant Surfaces and Living Tissue // J. Therm. Spray. Technol. 2018. V. 27. P. 1212–1237.
- Cao N., Dong J., Wang Q., Ma Q., Xue Ch., Li M. An Experimental Bone Defect Healing with Hydroxyapatite Coating Plasma Sprayed on Carbon/Carbon Composite Implants // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 4. P. 1150–1156.
- Xue W., Tao Sh., Liu X., Zheng X., Ding Ch. In vivo Evaluation of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings Having Different Crystallinity // Biomaterials. 2004. V. 25. N
 N
 9 3. P. 415–421.

УДК 546.185

СИНТЕЗ, ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФАТОВ-МОЛИБДАТОВ И ФОСФАТОВ-ВОЛЬФРАМАТОВ Na-Zr И Ca-Zr

© 2022 г. М. Е. Караева^{1,} *, Д. О. Савиных¹, А. И. Орлова¹, С. А. Хайнаков², М. С. Болдин¹, А. А. Попов¹, А. В. Нохрин¹, С. Гарсия-Гранда², В. Н. Чувильдеев¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия ² Университет Овьедо, Овьедо, Испания *e-mail: mary-karaeva@yandex.ru Поступила в редакцию 11.04.2021 г. После доработки 27.08.2021 г. Принята к публикации 27.08.2021 г.

Осуществлен синтез соединений со структурой NZP состава Na_{1 – x}Zr₂(PO₄)_{3 – x}(XO₄)_x, Ca_{0.5 – x}Zr₂(PO₄)_{3 – x}(XO₄)_x, X = Mo, W ($0 \le x \le 0.5$). Тепловое расширение полученных соединений изучено методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 25–800°С, наблюдается тенденция к уменьшению значений при уменьшении заселенности внекаркасных позиций структуры. На основе синтезированных фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов методом ЭИПС получены керамические образцы с относительной плотностью более 97.5%. Измерены прочностные характеристики (микротвердость и трещиностойкость) и проведены испытания гидролитической устойчивости керамических образцов.

Ключевые слова: фосфаты, NZP-структура, рентгенофазовый анализ, порошки и керамика, метод электроискрового плазменного спекания, гидролитическая устойчивость, тепловое расширение **DOI:** 10.31857/S0002337X22010067

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой NaZr₂(PO₄)₃ (NZP, NASICON) характеризуются кристаллохимической формулой (M1)^{VI}(M2)₃^{VIII} [$L_2^{VI}(XO_4)_3$]^{*n*-}, где [$L_2^{VI}(XO_4)_3$]^{*n*-} – каркас структуры, (M1)^{VI},(M2)₃^{VIII} – позиции в пустотах каркаса.

Группа фосфатов со структурой NZP широка благодаря возможности изоморфных замещений в различных позициях структуры [1-3]. Каркас структуры сформирован многозарядными катионами L небольшого размера со степенью окисления 5+, 4+, 3+ или 2+ и анионами XO₄⁻. Большинство членов семейства NZP содержат фосфор как анионобразующий элемент X. Но также существуют соединения со структурой NZP, в которых фосфор замещен на анионы других элементов. Известны соединения, в которых фосфор замещен кремнием [4–8], серой [9, 10], ванадием [11], мышьяком [12], селеном [13], молибденом [14, 15].

Позиции типа М могут быть заселены полностью, частично или оставаться вакантными. В состав NZP-фосфатов могут входить катионы элементов в степенях окисления от 1+ до 4+. Заселение происходит в основном малозарядными и относительно большими катионами.

Благодаря наличию четырех кристаллографических позиций (М1, М2, L, X), в которых возможным является нахождение катионов различных размеров, открываются широкие возможности и перспективы использования материалов на основе соединений со структурой NZP. Они характеризуются высокой ионной проводимостью, коррозионной, термической [16], радиационной и химической устойчивостью, каталитической активностью [17].

Поведение фосфатов при нагревании и значения коэффициентов теплового расширения зависят от природы входящих в их состав ионов: заряда, размера и электроотрицательности. Благодаря тому, что в структуру могут быть введены различные элементы в разных сочетаниях и соотношениях, становится возможным создание материалов с заданными параметрами теплового расширения [10]. Для этих соединений при нагревании в большинстве случаев характерны расширение элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси *с* и сжатие вдоль осей *а* и *b* (анизотропия теплового расширения). При частичном или полном замещении анионной части заряд каркаса *n* изменяется, а катионы в М-позиции компенсируют этот заряд для сохранения электронейтральности. Поэтому катионы в Мпозиции и общая заселенность позиций оказывают большее влияние на изменение коэффициентов теплового расширения при замещении.

Некоторые из соединений обладают малым и ультрамалым (до $(1-2) \times 10^{-6}$ град⁻¹) регулируемым тепловым расширением, устойчивы в гидротермальных условиях при температуре до 400°С и продолжительности контакта с водой в изученных системах до двух лет [16, 18–25]. Соединения на основе фосфатов со структурой NZP представляют интерес в качестве материалов для решения радиохимических проблем иммобилизации радиоактивных отходов (**PAO**) [26].

В настоящее время молибденсодержащие фракции РАО вместе с другими нуклидами отверждают путем включения в боросиликатные стекла [27], а также в клиновидную стеклокерамику [28, 29]. При наличии более 10 мас. % молибдена в многокомпонентных РАО возможно образование фазы пауэллита — минерала молибдата кальция CaMoO₄. Как следствие может иметь место неблагоприятное влияние на химическую стойкость стекол из-за влияния на растворимость молибдатов [27].

Стабильные кристаллические минералоподобные матричные вещества являются наиболее подходящими для иммобилизации Мо и W. Включение молибдена в NZP-подобные керамики приводит к снижению скорости его выщелачивания по сравнению с таковой в стеклах, стеклокерамике и синтетических минералоподобных материалах, содержащих индивидуальные фазы легкорастворимых молибдатов [14]. Перевод кристаллических соединений в керамики увеличивает их относительную плотность, при этом фазовый состав сохраняется неизменным, в то же время полученные керамики обладают высокими прочностными характеристиками [4, 23–25, 30–32].

Среди способов получения керамических образцов особого внимания заслуживает метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Суть метода состоит в высокоскоростном нагреве порошкового материала в вакууме путем пропускания последовательных импульсов постоянного тока через образец и пресс-форму с одновременным приложением гидростатического давления. Для этого метода характерны высокие скорости усадки. Спекание образцов происходит с большой экономией времени (малое время спекания).

Керамические материалы, полученные этим методом, характеризуются высокой относительной плотностью и повышенными физико-механическими свойствами, что открывает новые возможности получения керамических материалов различного функционального назначения [2, 10, 30–32].

В настоящей работе синтезированы и исследованы свойства каркасных NZP-ортофосфатов, в которых ион фосфора в позиции каркаса частично замещен на ион молибдена или вольфрама, с различными катионами в полостях структуры.

Целью работы являлись синтез и изучение свойств данных материалов для оценки возможности их использования в качестве иммобилизационных матриц. Были изучены прочностные характеристики образцов, их термическая и гидролитическая устойчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$ и $Ca_{0.5(1-x)}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$, где X = Mo, W, x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5.

Синтез порошков проводили методом совместного осажления. В смеси растворов молиблата либо вольфрамата аммония и нитрата натрия либо кальция растворяли навеску оксихлорида циркония. К полученному раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор дигидрофосфата аммония. Реагенты смешивали в стехиометрических соотношениях. В результате образовывался гелеобразный осадок. Далее для более полного осаждения добавляли высаливатель (этиловый спирт). После кратковременного перемешивания гель сушили при 90°С в течение 1 сут. Полученный порошок термостатировали при температурах 600 и 800°C в течение 20 ч на каждой стадии с промежуточным диспергированием в агатовой ступке и контролем фазового состава методом РФА.

Из полученных порошков спекали керамику методом ЭИПС на установке Dr. Sinter model-625 (SPS SYNTEX, Япония). Порошки помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12.8 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности. Температуру измеряли с помощью пирометра Chino IR-AH, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме. Величина приложенного одноосевого давления составляла ~70 МПа.

Рентгенофазовый анализ порошков и керамик выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD 6000 с использованием Cu K_{α} -излучения ($\lambda = 1.54178$ Å, 20 10°–50°, шаг 0.02°). Тепловое расширение исследовали методом высокотемпературной рентгенографии. Высокотемпературную съемку рентгеновских спектров проводили на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с использованием высокотемпературной камеры Anton



Рис. 1. Дифрактограммы Na_{1 – x}Zr₂(PO₄)_{3 – x}(XO₄)_x с X = Mo (a), W (б), x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

2022

Paar HTK-1200N в интервале температур 25-800°С с шагом 100°С.

Плотность полученных керамик измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. Точность определения плотности составляла ± 0.001 г/см³. Микротвердость (*HV*) керамик измеряли с использованием твердомера Duramin Struers-5. Нагрузка составляла 20 Н. Коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) рассчитывали по методу Палмквиста — по длине наибольшей радиальной трещины, образующейся при индентировании керамики пирамидой Викерса.

Гидролитическую устойчивость керамических образцов определяли в статических условиях в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 [33]. Пробы контактного раствора отбирали через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сут после начала испытаний. Анализ содержания молибдена и вольфрама в них выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Thermo Scintific, Bermen, Germany) по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-В производства High Purity Standarts (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки белого цвета. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, 2), изучаемые соединения кристаллизовались в ожидаемой структуре типа $NaZr_2(PO_4)_3$, гексагональная сингония, пр. гр. $R\overline{3}c$ (аналог $NaZr_2(PO_4)_3$ [34]) для Na-содержащих образцов и пр. гр. $R\overline{3}$ (аналог Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ [35]) для Ca-содержащих. На рентгенограммах образцов с Ca при x > 0.2 для фосфатов-молибдатов и x > 0.3 для фосфатов-вольфраматов присутствовали в значительном количестве рефлексы дополнительных фаз. Поэтому эти образцы далее не изучали.

Из рентгеновских данных определили параметры элементарных ячеек твердых растворов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$

Х	x	a, Å	c, Å	$V, Å^3$
_	0	8.799(4)	22.826(7)	1530.6(7)
Мо	0.1	8.811(8)	22.856(6)	1536.9(9)
	0.2	8.825(5)	22.882(7)	1543.5(3)
	0.3	8.833(4)	22.904(9)	1547.8(0)
	0.4	8.851(9)	22.921(5)	1555.4(2)
	0.5	8.891(7)	22.897(1)	1567.7(8)
	0.1	8.821(6)	22.862(2)	1540.7(7)
W	0.2	8.827(5)	22.935(1)	1547.7(9)
	0.3	8.833(3)	22.989(5)	1553.4(7)
	0.4	8.857(1)	23.046(1)	1565.7(0)
	0.5	8.881(3)	23.053(7)	1574.8(0)



Puc. 2. Дифрактограммы $Ca_{0.5(1-x)}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x c X = Mo(a), W(6), x = 0(1), 0.1(2), 0.2(3), 0.3(4), 0.4(5), 0.5(6).$

Построили графические зависимости параметров элементарной ячейки фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов от состава соединений (рис. 3). При замещении фосфат-аниона (PO_4)³⁻ ($R(P^{5+}) = 0.17$ Å) на более крупные молибдат-анионы (MOO_4)²⁻ ($R(Mo^{6+}) = 0.41$ Å) и вольфрамат-анионы (WO_4)²⁻ ($R(W^{6+}) = 0.44$ Å) наблюдали увеличение параметров элементарной ячейки. Исключение составлял ряд Са-содержащих фосфатов-вольфраматов, для которого явно выраженные закономерности влияния состава на параметры элементарной ячейки не обнаружены.

Для изучения поведения полученных соединений при нагревании провели запись рентгенограмм образцов при повышенных температурах (25–800°С). Из рентгеновских данных рассчитали значения параметров элементарных ячеек образцов при различных температурах. Графические зависимости параметров ячеек от температуры представлены на рис. 4, 5.

По построенным зависимостям рассчитали значения осевых (α_a и α_c), среднего (α_{cp}) и объемного (β) коэффициентов теплового расширения, а также анизотропию теплового расширения ($\Delta\alpha$) исследуемых фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов (табл. 3, 4; рис. 6, 7).

Можно отметить тенденцию к приближению к нулю значений параметров теплового расширения при уменьшении заселенности внекаркасной

Х	x	a, Å	c, Å	<i>V</i> , Å ³
_	0	8.784(6)	22.736(0)	1519.4(7)
Mo	0.1	8.792(0)	22.762(2)	1523.7(7)
Мо	0.2	8.801(2)	22.777(7)	1528.0(2)
	0.1	8.813(5)	23.079(8)	1552.6(0)
W	0.2	8.815(2)	22.949(0)	1544.3(9)
	0.3	8.827(4)	22.996(8)	1551.9(0)

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $Ca_{0.5(1-x)}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$



Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки от состава $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x(a-B)$ и $Ca_{0.5(1-x)}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x(r-e)$: X = Mo(I), W(2).

позиции структуры в исследуемых рядах фосфатов-молибдатов и фосфатов-вольфраматов.

Методом высокоскоростного ЭИПС получили керамические образцы из Na-содержащих рядов с высокой относительной плотностью. Примеры диаграмм спекания приведены на рис. 8. Из анализа кривых следует, что среднее время спекания составляет 13 мин для фосфатов-молибдатов и 16 мин для фосфатов-вольфраматов. Максимальные температуру и время спекания имели соединения с *x* = 0.3.

Характеристики процесса спекания, значения достигнутых относительных плотностей, микротвердости и коэффициента трещиностойкости полученных керамик представлены в табл. 5.



Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$ с X = Mo (a–в), W (г–е), x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

Фазовый состав образцов в результате спекания не претерпел изменений.

Для образцов с максимальным содержанием молибдена и вольфрама (x = 0.4, 0.5) провели ис-

следования гидролитической устойчивости. По данным РФА, разрушения кристаллической структуры в результате гидролитических испытаний не зафиксированы.



Рис. 5. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $Ca_{0.5(1-x)}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$ с X = Mo (а–в), W (г–е), x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4).

Скорость выхода компонента с единицы площади поверхности (*R*) определяли по формуле

$$R = \frac{NL}{\tau}, \ NL = \frac{m}{\omega S}$$

где m — масса компонента, выщелоченная за данный интервал времени, г; τ — продолжительность периода выщелачивания, сут; S — площадь от-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

крытой геометрической поверхности, см²; ω – массовая концентрация компонента в исходном образце.

Полученные значения нормализованной потери массы и скоростей выщелачивания приведены в табл. 6, а их графические зависимости от времени представлены на рис. 9.

КАРАЕВА и др.

Х	x	$\alpha_a \times 10^6$, °C ⁻¹	$\alpha_c \times 10^6$, °C ⁻¹	$\alpha_{cp} \times 10^{6}, ^{\circ}C^{-1}$	$\beta \times 10^{6}$, °C ⁻¹	$\Delta \alpha \times 10^6$, °C ⁻¹
_	0	-4.20	20.37	3.99	11.82	24.56
	0.1	-4.43	19.82	3.66	10.90	24.25
	0.2	-3.63	20.50	4.41	13.14	24.12
Мо	0.3	-3.62	20.20	4.32	12.75	23.82
	0.4	-4.29	17.49	2.97	8.75	21.79
	0.5	-2.81	15.64	3.34	9.92	18.45
	0.1	-5.10	20.03	3.28	9.75	25.13
	0.2	-3.51	17.00	3.33	9.99	20.52
W	0.3	-2.94	15.09	3.07	9.23	18.04
	0.4	-2.71	11.85	2.14	6.45	14.56
	0.5	-3.71	11.65	1.41	4.23	15.36

Таблица 3. Параметры теплового расширения $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$

Таблица 4. Параметры теплового расширения $Ca_{0.5(1-x)}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$

Х	x	$\alpha_a \times 10^6$, °C ⁻¹	$\alpha_c \times 10^6$, °C ⁻¹	$\alpha_{cp} \times 10^6$, °C ⁻¹	$\beta \times 10^6$, °C ⁻¹	$\Delta \alpha \times 10^6$, °C ⁻¹
_	0	-2.96	10.60	1.56	4.60	13.56
Mo	0.1	-2.73	10.10	1.55	4.71	12.83
MO	0.2	-2.61	9.57	1.45	4.30	12.18
	0.1	-0.57	6.24	1.70	5.00	6.81
W	0.2	-2.50	12.33	2.44	7.26	14.83
	0.3	-2.26	10.80	2.09	6.29	13.06



Рис. 6. Зависимости параметров теплового расширения от состава $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$ с X = Mo (a), W (б).



Рис. 7. Зависимости параметров теплового расширения от составов $Ca_{0.5(1-x)}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$ с X = Mo (a), W (6).



Рис. 8. Диаграммы спекания $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$ с X = Mo (a, б), W (в, г), x = 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5). НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

			$1 \rightarrow 1 = \lambda$	2(-4/3) = x(-4/x)		
Х	x	t, °C	τ, мин	$\rho_{oth}, \%$	<i>HV</i> , ГПа	$K_{\mathrm{I}c}$, МПа м ^{1/2}
	0.1	920	12.58	100.07	3.60	
	0.2	932	13.08	—		
Mo	0.3	1110	16.50	97.55	5.28	0.86
	0.4	975	13.58	100.06		
	0.5	861	11.50	101.66	5.15	1.35
	0.1	1190	18.08	97.70	5.34	1.29
	0.2	1100	16.83	98.75	5.60	1.62
W	0.3	1110	17.58	98.59	5.64	1.51
	0.4	1065	15.67	100.20	5.46	1.07
	0.5	1065	15.08	100.70		

Таблица 5. Характеристики керамических образцов $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$

Таблица 6. Нормализованная потеря массы и скорость выщелачивания Мо и W из образцов $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$

Х	x	τ, сут	$m \times 10^4$, г	$NL \times 10^2$, г/см ²	$R \times 10^5$, г/(см ² сут)
		1	5.917	0.453	60.000
		3	1.417	0.561	23.583
		7	0.958	0.634	11.477
	0.4	10	0.375	0.663	8.475
		14	0.375	0.692	6.367
		21	0.458	0.727	4.511
Мо		28	0.375	0.755	3.532
IVIO		1	7.250	0.427	55.600
		3	1.833	0.535	21.591
		7	0.958	0.591	10.410
	0.5	10	0.433	0.617	7.657
		14	0.400	0.640	5.731
		21	0.442	0.666	4.042
		28	0.408	0.690	3.156
		1	8.333	0.352	12.300
		3	0.417	0.369	4.289
		7	0.275	0.381	1.903
	0.4	10	0.133	0.387	1.352
		14	0.125	0.392	0.979
		21	0.167	0.399	0.664
W		28	0.125	0.404	0.504
		1	7.500	0.246	8.200
		3	0.392	0.259	2.859
		7	0.208	0.266	1.269
	0.5	10	0.125	0.270	0.901
		14	0.108	0.274	0.653
		21	0.167	0.279	0.442
		28	0.167	0.285	0.336



Рис. 9. Зависимости нормализованной потери массы (а) и скорости выхода компонента с единицы площади поверхности (б) керамик $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(XO_4)_x$ с X = Mo, x = 0.4 (1), 0.5 (2); X = W, x = 0.4 (3), 0.5 (4) от времени.

Достигнутые минимальные скорости выщелачивания за 28 сут проведения эксперимента имели значения 3.1×10^{-5} г/(см² сут) для соединений, содержащих молибден, и 3.36×10^{-6} г/(см² сут) для соединений, содержащих вольфрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа результатов следует, что полученные соединения кристаллизуются в структуре типа NZP, гексагональная сингония, пр. гр. $R\overline{3}c$ для натрийсодержащих и пр. гр. $R\overline{3}$ для кальцийсодержащих фосфатов-молибдатов и фосфатоввольфраматов.

Замещение фосфат-аниона ($R(P^{5+}) = 0.17$ Å) на более крупные моибдат-(RMo^{6+}) = 0.41 Å) и вольфрамат-анионы ($R(W^{6+}) = 0.44$ Å) приводит к увеличению параметров элементарной ячейки. При уменьшении заселенности внекаркасной позиции структуры в исследуемых рядах фосфатовмолибдатов и фосфатов-вольфраматов значения параметров теплового расширения приближаются к нулю.

Керамики, полученные методом ЭИПС, обладают высокой относительной плотностью ($\rho_{\text{отн}} >$ > 97.5%). Микротвердость (*HV*) керамик составила от 3.60 до 5.64 ГПа, коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) – от 0.86 до 1.62 МПа м^{1/2}. По данным рентгенофазового анализа, структура соединений не разрушилась в результате спекания и после проведения исследований гидролитической устойчивости. Минимальные достигнутые скорости выщелачивания за 28 сут имеют значения: 31 × 10^{-6} г/(см² сут) для соединений, содержащих молибден, и 3.36 × 10^{-6} г/(см² сут) для соединений, содержащих вольфрам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Орлова А.И., Корытцева А.К.* Фосфаты пятивалентных элементов: строение и свойства // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 811–819.
- 2. *Орлова А.И*. Изоморфизм в фосфатах NZP-подобного строения и радиохимические проблемы // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 5. С. 385–403.
- Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Орлова А.И. и др. Фосфаты актиноидов А¹M¹₂(PO₄)₃ (М¹ – уран, нептуний, плутоний; А¹ – натрий, калий, рубидий) ромбоэдрического строения // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 319–328.
- Oikonomou P., Dedeloudis Ch., Stournaras C.J., Ftikos Ch. [NZP]: A New Family of Ceramics with Low Thermal Expansion and Tunable Properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 1253–1258.
- Oota T., Yamai I. Thermal Expansion Behavior of NaZr₂(PO₄)₃Type Compounds // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. № 1. P. 1–8.
- Alamo J., Roy R. Ultralow-Expansion Ceramics in the System Na₂O-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 5. P. 78–80.
- Орлова А.И., Канунов А.Е., Самойлов С.Г., Казакова А.Ю., Казанцев Г.Н. Изучение кальцийсодержащих ортофосфатов структурного типа NaZr₂(PO₄₎₃ методами высокотемпературной рентгенографии // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 185–190.
- 8. Srikari Tantri P., Ushadevi S., Ramasesha S.K. High Temperature X-Ray Studies on Barium And Strontium

Zirconium Phosphate Based Low Thermal Expansion Materials // Mater. Res. Bull. 2002. V. 37. P. 1141– 1147.

- Alamo J., Roy R. Zirconium Phospho-Sulfates with NaZr₂(PO₄)₃-Type Structure // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. № 2. P. 270–273.
- Savinykh D.O., Khainakov S.A., Orlova A.I. et al. New Phosphate-Sulfates with NZP Structure // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 685–694.
- Петьков В.И., Суханов М.В., Шипилов А.С. и др. Синтез и строение ванадат-фосфатов циркония и щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1139–1145.
- Суханов М.В., Петьков В.И., Фирсов Д.В. др. Синтез, строение и тепловое расширение натрий-цирконий арсенат-фосфатов // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1423–1429.
- Slater P.R., Greaves C. Synthesis and Conductivities of Sulfate/Selenite Phases Related to Nasicon // J. Solid State Chem. 1993. V. 107. P. 12–18.
- 14. Pet'kov V.I., Sukhanov M.V., Kurazhkovskaya V.S. Molybdenum Fixation in Crystalline NZP Matrices// Radiochemistry. 2003. V. 45. № 6. P. 620–625.
- Rashmi Chourasiaa O.P., Shrivastavaa P.K. Wattal Synthesis, Characterization and Structure Refinement of Sodium Zirconium Molibdato-Phosphate: Na_{0.9}Zr₂-Mo_{0.1}P_{2.9}O₁₂ (MoNZP)// J. Alloys Comp. 2009. V. 473. P. 579–583.
- Petkov V.I., Orlova A.I., Egorkova O.V. On the Existence of Phases with a Structure of NaZr₂(PO₄)₃ in Series of Binary Orthophosphates with Different Alkaline Element to Zirconium Ratios // J. Struct. Chem. 1996. V. 37. № 6. P. 933–940.
- Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al. A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 2821.
- Орлова А.И., Петьков В.И., Егорькова О.В. Получение и изучение строения комплексных ортофосфатов циркония и щелочных элементов. Циркониевые фосфаты цезия и натрия // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 1. С. 15–21.
- Abmamouch R., Arsalane S., Kasimi M., Zijad M. Synthesis and Properties of Copper-Hafnium Triphosphate Cu¹Hf₂(PO₄)₃ // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. N

 6. P. 755–761.
- Орлова А.И., Кеменов Д. В., Самойлов С.Г. и др. Тепловое расширение фосфатов циркония и щелочных металлов (Na, K) семейства NaZr₂(PO₄)₃ NZP // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 8. С. 995–1000.
- Orlova A.I., Kemenov D.V., Pet'kov V.I. et al. Ultralow and Negative Thermal Expansion in Zirconium Phosphate Ceramics // High Temp.-High Press. 2002. V. 34. P. 315–322.

- Carrasco M.P., Guillem M.C., Alarmo J. Preparation and Structural Study of Sodium Germanium Phosphate-Sodium Titanium Phosphate Solid Solutions II. Evolution of Thermal Expansion with Composition // Mater. Res. Bul. 1994. V. 29. № 8. P. 817–826.
- 23. Орлова А.И., Зырянов В.Н., Котельников А.Р. и др. Керамические фосфатные матрицы для высокоактивных отходов. Поведение в гидротермальных условиях // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 6. С. 120–126.
- 24. Орлова А.И., Лизунова Г.М., Китаев Д.Б. и др. Тез. докл. XIV Междунар. совещ. по рентгенографии минералов. Санкт-Петербург. 1999. С. 84–86.
- Стефановский С.В., Егорькова О.В., Орлова А.И. Тез. докл. VII Совещ. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Санкт-Петербург. 1995. С. 36.
- Alamo J. Chemistry and Properties of Solids with the [NZP] Skeleton // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 547–561.
- Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. С. 156–171.
- 28. *Hayward P.J., Vance E.R., Cann C.D. et al.* Waste Management. II // Adv. Ceram. 1986. V. 20. P. 215–222.
- 29. Hayward P.J., Vance E.R., Cann C.D. Crystallization of Titanosilicate Glasses for Nuclear Waste Immobilization // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 4. P. 579–586.
- Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 763–777.
- Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al. Characterization of Na_x(Ca/Sr)_{1 2x}Nd_xWO₄ Complex Tungstates Fine-Grained Ceramics Obtained by Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4033–4044.
- Орлова А.И., Корытцева А.К., Канунов А.Е. и др. Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой NaZr₂(PO₄)₃ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 372–377.
- ГОСТ Р 52126–2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости.
- 34. Hagman L.O., Kierkegard P. The Crystal Structure of NaM₂^{IV}(PO₄)₃; M^{IV} = Ge, Ti, Zr // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 6. P. 1822–1832.
- 35. *Limaye S.Y., Agrawal D.K., McKinstry H.A.* Synthesis and Thermal Expansion of MZr₄P₆O₂₄ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. 232–236.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

УДК 546.05+546.65+548.5

ВЛИЯНИЕ СОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРА β-NaYF₄:Yb,Er НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АП-КОНВЕРСИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2022 г. А. А. Александров^{1, 2}, М. Н. Маякова¹, С. В. Кузнецов¹, В. В. Воронов¹, Д. В. Поминова¹, В. К. Иванов², П. П. Федоров^{1, *}

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

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru Поступила в редакцию 28.07.2021 г. После доработки 07.09.2021 г. Принята к публикации 08.09.2021 г.

Проведена серия синтезов фторида натрия-иттрия, легированного иттербием и эрбием, путем химической реакции фторида натрия с нитратами редкоземельных элементов в расплаве нитрата натрия. Использовали семикратный избыток фторирующего агента. Температурный режим синтезов $320-450^{\circ}$ С, продолжительность процесса варьировали от 15 до 500 мин. После отмывки бидистиллированной водой полученные порошки характеризовали методами рентгенофазового анализа с расчетом областей когерентного рассеяния и микродеформаций, растровой электронной микроскопии, а также регистрировали ап-конверсионную люминесценцию при длине волны возбуждения 974 нм. Определена величина энергетического выхода люминесценции. В процессе синтезов получены однофазные образцы гексагональнго β -NaYF₄, причем наблюдалось формирование искаженных гексагональных призм фазы путем срастания наночастиц. Обнаружено, что величина энергетического выхода люминесценции нелинейно зависит от величин микродеформаций e_0 кристаллов β -фазы, резко возрастая при уменьшении e_0 . Уменьшение дефектности частиц порошков является эффективной стратегией увеличения эффективности ап-конверсионной люминесценции.

Ключевые слова: фториды, гагаринит, ап-конверсионная люминесценция, нитрат натрия, растворрасплав

DOI: 10.31857/S0002337X22010018

введение

Фаза гексагональной структуры, образующаяся в системе NaF-YF₃, имеющая приблизительный состав 1:1, является основой эффективного люминофора, преобразующего инфракрасное излучение в видимое [1-3]. Для этого требуется легирование другими редкоземельными ионами, в первую очередь комбинациями Yb-Er и Yb-Tm [4]. В литературе используется наименование "β-NaYF₄", которое мы сохраним в данной статье. На самом деле это фаза переменного состава, имеющая кристаллическую структуру природного минерала гагаринита, корректная формула которой может быть записана как $Na_{3x}Y_{2-x}F_6$, где $x \sim 0.5$. Маркировка "В" используется для того, чтобы отличить эту фазу от высокотемпературной кубической α-фазы переменного состава со структурой флюорита с общей формулой Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}[5]. Особенностям синтеза, связи реальной структуры и люминесцентных характеристик β -NaYF₄ посвящено огромное количество статей [6–45].

Формирование частиц гексагонального β-NaYF₄ в процессах низкотемпературного синтеза протекает весьма своеобразно. В частности, было показано [46], что первоначально в результате химических реакций образуются мелкие наночастицы метастабильной кубической α-фазы, которые потом претерпевают кооперативный процесс формирования более крупных частиц, меняя при этом свою кристаллическую структуру. Детально этот процесс изучен в работах [6, 47]. Дальнейший рост гексагональных частиц NaRF₄ также зачастую происходит по сценариям неклассического роста кристаллов [48, 49]. Наблюдаются явления т. н. обратного роста, когда сначала наночастицы формируют внешнюю оболочку кристаллитов микронных размеров, а потом происходит процесс заполнения внутренности кристаллическим материалом [50].

Нами проверены возможности синтеза фаз типа NaRF₄ из нитратных расплавов [5]. Методика синтеза из нитратов хороша дешевизной и простотой аппаратурного оформления [51, 52]. В работе [53] проведена серия синтезов NaYF₄:Yb,Er из расплава NaNO₃ в температурном диапазоне $320-350^{\circ}$ С при варьировании времени выдержки. Обнаружено, что первоначально формирующейся фазой является кубическая модификация, которая превращается в гексагональную фазу за время порядка 30 мин. Однако при этом величины энергетического выхода люминесценции синтезированных образцов β -NaYF₄:Yb,Er были низкими.

Целью данной работы, в продолжение [53], было увеличение световыхода люминесценции порошков NaYF₄:Yb,Er, полученных из нитратного расплава. Работа докладывалась на конференции [54].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали из раствора в расплаве по методике [53]. В качестве исходных реагентов использовали: шестиводный нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O ("Ланхит", чистота 99.9% по катионным примесям), шестиводный нитрат иттербия Yb(NO₃)₃·6H₂O ("Ланхит", чистота 99.9% по катионным примесям), пятиводный нитрат эрбия Er(NO₃)₃·5H₂O ("Ланхит", чистота 99.9% по катионным примесям), фторид натрия NaF (химзавод фторсолей, "ч."), нитрат натрия NaNO₃ (Химмед, "х. ч.") без дополнительной очистки. Использовали семикратный избыток фторирующего агента (NaF) по сравнению со стехиометрией. Номинальный состав образцов соответствовал формуле $NaY_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}F_4$, отвечающей оптимальному составу ап-конверсионного люминофора.

Образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа и люминесцентной спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advanced (Германия) с CuK_{α} -излучением. Обработку данных - расчет параметров решетки, величин микронапряжений ео и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) *D* вели при помощи программного обеспечения TOPAS. РЭМ проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) с микрозондовым анализатором Oxford Instruments 80 mm² (Великобритания) для рентгеноспектрального микроанализа. Измерения люминесцентной спектроскопии проводили с использованием схемы, состоящей из оптоволоконного спектрометра LESA-01-BIOSPEC (BIOSPEC, Россия), на программном обеспечении UnoMomento, в модифицированной интегрирующей сфере (Avantes, Нидерланды), которые соединены оптоволоконными световодами. Были зарегистрированы спектры апконверсионной люминесценции и диффузионнорассеянное возбуждающее лазерное излучение в диапазоне 300-1000 нм [3]. Расчет энергетического выхода (*EQ*) ап-конверсионной люминесценции проводили по следующей формуле:

$$EQ = \frac{P_e^S}{P_{974_ab}^S} = \frac{P_e^S}{P_{974_sc}^R - P_{974_sc}^S},$$
 (1)

где P_e^S — мощность излучения образца в видимом диапазоне; $P_{974_ab}^S$ — мощность лазера, поглощенная образцом, которая равняется разности между $P_{974_sc}^R$ — мощностью рассеянного излучения от непоглощающего образца сравнения и $P_{974_sc}^S$ — мощностью рассеянного излучения от изучаемого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При продолжительности синтеза 15 мин был получен двухфазный образец, на рентгенограмме которого присутствовали линии метастабильной кубической фазы и стабильной гексагональной β-фазы. Увеличение продолжительности синтеза вело к получению однофазных гексагональных образцов (см. табл. 1, рис. 1). Образцы 1–6 описаны ранее [53].

Результаты РФА представлены на рис. 1. Рентгенограмма проиндицирована с отнесением пиков к гексагональной структуре NaYF₄, пр. гр. *P*63/*m*.

На рис. 2 и 3 представлены микрофотографии синтезированных образцов. Видно, что при увеличении времени выдержки из наночастиц вытянутой неправильной формы (рис. 2а) начинают формироваться гексагональные призмы микронных размеров. Очевидно, что эти призмы образуются путем срастания частиц меньших размеров (рис. 2в, 2г), причем сохраняется популяция наноразмерных частиц. Образующиеся в конечном счете частицы в форме гексагональных призм (рис. 2д, 2е) неоднородны по размерам, имеют условную огранку и множество видимых дефектов, каверны на поверхности и, вероятно, полости в объеме.

Таким образом, величины ОКР, рассчитанные из уширения линий на рентгенограммах, носят условный характер из-за существенной неоднородности исследованного материала. Другие методы синтеза люминофора β -NaYF₄:Yb,Er (например, метод гидротермального синтеза) позволяют получать порошки существенно лучших однородности и кристаллического совершенства. Тем не менее, дефекты на поверхности образующихся гексагональных призм наблюдаются систематически

Образец	t, °C	τ, мин	a, Å	c, Å	<i>D</i> , нм	<i>e</i> ₀	EQ, %
1	320	15	5.9970(5)	3.5130(4)	67(5)	0.046(8)	0.73
1	520	15	5.4730(5) (куб.)	—	07(3)	0.040(8)	0.73
2	330	30	5.9758(4)	3.5138(3)	72(1)	0.079(7)	0.85
3	340	45	5.9601(2)	3.5121(2)	102(3)	0.099(3)	0.50
4	350	60	5.9714(2)	3.5155(1)	119(5)	0.084(3)	0.68
5	350	180	5.9707(2)	3.5181(1)	135(3)	0.088(2)	0.57
6	350	500	5.9733(1)	3.5169(1)	866(124)	0.067(2)	2.25
7	450	120	5.9668(1)	3.5191(1)	1041(154)	0.039(1)	4.76

Таблица 1. Характеристики синтезированных образцов

Примечание. D – размер OKP, e_0 – величина микронапряжений, EQ – энергетический выход люминесценции.

(см., например, [41]). Отсутствие правильной огранки образующихся частиц является характерным признаком неклассического механизма образования кристаллов путем ориентированного сращивания частиц [55].

На синтезированной серии образцов можно проследить влияние совершенства кристаллической структуры частиц люминофора на эффективность ап-конверсионнной люминесценции.

На рис. 4 представлен спектр люминесценции образца 7. Длина волны возбуждения составляет 974 нм, плотность мощности накачки 1 Вт/см².

На рис. 4 обозначены электронные переходы ионов эрбия, к которым могут быть отнесены полосы люминесценции. Спектры люминесценции остальных образцов имеют аналогичный характер, но полосы люминесценции имеют меньшую интенсивность, что количественно характеризуется величиной энергетического выхода EQ (см. табл. 1).

Совершенство порошков люминофора может быть количественно охарактеризовано величиной микродеформаций e_0 , рассчитываемых из рентгенограмм (см. табл. 1). В процессе синтезов



Рис. 1. Рентгенограмма образца 7 (см. табл. 1).



Рис. 2. Микрофотографии синтезированных образцов: а – образец 2, б – 3, в – 4, г – 5, д, е – 6 (см. табл. 1).



Рис. 3. Микрофотографии образца 7. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022



Рис. 4. Спектр люминесценции образца 7.



Рис. 5. Зависимость энергетического выхода люминесценции образцов 2–7 от величины микродеформаций (линия является ориентировочной).

величина микродеформаций растет на первой стадии формирования гексагональных призм, потом начинает уменьшаться на стадии изживания дефектов [56]. Вместе с этим возрастает и световыход люминесценции (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеется много работ, направленных на выявление факторов, позволяющих улучшить характеристики ап-конверсионных люминофоров (см., например, [34, 35, 41]). Полученные в данной работе результаты указывают на новый аспект управления свойствами таких функциональных материалов, а именно: уменьшение дефектности частиц порош-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

ков способствует увеличению эффективности апконверсионной люминесценции.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12050-мк.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП ИОФРАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Федоров П.П., Соболев Б.П., Белов С.Ф.* Изучение диаграммы плавкости системы NaF-YF₃ и разреза Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}-YOF // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 816-819.
- 2. *Федоров П.П.* Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Журн. неорган. хи-мии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792–1818.
- Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Elaboration of Nanofluorides and Ceramics for Optical and Laser Applications // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Ed. Tressaud A., Poeppelmeier K. Elsevier, 2016. (ISBN: 9780128016398). 513 p.
- 4. *Haase M., Schafer H.* Upconverting Nanoparticles // Angew. Chem. 2011. V. 50. № 26. P. 5808–5829.
- Fedorov P.P., Mayakova M.N., Voronov V.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Preparation of "NaRF₄" Phases from the Sodium Nitrate Melt // J. Fluor. Chem. 2019. V. 218. P. 69–75.
- Bard A.B., Zhou X., Xia X., Zhu G., Lim M.B., Kim S.M., Johnson M.C., Kollman J.M., Marcus M.A., Spurgeon S.R., Perea D.E., Devaraj A., Chun J., De Yoreo J.J., Pauzauskie P.J. A Mechanistic Understanding of Nonclassical Crystal Growth in Hydrothermally Synthesized Sodium Yttrium Fluoride Nanowires // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 2753–2763.
- Liao H., Ye S., Shi Y., Wang D. Optical-Magnetic Bifunctional Sub-20 nm β-NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@NaGdF₄: :Yb³⁺/Nd³⁺@NaGdF₄ Core-Shell-Shell Nanoparticles Triggered by 808 nm Light // Opt. Mater. 2019. V. 98. 109489.
- Li L., Qin F., Zhou Y., Zheng Y., Zhao H., Zhang Z. Study on the Thermal Sensitivity of β-NaYF₄:Yb³⁺-Er³⁺ Nano-Thermometers Based on Luminescence Ratiometric Technology // Curr. Appl. Phys. 2019. V. 19. P. 480–485.
- Li Y., Chen B., Tong L., Zhang X., Xu S., Li X., Zhang J., Sun J., Wang X., Zhang Y., Sui G., Zhang Y., Zhang X., Xia H. A Temperature Self-Monitoring NaYF₄:Dy³⁺/ Yb³⁺@NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ Coreshell Photothermal Converter for Photothermal Therapy Application // Results Phys. 2019. V. 15. 102704.
- Cui Y, Meng Q., Lu S., Sun W. Temperature Sensing Properties base on Up-Conversion Luminescence for NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ Phosphor // Chem. Select. 2019. V. 4. P. 4316–4323.
- Takamori D.Y., Alves R.T., Gouviea-Neto A.S., Bueno L.A., Manzani D., Molina C., Martins T.S. Synthesis and Luminescence Investigation of SBA-15/ NaYF₄:Yb/Er Composites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2021. V. 97. P. 167–177.

- Kaiser M., Wurth C., Kraft M., Soukka T., Resch-Genger U. Explaining the Influence of Dopant Concentration and Excitation Power Density on the Luminescence and Brightness of β-NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Nanoparticles: Measurements and Simulations // Nano Res. 2019. V. 12. P. 1871–1879.
- 13. Palo E., Zhang H., Lastusaari M., Salomaki M. Nanometer-Thick Ion-Selective Polyelectrolyte Multilayer Coatings to Inhibit the Disintegration of Inorganic Upconverting Nanoparticles // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 7. P. 6892–6898.
- Antoniadou M., Pilch-Wrobel A., Riziotis C., Bernarkiewicz A., Tanasa E., Krasia-Chistoforou T. Fluorescent Electrospun PMMA Microfiber Mats with Embedded NaYF₄:Yb/Er Upconverting Nanoparticles // Methods Appl. Fluoresc. 2019. V. 7. 034002.
- Zhang L., Zhang X., Tian L., Luo Y., Gong J., Liu R. Hexagonal Phase β-NaYF₄:Yb/Er Films Made by Electrodepositing onto β-NaGdF₄ Underlayer at Low Temperature // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 6. P. D168–D172.
- Liang D., Song Q., Yao Y., Liu B. Preparation of Complex Nanogel with Up-conversion Fluorescence-Responsive Performance and Its Fluorescence Energy Transfer Behavior // Chem. J. Chin. Univ. 2019. V. 40. N
 № 3. P. 583–591.
- Palo E., Salomaki M., Lastusaari M. Restraining Fluoride Loss from NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Upconverting Nanoparticles in Aqueous Environments Using Crosslinked Poly(acrylic acid)/poly(allylamine hydrochloride) Multilayers // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 538. P. 320–326.
- Gupta S.K., Mao Y. Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 6508–6533.
- Martin M.N., Newman T., Zhang M., Sun L.D., Yan C.H., Liu G.Y., Augustine M.P. Using NMR Relaxometry to Probe Yb³⁺-Er³⁺ Interactions in Highly Doped Nanocrystalline NaYF₄ Nanostructures // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 10–16.
- Krajnik B., Golacki L.W., Kostiv U., Horak D., Podhorodecki A. Single-Nanocrystal Studies on the Homogeneity of the Optical Properties of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 26537–26544.
- Som S., Yang. C.-Y., Lu C.-H., Das S. Synthesis of Li⁺-Ion Activated NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors via a Modified Solid-State Process for Latent Fingerprint Detection // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 5. P. 5703–5709.
- Cai W., Zhang Z., Jin Y., Lv Y., Wang L., Chen K., Zhou X. Application of TiO₂ Hollow Microspheres Incorporated with Up-Conversion NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Nanoparticles and Commercial Available Carbon Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells // Solar Enegry. 2019. V. 188. P. 441–449.
- Calabro R.L., Karna P., Kim D.Y., Yang D.S. Controlled Synthesis and Characterization of NaYF₄:Yb/Er Upconverting Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Liquid // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. 064701.
- Ding M., Xi J., Yin S., Ji Z. Molten Salt Synthesis, Growth Mechanism of β-NaYF₄ and Tunable Luminescence Properties of β-NaYF₄:Tb³⁺ Microrods // Superlattices Microstruct. 2015. V. 83. P. 390–400.

- 25. Dung Cao T.M., Giang Le T.T., Nhung Nguyen T.P., Nguyet Dau T.A., Thon Nguyen V., Van Tran T.T. Investigating the Effect of Yb³⁺ and Er³⁺ Concentration on Red/Green Luminescent Ratio in β-NaYF₄:Er,Yb Nanocrystals Using Spectroscopic Techniques // J. Mol. Struct. 2020. V. 1210. 128014.
- 26. *Dutta J., Rai V.K.* APTES Modified GO-PEI-Er³⁺/Yb³⁺:NaYF₄ Upconverting Nanoparticles Hybrid Film-Based Optical pH Sensor and NIR Photoelectric Response // IEEE Sens. J. 2019. V. 19. № 10. P. 3609– 3615.
- Mazierski P, Roy J.K., Mikolajczyk A., Wyrzykowska E., Grzyb T., Caicedo P.N.A., Wei Z., Kowalska E., Zaleska-Medynska A., Nadolna J. Systematic and detailed examination of NaYF₄-Er-Yb-TiO₂ Photocatalytic Activity under Vis–NIR Irradiation: Experimental and Theoretical Analyses // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 536. 147805.
- Lin H., Xu D., Cheng Z., Li Y., Xu L., Ma Y., Yang S., Zhang Y. Small-Sized Red-Emitting Core/Shell/Shell Nanoparticles through an Efficient Energy Back Transfer Process // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 514. 146074.
- 29. *Meng J., Zhang Z., Zhang B., Gao Y., Li G., Fu Z., Zheng H.* Preparation and Spectroscopic Study of a Water-Soluble NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@NaGdF₄ Crystal Particle and Its Application in Bioimaging // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 1770–1774.
- Phuong H.T., Huong T.T., Vinh L.T., Khuyen H.T., Thao D.T., Huong N.T., Lien P.T., Minh L.Q. Synthesis and Characterization of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@silica-N=folic Acid Nanocomplex for Bioimaginable Detecting MCF-7 Breast Cancer Cells // J. Rare Earths. 2019. V. 37. P. 1183–1187.
- Pornpatdetaudom T., Serivalsatit K. Effect of Molten Salts on Synthesis and Upconversion Luminescence of Ytterbium and Thulium-Doped Alkaline Yttrium Fluorides // Key Eng. Mater. 2018. V. 776. P. 34–39.
- Miandashti A.R., Khorashad L.K., Govorov A.O., Kordesch M.E., Richardson H.H. Time-Resolved Temperature-Jump Measurements and Theoretical Simulations of Nanoscale Heat Transfer Using NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ Upconverting Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 3770–3780.
- Runowski M., Stopikowska N., Szeremeta D., Goderski S., Skwierczynska M., Lis S. Upconverting Lanthanide Fluoride Core@Shell Nanorods for Luminescent Thermometry in the First and Second Biological Windows: β-NaYF₄:Yb³⁺-Er³⁺@SiO₂ Temperature Sensor // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 13389– 13396.
- 34. Сагайдачная Е.А., Конюхова Ю.Г., Казадаева Н.И., Доронкина А.А., Янина И.Ю., Скапцов А.А., Правдин А.Б., Кочубей В.И. Влияние методики гидротермального синтеза на интенсивность ап-конверсионной люминесценции субмикронных частиц β-NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ // Квантовая электроника. 2020. Т. 50. № 2. С. 109–113.
- 35. Wang Y., Lu W., Yue D., Wang M., Tian B., Li Q., Hu B., Wang Z., Zhang Y. A Strategy to Enhance the Up-Conversion Luminescence of Nanospherical, Rod-Like and Tube-Like NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ (Tm³⁺) through Combining Carbon Dots // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 935–943.

- 36. Wawrzynczyk D., Cichy B., Zareba J.K., Bazylinksa U. On the Interaction between up-Converting NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ Nanoparticles and Rose Bengal Molecules Constrained within the Double Core of Multifunctional Nanocarriers // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. 15021.
- 37. Xiao P., Ye S., Liao H., Shi Y., Wang D. Extended Color Tunability and Efficient White-Light Generation through the Construction of β-NaYF₄: Yb^{3+/}Tm³⁺/Ho³⁺@NaYF₄ Core-Shell Structured Nanocrystals // J. Solid State Chem. 2019. V. 275. P. 63–69.
- Zhang H., Ye J., Wang X., Zhao S., Lei R., Huang L., Xu S. Highly Reliable All-Fiber Temperature Sensor Based on the Fluorescence Intensity Ratio (FIR) Technique in Er³⁺/Yb³⁺ co-Doped NaYF₄ Phosphors // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. 15269.
- Zhang J., Wang Q., Song G., Liang H., Zhang Z. The Effect of Surroundings on the Nonradiative Relaxation Coefficient of Yb³⁺ and Er³⁺ Ions // Appl. Phys. Express. 2019. V. 12. 055003.
- 40. *Zhang H., Yang Z., Wang Y., Ma Y., Qiu J., Song Z.* Near Infrared Light-Induced Photocurrent in NaYF₄: :Yb³⁺,Er³⁺/WO_{2.72} Composite Film // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 103. № 3. P. 1677–1684.
- Fan S., Gao G., Sun S., Fan S., Sun H., Hu L. Absolute up-Conversion Quantum Efficiency Reaching 4% in β-NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ Micro-Cylinders Achieved by Li⁺/ Na⁺ Ion-Exchange // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 5453–5461.
- 42. Huang X., Hu G., Xu Q., Li X., Yu Q. Molten-Salt Synthesis and Upconversion of Hexagonal NaYF₄:Er³⁺: 'Yb³⁺ Micro-/Nano-Crystals // J. Alloys Compd. 2014. V. 616. P. 652–661.
- Shi Z., Duan Y., Zhu X., Wang Q., Li D., Hu K., Feng W., Li F., Xu C. Dual Functional NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@NaYF₄:Yb³⁺,Nd³⁺ Core-Shell Nanoparticles for Cell Temperature Sensing and Imaging // Nanotechnology. 2018. V. 29. № 9. 094001.
- 44. Gong G., Xie S., Song Y., Tan H., Xu J., Zhang C., Xu L. Synthesis of Lanthanide-Ion-Doped NaYF₄ RGB Up-Conversion Nanoparticles for Anti-Counterfeiting Application // J. Nanosci. Nanotech. 2018. V. 18. P. 8207–8215.
- Zhang Y., Xu S., Li X., Zhang J., Sun J., Tong L., Zhong H., Xia H., Hua R., Chen B. Improved LRET-Based Detection Characters of Cu²⁺ Using Sandwich Structured NaYF₄@NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺@NaYF₄ Nanoparticles as

Energy Donor // Sens. Actuators B: Chem. 2018. V. 257. P. 829–838.

- 46. Mai H.-X., Zhang Y.-W., Sun L.-D., Yan C.-H. Sizeand Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13730–13739.
- 47. *Fedorov P.P.* Comment on "A Mechanistic Inderstanding of Non-Classical Crystal Growth in Hydrothermally Synthezied Sodium Yttrium Fluoride Nanowires" // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 10. P. 3859–3861.
- Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.Y., Osiko V.V. Oriented Aggregation of Particles: 100 Years of Investigations of Non-Classical Crystal Growth // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 1204–1222.
- 49. De Yoreo J.J., Gilbert P.U.P.A., Sommerdijk N.A.J.M., Lee Penn R., Whitelam S., Joester D., Zhang H., Rimer J.D., Navrotsky A., Banfield J.F., Wallace A.F., Marc Michel F., Meldrum F.C., Colfen H., Dove P.M. Crystallization by Particle Attachment in Synthetic, Biogenic, and Geologic Environments // Science. 2015. V. 349. № 6247. aaa6760.
- 50. Zhou W. Reversed Crystal Growth // Crystals. 2019. V. 9. № 7.
- Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., Voronov V., Kuznetsov S., Baranchikov A., Ivanov V. The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for the Synthesis of Fluorides // Inorganics.2018. V. 6. P. 38.
- Fedorov P.P., Alexandrov A.A. Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Mediums // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. 109374. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374
- 53. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Pominova D.V., Chernova E.V., Ivanov V.K. Synthesis of NaYF₄:Yb,Er up-Conversion Luminophore from Nitrate Flux // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2020. V. 11. № 4. P. 417–423.
- 54. Александров А.А. Синтез и исследование ап-конверсионных свойств NaYF₄:Yb,Er // Химия: Материалы 59-й Междунар. науч. студ. конф. (12–23 апреля 2021 г.). Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2021. 212 с.
- 55. Федоров П.П., Осико В.В. Связь огранения кристаллов с механизмом их образования // ДАН. 2019. Т. 488. № 3. С. 253–255.
- 56. Федоров П.П., Иванов В.К., Осико В.В. Основные закономерности и сценарии роста кристаллов по механизму ориентированного сращивания наночастиц // ДАН. 2015. Т.465. № 3. С. 290–292.

УДК 553.637:554.03

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ В₂O₃-CaO-Al₂O₃-PbO

© 2022 г. А. С. Вусихис¹, С. В. Сергеева^{1, *}, Р. И. Гуляева¹, В. В. Рябов¹, В. П. Ченцов¹

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: lazarevasv@mail.ru

> Поступила в редакцию 09.08.2021 г. После доработки 13.10.2021 г. Принята к публикации 14.10.2021 г.

Методами дифференциального термического анализа определены температуры девитрификации, "холодной" кристаллизации, плавления и стеклования образцов системы CaO-B₂O₃-Al₂O₃-PbO. В интервале температур 1153–1573 К измерена вязкость алюмокальциевоборатных расплавов, содержащих до 6.9% PbO. Показано, что добавки оксида свинца снижают вязкость, увеличение содержания оксида свинца приводит к увеличению плотности и поверхностного натяжения, а рост температуры – к их снижению. Установлено наличие высоко- и низкотемпературных участков, в которых расплавы обладают свойствами ньютоновских жидкостей. Охлаждение приводит к полимеризации и стеклованию расплавов.

Ключевые слова: оксидный расплав, бораты, вязкость, плотность, поверхностное натяжение, термический анализ, оксид свинца

DOI: 10.31857/S0002337X22010146

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы на основе оксида бора широко применяют для производства глазурей и керамик, а также стекол, имеющих ряд уникальных характеристик: способность эффективно поглощать медленные нейтроны, высокие рентгенопрозрачность и электроизоляционные свойства, низкие значения показателя преломления, малая тепловая аберрация и др. [1-4]. Их используют в качестве флюсов при выращивании монокристаллов оксидных соединений и производстве редких металлов [5–11]. Введение борного ангидрида в оксидные расплавы применяют в процессах черной и цветной металлургии, поскольку одним из направлений совершенствования металлургических процессов является формирование шлаков (оксидных расплавов) с требуемым набором физико-химических свойств [12, 13]. Применение боратов как флюсов в процессах рафинирования цветных металлов позволяет повысить качество черновой меди [14]. В большинстве шлаков цветной металлургии основной компонент – оксид кремния. Системы на основе оксида бора по структуре и свойствам подобны силикатным, но более легкоплавки [15, 16], поэтому широко используются при моделировании различных металлургических процессов, в частности, барботажного восстановления цветных металлов, для разработки технологий обеднения шлаков цветной металлургии,

наиболее эффективных с точки зрения полноты извлечения полезных компонентов [17, 18].

В структуре стеклообразного B_2O_3 бор имеет тригональную координацию по кислороду и образует планарные треугольники BO_3 , соединенные вершинами через атомы кислорода в бороксольные кольца, состоящие из трех борокислородных треугольников BO_3 . Один атом кислорода, связывая два соседних бороксольных кольца, приводит к образованию существенно ослабленных межмолекулярных связей между ними. Непрерывные двумерные цепи из треугольников (BO_3)₃— и бороксольных колец (BO_3)₃ образуют плоские сетки, соединенные между собой слабыми ван-дер-ваальсовскими связями [19–21].

Особенностью полимерного строения расплавленного B_2O_3 обусловлены его структурно-чувствительные свойства. С повышением температуры в расплавленном B_2O_3 происходит распад бороксольных колец. Это увеличивает концентрацию базовых единиц (BO₃) и приводит к образованию концевых групп O–B=O с двойными связями и сочлененных по ребру треугольников. Распад бороксольных колец расширяет случайную сетку из планарных треугольников BO₃, которые связываются друг с другом вершинами. Кроме снижения содержания крупных единиц типа B_3O_9 , также увеличиваются расстояния связей B–O. Такая перестройка образует дополнительный свободный объем, плотность расплавленного B_2O_3 при этом с температурой снижается. В поверхностном слое сохраняется большая концентрация бороксольных колец, обеспечивающая большее межчастичное взаимодействие по сравнению с неупорядоченной частью борокислородной сетки, состоящей из тригональных единиц ВО₃. Это объясняет положительный температурный коэффициент зависимости поверхностного натяжения, что не характерно для большинства расплавленных оксидов [22, 23].

Однако в интервале температур 1400–1800 К в координатах $\ln\eta - 1/T$ зависимость вязкости от температуры линейная [15], что является свидетельством отсутствия структурных перестроек в единицах вязкого течения при изменении температуры.

В литературе в основном приведены сведения о строении и структурно-чувствительных свойствах двухкомпонентных боратных систем [15, 21]. В бинарных боратных расплавах добавление ионов-модификаторов, например щелочноземельных металлов, приводит к распаду полимерной сетки бороксольных колец и увеличению количества треугольников ВО₃, а также появлению четырехкоординированного бора, образующего тетраэдрические (BO₄) комплексы. В результате этого образуется смешанная структура, в которой плоские BO₃-треугольники чередуются с трехмерными ВО₄-тетраэдрами [20]. Такие треугольники и тетраэдры объединяются в более крупные группировки: бороксольные и метаборатные кольца, метаборатные цепи, пентаборатные, триборатные, диборатные и пироборатные группы, в которых атом бора может быть окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода. Плотность бинарных расплавов выше, чем борного ангидрида. С ростом концентрации модификатора она увеличивается. Это объясняется тем, что некольцевые группировки из сочлененных колец, из которых состоит чистый B2O3, трансформируются в метаборатные треугольники ВО2О-. Освободившиеся оксидные ионы увеличивают координационное число ионов-модификаторов, которые занимают места катионных вакансий в наиболее неупорядоченной части сетки расплава.

Иначе ведет себя поверхностное натяжение. Усиление межчастичного взаимодействия в объеме расплава сказывается и на его поверхностных свойствах, что проявляется в увеличении поверхностного натяжения боратных расплавов при увеличении концентрации модификатора. С ростом температуры плотность и поверхностное натяжение боратов падают. Их вязкость намного ниже вязкости борного ангидрида. На зависимости $ln\eta - 1/T$ наблюдается наличие высоко- и низкотемпературных участков, что может быть вызва-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

но различным размером единиц вязкого течения, вызванного изменением структуры расплава. Величина энергии активации вязкого течения в них отличается в 2–3 раза.

Сведений о физико-химических свойствах многокомпонентных боратных расплавов в научно-технической литературе представлено значительно меньше, чем двухкомпонентных. Как показывают исследования [24], плотности расплавов B_2O_3 -CaO-Al₂O₃ с ростом долей CaO и Al₂O₃ увеличиваются, что свидетельствует об усилении межчастичного взаимодействия в объеме расплава. Это объясняется тем, что некольцевые группировки из сочлененных колец, характерные для чистого B_2O_3 , трансформируются в метаборатные треугольники ВО3. Освободившиеся оксидные ионы увеличивают координационное число ионовмодификаторов, которые занимают места катионных вакансий в наиболее неупорядоченной части сетки расплава. Сведений о свойствах четырехкомпонентной боратной системы СаО-В2О3- Al_2O_3 -PbO авторами не обнаружено.

Цель исследования состояла в определении структурно-чувствительных и термических свойств модельной системы CaO-B₂O₃-Al₂O₃-PbO в широком температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсоры образцов, предназначенных для исследований, готовили сплавлением (1573 К) прокаленных B₂O₃ (483 K) и CaO (1183 K). Синтезированные образцы имели соотношение B₂O₃ : CaO около 3.1-3.2, что близко к эвтектическому составу системы В₂O₃-CaO с температурой плавления 1228 К [16]. После охлаждения прекурсоры измельчали, смешивали с необходимым количеством PbO и проводили переплав в алундовых тиглях. Во всех системах RO-B₂O₃ со стороны B_2O_3 (начиная примерно с 3-5% RO) существует область стабильного расслаивания в жидком состоянии. Образуются устойчивые химические соединения, среди которых наиболее известны бораты общей формулы RO · 2B₂O₃ [16]. Оксид алюминия является условным стеклообразователем. Его наличие в боратных системах в количестве около 5% уменьшает склонность расплавов к ликвации [25]. Состав полученных образцов (табл. 1) соответствовал заданному отношению B_2O_3 : CaO, PbO - 4.9 - 6.9%, $Al_2O_3 - 4.3 - 6.4\%$.

Измерение плотности и поверхностного натяжения расплавов проводили методом большой капли [15, 26], а для измерения вязкости использован вибрационный вискозиметр, работающий в режиме вынужденных колебаний [27–29]. Измерения вязкости выполнены с точностью ±5% в диапазоне температур 1153–1573 К.

Для количественной оценки термической стабильности образцов использованы характеристические температуры, выявленные при термическом анализе: девитрификации (Tg), начала "холодной" кристаллизации (T_x) и ее экзотермического пика (T_c) , плавления $(T_{onset} \, u \, T_{lia})$ и стеклования (T_s) . По площади термических эффектов определены изменения теплоемкости (ΔC_p) и энтальпий ($\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\kappa p}$), характеризующих рассматриваемые превращения. Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter, предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При обработке данных использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [30], обеспечивающего определение температур с точностью ±0.1 отн. %. Опыты проведены с нагревом образцов до 1423 К и охлаждением до 773 К со скоростью 10 К/мин в токе аргона особой чистоты (99.998% Ar). Образцы (18-23 мг) помещали в платиновые тигли с крышками и подложками из Al_2O_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что плотность (ρ, кг/м³) и поверхностное натяжение (σ, мДж/м²) линейно зависят от температуры:

$$\rho = aT + b, \tag{1}$$

$$\sigma = cT + d, \tag{2}$$

где *a*, *b*, *c*, *d* – коэффициенты пропорциональности.

Результаты проведенных экспериментов подтверждают линейную зависимость плотности и поверхностного натяжения с высокой степенью корреляции (рис. 1, табл. 2).

Полученные результаты показывают, что в боратных расплавах B_2O_3 —CaO—Al₂O₃—PbO увеличение содержания оксида свинца приводит к увеличению плотности и поверхностного натяжения, а рост температуры — к их снижению, поэтому температурный коэффициент *а* имеет отрицательное значение.

Важной кинетической характеристикой расплавов является их динамическая вязкость как одно из свойств, позволяющих оценить изменения в структуре. Зависимости вязкости боратных расплавов B_2O_3 —CaO—Al₂O₃—PbO от температуры приведены на рис. 2.

Во всем температурном интервале (1150–1600 К) вязкость монотонно уменьшается с ростом температуры. Значения вязкости всех образцов при одной и той же температуре близки. Наблюдается немонотонная зависимость при изменении содер-

Таблица 1. Составы синтезированных образцов системы B_2O_3 -CaO-Al₂O₃-PbO, %

Образец	B ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	PbO
1	66.21	21.43	6.36	4.9
2	67.95	21.21	4.28	5.8
3	64.66	20.77	6.38	6.9

жания PbO. Однако, возможно, это связано с несколько меньшим содержанием Al_2O_3 в образце 2.

Для всех стеклообразующих жидкостей в широком температурном интервале зависимость вязкости от температуры выражена уравнением [19]

$$\ln \eta = A + E_{\eta}(T)/RT, \qquad (3)$$

где $A, E_{\eta}(T) = E_{\eta}^{\circ}/T^{n-1}, n -$ коэффициенты, определяемые экспериментально; T – температура расплава, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль).

Энергия активации вязкого течения E_{η} меняется с температурой и определяет перемещение



Рис. 1. Влияние содержания PbO и температуры на поверхностное натяжение и плотность расплавов 1, 2 и 3 (табл. 1).



Рис. 2. Политермы вязкости расплавов 1, 2 и 3 (табл. 1).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

Образец	а	b	r^2	ρ _{1450 K} , кг/м ³	С	d	r^2	σ _{1450 К} , мДж/м ²
1	-0.8	3239	0.910	2079	-0.0583	216	0.9689	131
2	-0.78	3277	0.9707	2146	-0.0559	225	0.8898	144
3	-0.88	3469	0.944	2193	-0.1038	294	0.9663	143

Таблица 2. Коэффициенты пропорциональности

Таблица 3. Параметры вязкого течения в гомогенных областях расплавов

Образец	ΔT_1 , K	A_1	<i>Е</i> ₁ , кДж	R^2	ΔT_2 , K	A_2	<i>Е</i> ₂ , кДж	R^2
1	1600-1529	-4.06	28.8	0.971	1529-1355	-9.38	94.6	0.979
2	1529-1453	-6.53	55.4	0.989	1453-1271	-14.9	148.7	0.997
3	1584-1434	-6.98	65.0	0.955	1434-1282	-15.35	164.5	0.999

структурных единиц расплава. Функциональную зависимость E_n от температуры представляют как

 $E_{\eta}^{\circ}/(T)^{n-1}$. В области высоких температур зависимость (3) линейна и совпадает с уравнением Френкеля—Андраде [7]

$$\ln \eta = A + E_{\rm n}/RT.$$
 (4)

Это уравнение справедливо для интервалов температур с постоянными структурными единицами вязкого течения. Поэтому энергия активации в этих интервалах не зависит от температуры.

В расплавах B_2O_3 —CaO—Al₂O₃—PbO в области гомогенности обнаружены два участка линейного изменения вязкости (рис. 3) при представлении экспериментальных данных в координатах $ln\eta-1/T$.

Граница этих участков находится в точках пересечения прямых, характеризующих состояние (структуру) расплавов. Согласно полученным результатам (табл. 3), энергия активации вязкого течения (*E*₁) расплава в высокотемпературной области меняется в пределах 28.8–65.0 кДж/моль. В



Рис. 3. Политермы вязкости расплавов *1–3* в области гомогенности (точки – эксперимент, линии – аппроксимация).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

низкотемпературной области энергия активации вязкого течения (E_2) меняется от 94.6 до 164.5 кДж/моль, причем большие значения E_2 характерны для расплавов с повышенным содержанием PbO.

Зная значения энергии активации вязкого течения, пересчитанные на одну частицу (E_{η}/N_A) и поверхностное натяжение расплава, по уравнению [15]

$$E_{\rm n}/N_A = 4\pi r^2 \sigma \tag{5}$$

можно определить радиус единицы вязкого течения в расплаве. При температуре 1550 К он будет составлять 1.8–2.5 Å, а при 1400 К – 3.1–3.8 Å. Поскольку в стеклообразном борном ангидриде среднее расстояние B–O составляет 1.37 Å, а угол O–B–O равен 120° \pm 3° [3], можно предположить, что в высокотемпературной области единицами вязкого течения будут треугольники BO₃, а в низкотемпературной – бороксольные кольца B₃O₉.

В интервале ниже 1270 К происходит полимеризация расплава, вязкость рассматриваемой системы не подчиняется уравнению Френкеля— Андраде, энергия активации зависит от температуры [31]. Изменение вязкости связано с процессом ассоциации—диссоциации оксидных группировок и вязко-пластичным течением жидкости. В интервале температур, близких к ликвидусу (T_1), начинается стеклование расплава. Изменение вязкости с высокой точностью описано линейным уравнением [32]

$$\ln \eta = A + E_{\eta}^{\circ} / RT^2.$$
 (6)

Параметры представленного уравнения (табл. 4) позволяют, в некотором приближении, судить о существенном увеличении размеров группировок в ходе стеклования.

Одними из важных характеристик стекол являются параметры термической стабильности.



Рис. 4. Политермы вязкости расплавов *1–3* в области температур ниже 1300 К (точки – эксперимент, линии – расчет).

Для количественной оценки этих показателей используют несколько критериев, основанных на характеристических температурах, которые выявляют термическим анализом образцов. К ним относятся температуры: девитрификации (T_g) , начала "холодной" кристаллизации (T_x) и ее экзотермического пика (T_c) , плавления $(T_{onset}$ и $T_{liq})$ и стеклования (T_s) . По площади термических эффектов определены изменения теплоемкости (ΔC_p) и энтальпий $(\Delta H_{nn}$ и $\Delta H_{kp})$, характеризующие превращения. Т. к. исследуемые образцы отличаются по содержанию Al_2O_3 и PbO, но имеют постоянное отношение B_2O_3 : СаO, изменения в свойствах связаны с введенными добавками.

Для образца *I* (рис. 5) девитрификация начинается при 887 К. Изменение теплоемкости (ΔC_p) равно 1.20 Дж/(г К). Процесс завершается при температуре 909 К. Для экзотермического эффекта "холодной" кристаллизации (начало/пик) при 1078/1101 К получено значение $\Delta H_{\rm kp}$ 305.1 Дж/г. Плавление образца начинается при 1147 К, пик приходится на 1227 К, что существенно ниже температуры плавления эвтектики системы B₂O₃-CaO. Эффект кристаллизации расплава при охлаждении образца не выявлен, что указывает на его склонность к переохлаждению. Образец переходит в стеклообразное состояние при 889 К. Процесс сопровождается изменением теплоемкости (ΔC_p), равным 0.96 Дж/(г К).

Нагрев образца 2 также сопровождается девитрификацией, начинающейся при 890 К и оканчивающейся при 900 К с изменением теплоемкости 1.59 Дж/(г К). Экзотермический эффект "холодной" кристаллизации при 1086/1118 К имеет значение $\Delta H_{\rm kp} = 243.8$ Дж/г. Плавление образца начинается при 1157 К, максимум температуры – 1217 К. При охлаждении не выявлен эффект кристаллизации шлака. Стеклование образца при 887 К характеризуется $\Delta C_p = 0.79$ Дж/(г К).



Рис. 5. Изменение тепловых потоков (ДСК) при нагреве и охлаждении (10 К/мин) образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в).

В ходе термического анализа образца *3* выявлены эффекты, аналогичные предыдущим: начало девитрификации при 887, конец — при 906 K, стек-

Таблица 4. Параметры вязкого течения расплавов в начале стеклования

Образец	$(E_{\eta}^{\circ}/R) \times 10^{-8}, \mathrm{K}^2$	A	R^2
1	0.18	-10.76	0.995
2	0.21	-13.26	0.991
3	0.19	11.42	0.998

	$T_g^{\rm Hay}, { m K}$	T_g^{cep} , K	$\Delta C_p, Дж/(г K)$	<i>T_x</i> , K	<i>T_c</i> , K	$\Delta H_{ m kp},$ Дж/г	T _{onset} , K	T _{liq} , K	$\Delta H_{\rm пл},$ Дж/г	<i>T_s</i> , K	Δ <i>C_p</i> , Дж/(г К)	
Обра- зец	бра- зец девитрификация				"холодная" кристаллизация			плавление			стеклование	
	нагрев								охлаждение			
1	887	898	1.19	1078	1101	-305	1147	1227	286	889	0.96	
2	890	903	1.59	1086	1118	-243.8	1157	1217	213	887	0.79	
3	887	895	1.34	1069	1093	-271	1144	1218	245	885	0.83	

Таблица 5. Результаты термического анализа образцов 1–3

Таблица 6. Критерии термической стабильности образцов 1-3

Образец	<i>T_s</i> , K	T _{liq} , K	T_s/T_{liq}	Δ <i>Τ</i> , Κ	H_r	H	S
1	889	1227	0.72	189	1.27	0.21	4.89
2	887	1217	0.73	199	1.52	0.22	7.18
3	885	1218	0.73	184	1.23	0.20	4.99

лование — при 885 К. Эффекты "холодной" кристаллизации отвечают температурам 1069/1093 К (начало/максимум), плавления — 1144/1218 К. Сопоставление результатов термического анализа показало (табл. 5), что в области исследуемых составов (образцы 1-3) повышение содержания РbO уменьшает температуры девитрификации, стеклования и плавления. В целом варьирование содержания PbO от 4.9 до 6.9% не сказывается существенно на температурах фазовых переходов (рис. 5, табл. 5). Величины ΔT для шлаков системы B_2O_3 -CaO-Al₂O₃-PbO в зависимости от состава меняются в пределах 447–453 К, что также подтверждается устойчивостью стеклообразного состояния.

В первом приближении мерой термической стабильности стекол является величина T_s/T_{liq} , определяемая эмпирическим правилом Каузмана, или "правилом двух третей", согласно которому для большинства стеклообразующих систем в широком температурном интервале (до 2000°С) и скоростях охлаждения расплава от 0.01 до 10 К/с выполняется условие равенства этого отношения примерно 0.67 [18–20]. При этом его уменьшение трактуют как снижение способности системы к стеклованию. Кроме данного соотношения, для количественной оценки термической стабильности стекол используют: разницу меж-

ду температурами начала кристаллизации и стеклования ($\Delta T = T_x - T_s$); критерий Хрубы (H_r), определяемый как соотношение ($T_x - T_s$)/($T_{liq} - T_x$); приведенную температуру стеклования (H) из выражения ($T_x - T_s$)/ T_s ; критерий S вычисленный по уравнению Сааде–Пуле из соотношения ($T_c - T_x$)·($T_x - T_s$)/ T_s , где T_x , T_s , T_{liq} , и T_c – температуры начала кристаллизации, стеклования, плавления и максимума экзотермического пика кристаллизации соответственно. Для всех изученных образцов критерий стабильности составляет чуть более 2/3, что хорошо согласуется с правилом Каузмана (табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые данные о термических и структурно-чувствительных свойствах расплавов системы B_2O_3 —CaO—Al₂O₃—PbO в широком температурном интервале. Определены вязкость, поверхностное натяжение и плотность расплавов. Рассчитаны энергии активации вязкого течения. Определены коэффициенты уравнений, описывающих изменение поверхностного натяжения и плотности с температурой. Установлено наличие высоко- и низкотемпературных участков, в которых расплавы обладают свойствами ньютоновских жидкостей. Охлаждение приводит к полимеризации и стеклованию расплавов.

Данные термического анализа позволили установить температуры девитрификации, "холодной" кристаллизации и плавления образцов, а также величины соответствующих им термических эффектов.

Полученные результаты полезны для прогнозирования составов оксидных расплавов, используемых при рафинировании металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24093 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nemilov S.V. Viscosity of Borate Glass-Forming Melts: Specific Features of the BO₄ Tetrahedron as a Kinetic Unit // Glass Phys. Chem. 1997. V. 23. № 1. P. 1–26.
- Селиванов Е.Н., Вусихис А.С., Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Рябов В.В. Термические свойства стекол и расплавов системы CaO-B₂O₃-Al₂O₃-CuO // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 2. С. 1–10. https://doi.org/10.31857/S0132665121020116
- Клюев В.П., Певзнер Б.З. Тепловое расширение и температура стеклования кальциевоборатных и кальциевоалюмоборатных стекол // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. Вып. 2. Стр. 191–204.
- Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W. On the Mechanical Properties of Lead Borate Glass // J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 381. P. 29–34. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.09.015
- 5. Бобкова Н.М. Боратные стекла как основа легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев // Изв. Нац. Акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2002. № 4. С. 14–17.
- 6. *Еремяшев В.Е., Осипова Л.М.* Люминесцентные характеристики щелочных боратных стекол // Стекло и керамика. 2010. № 10. С. 22–24.
- Пастухов Э.А., Денисов В.М., Бахвалов С.Г. Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург. 1996. С. 176–183.
- Ye N., Zhang Y., Chen W., Keszler D., Aka G. Growth of Nonlinear Optical Crystal Y_{0.57}La_{0.72}Sc_{2.71}(BO₃)₄ // J. Cryst. Growth. 2006. V. 292. № 2. P. 464–467. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.055
- Li W., Huang L., Zhang G., Ye N. Growth and Characterization of Nonlinear Optical Crystal Lu_{0.66}La_{0.95}Sc_{2.39}(BO₃)₄ // J. Cryst. Growth. 2007. V. 307. № 2. P. 405–409. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.017
- Федорова М.В., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Шевченко В.С. Выращивание кристаллов MBO₃ (M = La, Y, Sc) и LaSc₃(BO₃)₄ из растворов-расплавов системы Li-BO₂-LiF // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 5.

C. 505-510.

https://doi.org/10.7868/S0002337X13040027

- 11. Геодакян Д.А., Петросян Б.В., Степанян С.В., Варданян Р.А., Геодакян К.Д. Легкоплавкие свинецсодержащие стекла // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. TH. 2007. T. LX. № 3.
- 12. Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Гуляков В.С. Физические свойства шлаков системы CaO-SiO₂-B₂O₃, содержащей 15% Al₂O₃ и 8% MgO // Изв. вузов. Черн. металлургия. 2019. Т. 62. № 10. С. 769-773. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-769-773
- 13. Ким А.С., Акбердин А.А., Султангазиев Р.Б., Киреева Г.М. Оценка эффективности использования высокоосновных борсодержащих шлаков при выплавке экономнолегированных борсодержащих сталей // Металлург. 2018. № 1. С. 40–44.
- Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цв. металлургия. 2003. № 10. С. 13–17.
- Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 498 с.
- Slag Atlas. 2nd Edition. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH, 1995. 616 p.
- Русаков М.Р. Процессы высокоинтенсивной электроплавки и высокоинтенсивного обеднения шлаков // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта. Науч. тр. ин-та Гипроникель. М.: Руда и металлы, 2000. С. 126–138.
- Biswas K., Sontakke A.D., Majumder M., Annapurna K. Nonisothermal Crystallization Kinetics and Microstructure Evolution of Calcium Lanthanum Metaborate Glass // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. P. 143–151. https://doi.org/10.1007/s10973-009-0450-4
- Морохов П.В., Ананьин В.М., Иванников А.А., Севрюков О.Н., Сучков А.Н. Эффект объемного расслоения расплава и его проявления в вискозиметрии и дифференциальном термическом анализе // Цв. металлы. 2014. № 12. С. 38–44.
- Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
- Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.М. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2009. 174 с.
- 22. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ivanov A.V., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Effect of Lanthanide Group REM Oxides Activated Mechanically on the Surface Tension of Borate Melts // Russ. Metall. (Engl. Transl.). 2015. V. 2015. № 2. P. 85–90.
- Ivanov A.V., Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Effect of the Mechanical Activation of Ln₂O₃ Oxides (with Ln = Gd, Dy, Ho, and Lu) on the Surface Tension and Density of Borate Melts // Russ. Metall. (Endl. Transl.). 2012. V. 2012. № 8. P. 730–735.
- Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // Хим. журн. Армении. 2001. Т. 54. № 1–2. С. 36–46.
- Голубков В.В. О структурной неоднородности стеклообразного В₂О₃ // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 3. С. 238–247.
- 26. Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgowoi A.G., Pokrasin M.A. Density and Surface Tension of Heavy Liquid-Metal Coolants: Gallium and Indium // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2011. V. 2. № 5. P. 468–473. https://doi.org/10.1134/S2075113311050108
- 27. Гладких В.Н. Вискозиметрия металлургических расплавов. М.: Металлургия, 1989. 96 с.
- Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В., Пастухов Э.А. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов // Расплавы. 2011. № 4. С. 11–16.
- 29. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Belyaev V., .Tyushnyakov S., Bykov A. Viscosity and Thermal Properties of Slag in the Process of Autogenous Smelting of Copper-Zinc Concentrates // Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C. 2015. V. 124. № 2. P. 88–95. https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000078
- 30. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
- 31. *Метвеенко В.Н., Кирсанов Е.А.* Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 720–748.
- 32. *Гулоян Ю.А.* Физико-химические основы технологии стекла. Владимир: Транзит-ИКС, 2008.
- 33. *Мазелев Л.Я*. Боратные стекла. Минск: Изд-во АН БССР, 1958. С. 172.

УДК 661.183.4-911.48

ВЛИЯНИЕ ВИСКЕРОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ZrB₂/SiC

© 2022 г. В. А. Воронов^{1, *}, Ю. Е. Лебедева¹, А. С. Чайникова¹, Д. М. Ткаленко¹, А. А. Шавнев¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

> *e-mail: voronovvs89@gmail.com Поступила в редакцию 26.01.2021 г. После доработки 21.09.2021 г. Принята к публикации 22.09.2021 г.

В работе методом искрового плазменного спекания получены керамические композиционные материалы на основе $\operatorname{ZrB}_2/(20 - x)\operatorname{SiC}/x\operatorname{SiC}_w$ (x = 0.5 - 1.5 об. %) и установлено влияние содержания вискеров карбида кремния на их физико-механические и теплофизические свойства. Керамический композиционный материал $\operatorname{ZrB}_2/\operatorname{SiC}$ с содержанием 0.5 об. % вискеров карбида кремния обладал наилучшими свойствами, при этом введение карбида кремния обеспечило повышение кажущейся плотности до 99.7% и снижение открытой пористости до 0.13%, а также повышение микротвердости до 16.4 ГПа и критического коэффициента интенсивности напряжений до 5.7 МПа м^{1/2}, а значение предела прочности при изгибе – до 580 МПа.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, вискеры карбида кремния, предел прочности при изгибе, критический коэффициент интенсивности напряжений **DOI:** 10.31857/S0002337X22010134

введение

Диборид циркония ZrB_2 с гексагональной кристаллической решеткой и сильными ковалентными связями обладает высокой температурой плавления (~3245°C), высокой химической стабильностью в широком диапазоне температур и стойкостью к разрушению. Также к основным свойствам диборида циркония относятся низкая плотность (6.119 г/см³) по сравнению с другими боридами тугоплавких металлов, относительно высокая электро- и теплопроводность (1.0 × 10⁷ См/м и 60 Вт/(м K) соответственно).

Авторы [1, 2] обнаружили, что физико-механические свойства керамики могут быть значительно улучшены путем введения субмикронных керамических частиц в матрицу или на границы зерен керамической матрицы. Одной из наиболее распространенных добавок, используемых для улучшения процесса уплотнения путем взаимодействия с оксидными примесями, термических и физико-механических свойств, в частности вязкости разрушения и стойкости к окислению, является карбид кремния (SiC) [2–6]. При воздействии окислительной среды при повышенных температурах в образцах на основе керамических композиционных материалов (**ККМ**) ZrB₂/SiC щих низким давлением пара. Материалы ZrB₂/SiC обладают более высокой прочностью, вязкостью разрушения, чем ZrB₂ [2, 3, 6-8]. Улучшение механических свойств достигается за счет сохранения мелкого зерна и равномерного распределения упрочняющей фазы. ККМ на основе ZrB₂ с добавками SiC обычно получают методами горячего прессования [5, 6, 9] и искрового плазменного спекания [4, 6, 10], в частности, с комбинированным (гибридным) нагревом, включающим в себя как метод искрового плазменного спекания, так и индукционный нагрев [11, 12]. Более того, одним из факторов повышения прочности при изгибе ККМ ZrB₂/SiC является то, что SiC ограничивает рост зерна ZrB₂ во время уплотнения [2, 3, 6]. Авторы [13] подтверждают, что прочность при изгибе образцов на основе ZrB₂ увеличилась при добавлении частиц карбида кремния (30 об. % SiC) с 550 до 1100 МПа, а вязкость разрушения с 3.5 до 5.3 МПа м^{1/2}.

происходит одновременное окисление фаз ZrB_2 и SiC, что приводит к образованию на поверхности

боросиликатного стекла, препятствующего быст-

рой диффузии кислорода в объем материала, туго-

плавких силикатов и оксида циркония, обладаю-

Недавние исследования [14] показали, что прочность при изгибе горячепрессованных материалов ZrB₂/SiC контролируется размером зерна SiC. При среднем размере зерна SiC ~ 6 мкм прочность при изгибе составляла менее 400 МПа, при уменьшении размера частиц SiC до 1 мкм или меньше – достигала 900 МПа.

В [3] было установлено, что при использовании мелкодисперсного исходного порошка SiC (средний размер частиц ~0.45 мкм) в спеченной без давления керамике ZrB₂–SiC наблюдалось образование нитевидных зерен SiC длиной ~20 мкм.

В связи с высоким содержанием примесей, в частности кислородсодержащих соединений, в исходных компонентах в работе [2] предпринято введение в ККМ на основе ZrB_2/SiC частиц B_4C , C, WC и VC в сочетании с контролем атмосферы спекания, которые могут использоваться для ускорения уплотнения посредством реакционного спекания.

Однако неудовлетворительная вязкость разрушения и низкая стойкость к тепловому удару все еще препятствуют широкому применению KKM на основе ZrB_2/SiC в высокотемпературной окислительной атмосфере.

Результаты [9, 15–20] показали, что введение вискеров (нитевидных кристаллов), чешуек или коротких волокон в состав керамических материалов повышает уровень механических свойств образцов. В высокотемпературных керамических материалах вискеры карбида кремния используются в качестве компонентов армирования благодаря их высоким прочности и модулю упругости, а также химической инертности.

В работах [18, 19] отмечено, что прочность при изгибе монолитной керамики на основе ZrB_2 была значительно улучшена благодаря введению в состав до 20 об. % вискеров SiC. В образцах ККМ SiC-вискеры позволяют погасить распространение трещины, что приводит к улучшению вязкости разрушения. Однако образцы, содержащие до 20 об. % армирующей добавки, характеризуются высокой пористостью, относительная плотность составляет не более 95%.

В работах [21, 22] получены ККМ, содержащие как мелкодисперсные частицы SiC, так и нитевидные кристаллы SiC, что привело к улучшению механических свойств и сопротивления тепловому удару.

В работах [23, 24] методом горячего прессования получены дисперсно-упрочненные и слоистые ККМ состава $ZrB_2/SiC/SiC_w$. Установлено, что спеченные образцы ZrB_2 с 20 об. % вискеров SiC обладают высокой пористостью, при этом исходная морфология вискеров претерпевает значительные изменения в процессе спекания. Введение в данную систему мелкодисперсных частиц

SiC ($d_{50} = 0.5$ мкм) способствует повышению относительной плотности до 98.1%, а также увеличению предела прочности при изгибе на 12.2%.

Цель данной работы — изучение технологических подходов к получению ККМ $ZrB_2/(20 - x)SiC/xSiC_w$ (где x = 0.5-1.5 об. %) с использованием вискеров карбида кремния SiC_w с различными размерами, обладающих плотностью, приближенной к теоретической, повышенными физикомеханическими и теплофизическими свойствами, позволяющими использовать полученные материалы в элементах конструкции авиационной техники.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1: Конструкционные керамические композиционные материалы ("Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года") [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов. Для исследования физико-механических и теплофизических свойств KKM на основе ZrB_2/SiC на установке искрового плазменного спекания (ИПС) были изготовлены керамические образцы диаметром 70 и высотой 5 мм. Для получения образцов ККМ ZrB₂/(20 --x)SiC/xSiC_w (x = 0.5–1.5 об. %) использовали порошок диборида циркония (ZrB₂) со средним размером частиц 1.7 мкм, содержащий примеси (мас. %): C – 0.11, O – 0.9, N – 0.18, Hf – 0.46; порошок карбида кремния SiC со средним размером частиц 1.2 мкм, содержащий примеси (мас. %): O - 0.6, Al - 0.028, Ca - 0.01, Ni - 0.022, Fe - 0.17; вискеры карбида кремния SiC_{w1}, содержащие примеси (мас. %): Ti – 0.95, Fe – 0.76, Al – 0.17, Ca – 0.47, Y – 0.18, O – 0.77; вискеры карбида кремния SiC_{w2}, содержащие примеси (мас. %): Ti - 0.36, Fe - 0.28, Al - 0.21, Ca - 1.43, O - 1.70; графит (0.37 мас. % от общей массы шихтового материала) со средним размером частиц 1.8 мкм, содержащий примеси (мас. %): Fe – 0.12, Si – 0.10, S - 0.08, Ca - 0.08.

Для получения ККМ ZrB₂/SiC с равномерным распределением частиц в объеме проводили совместное перемешивание порошков карбида кремния, диборида циркония и графита в планетарной мельнице в течение не менее 1 ч при скорости вращения размольных стаканов не менее 300 об/мин. Материал размольной гарнитуры — карбид вольфрама WC. При этом средний размер частиц шихтового материала после перемешивания составлял 1.2 мкм. Далее к водно-спиртовой суспензии вискеров карбида кремния, полученной с применением ультразвукового диспергатора (время воздействия составляло не менее 20 мин), при активном перемешивании и диспергировании



Рис. 1. Микрофотографии вискеров карбида кремния SiC_{w1} (а) и SiC_{w2} (б).

добавляли необходимое количество ранее приготовленного шихтового материала. Время воздействия ультразвукового диспергатора определялось достижением однородной суспензии. Затем образцы помещали в сушильный шкаф при температуре 80°С для удаления жидкой фазы до постоянной массы.

Полученный порошок просеивали через сито с ячейками 200 мкм и проводили процесс спекания на установке гибридного ИПС в вакууме при температуре до 1900°С, скорости нагрева до 100°С/мин, выдержке при целевой температуре до 30 мин, усилии прессования не более 50 МПа.

Методы исследования. Открытую пористость и кажущуюся плотность образцов измеряли с помощью лабораторных аналитических весов гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 2409-95.

Микроструктуру ККМ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi SU 8010).

Фазовый состав образцов определяли на полированной поверхности с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean (Cu K_{α} -излучение).

Микротвердость измеряли при 20°С методом Виккерса (нагрузка 10–100 H, время индентирования 3 с) на полированных поверхностях ($R_a \sim 0.03$ мкм) с помощью твердомера, измерения проводили в десяти точках. K_{1c} оценивали по методу Ниихара через длину радиальных трещин, формирующихся около отпечатка алмазной пирамиды при нагрузке 100 H [26, 27].

Для измерения предела прочности при статическом трехточечном изгибе $\sigma_{\rm изг}$ образцы разрезали на балки размерами $10.0 \times 5.0 \times 60.0$ мм, а затем шлифовали до шероховатости $R_a \sim 0.3$ мкм алмазным инструментом. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на изгиб проводили четырехточечным методом согласно ГОСТ Р 57749-2017 со скоростью нагружения от 0.5 до 1.5 мм/мин и расстоянием между опорами 40.0–50.0 мм.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измеряли теплоемкость *С*_{*p*}

на приборе Netzsch при температуре от 20 до 800°С в потоке азота с экстраполяцией до 1600°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования микроструктуры вискеров карбида кремния (рис. 1) установлено, что вискеры SiC_{w1} характеризуются волокнами с длиной от 7 до 10 мкм и диаметром от 1.3 до 1.5 мкм, а вискеры SiC_{w2} – длиной от 140 до 200 мкм и диаметром от 40 до 200 нм. При этом их фазовый состав идентичен и соответствует гексагональному SiC-6H. Также на дифрактограмме были зафиксированы рефлексы кремния и оксида кремния SiO₂ (кварца) (рис. 2).

В табл. 1 представлены значения открытой пористости и кажущейся плотности образцов ККМ на основе $ZrB_2/(20 - x)SiC/xSiC_w$ (x = 0.5-1.5 об. %). Установлено, что с увеличением содержания вискеров в составе ККМ открытая пористость увеличивается, а кажущаяся плотность уменьшается. При этом при увеличении содержания вискеров до 0.5 об. % в составе ККМ открытая пористость и кажущаяся плотность выше, чем у ККМ ZrB₂/20 SiC без добавок. Вероятно, вискеры SiC_{w2} работают как спекающая добавка и дают положительный эффект в процесс консолидации. Увеличение содержания вискеров с 0.5 до 1.5 об. % дает отрицательный эффект, и открытая пористость снижается до 1.79%, а кажущаяся плотность – до 97.3%. Состав ZS05S2 имеет наилучшие показатели: открытая пористость составила 0.13%, кажущаяся плотность – 99.7%.

В случае использования вискеров SiC_{w2} микроструктура ККМ после спекания (рис. 3в, 3г) представляла гетерофазную систему с размерами зерен диборида циркония 4 мкм (серые) и карбида кремния 3 мкм (темно-серые). При этом исходная морфология вискеров в объеме спеченного ККМ отсутствовала, наблюдались отдельные вытянутые (стержневидные) кристаллиты карбида кремния с латеральным размером до 12–16 мкм и толщиной до 500–600 нм (рис. 3г).



Рис. 2. Дифрактограммы вискеров карбида кремния SiC_{w1} (а) и SiC_{w2} (б).



Рис. 3. Микрофотографии ККМ состава ZrB_2 -19.5SiC-0.5SiC_w с использованием SiC_{w1} (a, б), SiC_{w2} (в, г).

В ходе спекания ККМ при температуре выше 970°С происходило активное газовыделение с образованием белого налета на графитовой прессформе. Данный эффект вызван активным взаимодействием кислородсодержащих группировок, содержащихся в исходных компонентах, с дисперсными чешуйками графита. В ходе спекания исходная морфология вискеров SiC_{w2} претерпева-

113

Таблица 1. Результаты определения открытой пористости и кажущейся плотности образцов ККМ на основе $ZrB_2/(20-x)SiC/xSiC_w$

Состав, об. %	Маркировка	Кажущаяся плотность, %	Открытая пористость, %
ZrB ₂ -20 SiC	ZS	98.4	1.07
ZrB_2 -19.5SiC-0.5SiC _{w1}	ZS05S1	98.5	1.18
$ZrB_2 - 19SiC - 1SiC_{w1}$	ZS1S1	97.8	1.64
$ZrB_2-18.5SiC-1.5SiC_{w1}$	ZS15S1	97.3	1.78
ZrB_2 -19.5SiC-0.5SiC _{w2}	ZS05S2	99.7	0.13
$ZrB_2 - 19SiC - 1SiC_{w2}$	ZS1S2	99.1	0.43
ZrB_2 -18.5SiC-1.5SiC _{w2}	ZS15S2	98.8	0.79

ет значительные изменения, происходит их агрегация до вышеуказанных размеров. Добавление нитевидных кристаллов SiC_{w2} не влияет на однородность ККМ, увеличение содержания SiC_{w2} до 1.5 об. % приводит к их равномерному распределению между зернами ZrB₂. Однако процесс газовыделения при спекании становится более активным, что способствует образованию более пористых образцов. Изменение технологических параметров спекания (снижение скорости нагрева более чем в 3.5 раза и увеличение времени выдержки при целевой температуре в 2 раза) при получении ККМ с содержанием 1.5 об. % SiC_{w2} позволило снизить пористость, при этом наблюдались рост зерен основных компонентов и ухудшение физико-механических свойств.

В случае использования вискеров SiC_{w1} микроструктура ККМ после спекания (рис. 3а, 3б) значительно изменялась и представляла гетерофазную систему с размерами зерен диборида циркония 6 мкм (серые) и карбида кремния 4 мкм (темно-серые). При этом на микрофотографиях наблюдались области локализации карбида кремния. При увеличении концентрации вискеров области локализации увеличивались до 120-140 мкм. При исследовании данной области (указано стрелками на рис. 36) было установлено наличие оксида кремния на границе зерен карбида кремния, содержание кислорода достигало 5.6 мас. %. Данный эффект наблюдается после спекания образцов при температурах от 1600 до 1900°C, при этом необходимо исключить вероятность низкой подготовки шихтового материала. Суспензия порошков и вискеров подвергалась интенсивному ультразвуковому воздействию и далее высушенную смесь порошка многократно пропускали через сито с размером ячеек от 63 до 40 мкм.

Неравномерное распределение частиц карбида кремния в объеме ККМ при использовании вискеров SiC_{w1} отрицательно влияет также на микротвердость (снижается от 15.0 до 15.8 ГПа) и критический коэффициент интенсивности напряжений (увеличивается от 4.2 до 5.1 МПа м^{1/2}) (табл. 2). Важно отметить, что измерения проводили в десяти точках, при этом наблюдался значительный разброс значений. При использовании вискеров SiC_{w2} наилучшим значением микротвердости (16.4 ГПа) обладал состав ZS05S2, содержащий минимальное количество вискеров, что выше, чем у ККМ без добавок. Вероятно, данное значение достигается за счет более низкой пористости и высокой кажущейся плотности.

При увеличении содержания вискеров в составе ККМ повышалось значение критического коэффициента интенсивности напряжений в диапазоне от 5.7 до 6.4 МПа м^{1/2}, а микротвердость уменьшалась до 15.9 ГПа. При введении вискеров SiC_{w2} с длиной до 200 мкм и диаметром до 200 нм

Таблица 2. Результаты определения микротвердости и критического коэффициента интенсивности напряжений образцов ККМ на основе $ZrB_2/(20 - x)SiC/xSiC_w$

× ·	21 3	<i>,</i> , , , ,
Маркировка	Микротвердость, ГПа	$K_{\mathrm{I}c}$, МПа м $^{1/2}$
ZS	16.2	5.2
ZS05S1	15.8	5.1
ZS1S1	15.3	4.7
ZS15S1	15.0	4.2
ZS05S2	16.4	5.7
ZS1S2	16.1	6.0
ZS15S2	15.9	6.4

площадь границ раздела между SiC и ZrB₂ увеличивается, а остаточные напряжения в ККМ после спекания уменьшаются. При этом был установлен путь распространения трещин, который "угасал" и/или разветвлялся вдоль нитевидных кристаллов и частиц карбида кремния. Выявлено, что благодаря синергетическому эффекту нитевидные кристаллы и дисперсные частицы SiC поглощают энергию распространения трещины во время разрушения и таким образом увеличивают вязкость разрушения.

При определении прочностных характеристик было установлено, что образцы, содержащие вискеры SiC_{w1}, обладали более низкими физико-механическими свойствами, чем образцы, содержащие вискеры SiC_{w2}. Для определения предела прочности при статическом трехточечном изгибе образцов ККМ были изготовлены балки с габаритными размерами 4.5 × 4.5 × 60.0 мм. Испытания на изгиб проводили при различной скорости нагружения (от 0.5 до 1.5 мм/мин), при этом варьировалось расстояние между опорами от 40 до 50 мм. Результаты испытаний приведены на рис. 4. Образцы ККМ, содержащие вискеры SiC_{w1}, характеризовались широким разбросом значений предела прочности: от 190 до 380 МПа. При этом установлено, что увеличение скорости нагружения и расстояния между опорами при повышении содержания вискеров в ККМ значительно ухудшает свойства. Образцы ККМ, содержащие вискеры SiC_{w2}, характеризовались более равномерным распределением значений прочности, которые находились в диапазоне от 390 до 580 МПа. При этом также установлено, что увеличение скорости нагружения и расстояния между опорами при повышении содержания вискеров в ККМ ухудшает свойства в среднем на 5-7%. Установлено, что при расстоянии между опорами 40 мм и скорости нагружения 1.0 мм/мин достигается максимальное значение предела прочности при изгибе – 580 МПа (ZS05S2). Введение вискеров SiC_{w2} в образцы ККМ повышает предел прочности при изгибе на 10-15% относительно ZS без



Рис. 4. Результаты определения предела прочности при изгибе образцов ККМ на основе $ZrB_2/(20 - x)SiC/xSiC_w$: расстояние между опорами 40 (a), 50 мм (б).

добавок. Вероятно, ухудшение физико-механических свойств при увеличении содержания вискеров в составе ККМ связано с локализацией частиц карбида кремния при спекании, что приводит к их неравномерному распределению в объеме ККМ.

Методом ДСК для составов ZS05S1, ZS05S2 и ZS1S2 определена теплоемкость в диапазоне температур от 20 до 800°С (рис. 5). Установлено, что значения теплоемкости при комнатной температуре составляют 423–456 Дж/(кг К), а при 800°С – от 697 до 792 Дж/(кг К). В соответствии с методикой, разработанной во ФГУП "ВИАМ", были определены значения теплоемкости от 800 до 1600°С, которые составили для ZS05S1, ZS05S2 и ZS1S2 от 760 до 846 Дж/(кг К) при 1600°С. Результаты исследований также показали, что химический состав, содержание и морфология вискеров карбида кремния существенно влияют на теплофизические свойства ККМ.



Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости для составов ZS05S1, ZS05S2, ZS1S2.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 1 2022

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИПС получены образцы ККМ на основе $ZrB_2/(20 - x)SiC/xSiC_w$ (x = 0.5-1.5 об. %) и показано влияние морфологии и содержания вискеров карбида кремния на их физико-механические и теплофизические свойства.

Установлено, что введение 0.5 об. % вискеров карбида кремния SiC_w с длиной частиц от 7 до 200 мкм и диаметром от 40 нм до 1.5 мкм в состав ККМ ZrB₂/SiC позволяет получать образцы с плотностью, близкой к теоретической (кажущаяся плотность 99.7%, открытая пористость – 0.13%), а также повысить микротвердость до 16.4 ГПа, критический коэффициент интенсивности напряжений до 6.4 МПа м^{1/2} и значение предела прочности при изгибе до 580 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Niihara K., Nakahira A., Vincentini P. Advanced Structural Inorganic Composites. Trieste: Elsevier, 1990. P. 637–664.
- Mallik M., Roy S., Ray K. Effect of SiC Content, Additives and Process Parameters on Densification and Structure–Property Relations of Pressureless Sintered ZrB₂–SiC Composites // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 2915–2932.
- Zhang S., Hilmas G., Fahrenholtz W. Mechanical Properties of Sintered ZrB₂–SiC Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 893–901.
- Ikegami M., Guo S., Kagawa Y. Densification Behavior and Microstructure of Spark Plasma Sintered ZrB₂-Based Composites with SiC Particles // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 769–774.
- Patel M., Singh V., Reddy J. Densification Mechanisms during Hot Pressing of ZrB₂-20 vol. % SiC Composite // Scr. Mater. 2013. V. 69. P. 370-373.

- Quo S. Densification of ZrB₂-Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: a Review // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 995–1011.
- Zhu M., Wang Y. Pressureless Sintering ZrB₂–SiC Ceramics at Low Temperatures // Mater. Lett. 2009. V. 63. P. 2035–2037.
- Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния с применением золь-гель метода в объеме SiCкерамики // Комп. и наностр. 2014. Т. 6. № 4. С. 198–211.
- Han J., Hu P., Zhang X. Oxidation-Resistant ZrB₂–SiC Composites at 2200°C // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. P. 799–806.
- Akin I., Hotta M., Sahin F. Microstructure and Densification of ZrB₂–SiC Composites Prepared by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 2379–2385.
- 11. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // Тр. ВИАМ. 2014. № 6. С. 11–16.
- Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // Авиац. мат. и техн. 2014. № S6. С. 11–16.
- Chamberlain A., Fahrenholtz W., Hilmas G. High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 6. P. 1170–1172.
- Zhu S., Fahrenholtz W., Hilmas G. Influence of Silicon Carbide Particle Size on the Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Diboride-Silicon Carbide Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 2077–2083.
- Yang F, Zhang X., Han J. Characterization of Hot-Pressed Short Carbon Fiber Reinforced ZrB₂–SiC Ultra-High Temperature Ceramic Composites // J. Alloys. Compd. 2009. V. 472. P. 395–399.
- 16. Zhou S., Wang Z., Zhang W. Effect of Graphite Flake Orientation on Microstructure and Mechanical Prop-

erties of ZrB₂–SiC–Graphite Composite // J. Alloys. Compd. 2009. V. 485. P. 181–185.

- Zhu T., Xu L., Zhang X. Densification, Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂–SiC_w Ceramic Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 2893–2901.
- Zhang X., Xu L., Du S. Fabrication and Mechanical Properties of ZrB₂–SiC_w Ceramic Matrix Composite // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 1058–1060.
- Zhang X., Xu L., Du S. Spark Plasma Sintering and Hot Pressing of ZrB₂-SiC_w Ultra-High Temperature Ceramics // J. Alloys. Compd. 2008. V. 466. P. 241–245.
- Lin J., Huang Y., Zhang H. Damage Resistance, R-Curve Behavior and Toughening Mechanisms of ZrB₂-Based Composites with SiC Whiskers and ZrO₂ Fibers // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 2690–2698.
- Wang H., Wang C., Yao X. Processing and Mechanical Properties of Zirconium Diboride-Based Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 7. P. 1992–1997.
- Zhang X., Xu L., Du S. Thermal Shock Behavior of SiC Whisker-Reinforced Diboride Ultrahigh-Temperature Ceramics // Scr. Mater. 2008. V. 59. № 1. P. 55–58.
- Chen D., Xu L., Zhang X. Preparation of ZrB₂ Based Hybrid Composites Reinforced with SiC Whiskers and SiC Particles by Hot-Pressing // Int. J. Refract. Hard. Met. 2009. V. 27. P. 792–795.
- 24. *Zhanga L., Weib C., Lib S.* Mechanical and Thermal Shock Properties of Laminated ZrB₂-SiC/SiC_w Ceramics // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 6503–6508.
- 25. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" // Авиац. матер. техн. 2015. № 1. С. 3–33.
- Niihara K., Morena R., Hasselman D. Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios // J. Mater. Sci. Lett. 1982. V. 1. P. 13–16.
- Niihara K. A Fracture Mechanics Analysis of Indentation-Induced Palmqvist Crack in Ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 1983. V. 2. P. 221–223.