СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 11, 2021

Способы получения высокочистого мышьяка и его соединений	
В. А. Федоров, Т. К. Менщикова, А. И. Варгунин, К. С. Никонов, М. Н. Бреховских, О. Е. Мыслицкий	1161
Твердые растворы на основе ферритов: типы структур, получение, свойства, перспективы применения	
Д. А. Винник, С. А. Гудкова, В. Е. Живулин, Е. А. Трофимов	1174
Индуцированные электрическим полем примесные явления в монокристаллах <i>p</i> -GaSe	
А. Ш. Абдинов, Р. Ф. Бабаева	1185
Синтез Cu _{2 – n} Se при автоволновом горении порошковой смеси элементов	
Д. Ю. Ковалев, Г. Р. Нигматуллина, Н. Н. Биккулова	1190
Линейный коэффициент теплового расширения железа различного изотопного состава	
Ю. С. Белозеров, А. В. Князев, Б. Н. Кодесс, А. С. Шипилова, М. О. Стешин, О. Ю. Трошин, А. Д. Буланов	1202
Исследование химической фиксации углекислого газа на порошках оксида цинка, полученных механическим размолом	
И. А. Пронин, Н. Д. Якушова, И. А. Аверин, А. А. Карманов, А. С. Комолов, М. М. Сычев, В. А. Мошников, Е. И. Теруков	1207
Исследование ближнего и дальнего порядка в диоксиде циркония, допированном иттербием	
С. Н. Шкерин, Е. С. Ульянова, Э. Г. Вовкотруб	1213
Извлечение из растворов катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} ионитами на основе фосфатов титана(IV)	
Р. И. Корнейков, В. И. Иваненко, С. В. Аксенова, А. А Широкая, А. И. Новиков	1220
Кристаллическая структура, люминесцентные и термодинамические свойства замещенных апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$)	
Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, А. С. Александровский, Ю. Ф. Каргин, Е. О. Голубева, В. М. Денисов	1226
Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты)	
О. П. Лазукина, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов	1235
Особенности морфологии супрамолекулярных структур на основе силикатов натрия и кластерных анионов бора $[B_{10}R_{10}]^{2-}$ (R = H, Cl)	
В. К. Скачкова, Е. А. Малинина, Л. В. Гоева, А. В. Грачев, В. В. Авдеева, И. В. Козерожец, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин, Н. Т. Кузнецов	1241
Примесное поглощение ионами меди(II) в молибденсодержащем теллуритно-цинкатном стекле	
О. А. Замятин, Д. А. Лексаков, З. К. Носов	1246
Электрические свойства $\mathrm{Gd_2Zr_2O_7}$, допированного бериллием	
А. В. Шляхтина, Н. В. Горшков, И. В. Колбанев, К. И. Шефер, А. В. Касьянова, Д. А. Медведев	1253

Структура, текстура и субструктура фольги на последовательных стадиях прокатки сплава Cu-36.4Pd (ат. %)	
В. М. Иевлев, А. И. Донцов, С. В. Горбунов, Т. Н. Ильинова, С. В. Канныкин, А. С. Прижимов, Н. Р. Рошан, К. А. Солнцев	1264
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–Si	
П. А. Лазарев, А. Е. Сычев, О. Д. Боярченко, А. В. Аборкин	1272

УДК 544.659

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. В. А. Федоров¹, Т. К. Менщикова^{1,} *, А. И. Варгунин¹, К. С. Никонов¹, М. Н. Бреховских¹, О. Е. Мыслицкий¹

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

> *e-mail: fedorov@igic.ras.ru Поступила в редакцию 08.04.2021 г. После доработки 19.07.2021 г. Принята к публикации 20.07.2021 г.

Изложены результаты физико-химических и технологических основ, находящихся в патентной информации и научно-технических источниках, по получению высокочистых мышьяксодержащих соединений из различного сырья. Значительное внимание уделено переработке нетрадиционного сырья (продуктов детоксикации люизита, отходов цветной металлургии и производства вторичных полупроводниковых материалов $A^{III}B^V$). Получены и охарактеризованы образцы мышьяксодержащих веществ (элементный мышьяк, трихлорид и триоксид мышьяка, арсин) с содержанием лимитируемых примесей менее 1×10^{-4} мас. %.

Ключевые слова: мышьяк, оксид мышьяка, трихлорид мышьяка, арсин, триалкиларсениты

DOI: 10.31857/S0002337X2111004X

введение

Высокочистый мышьяк необходим для создания и производства современных полупроводниковых материалов типа А^{ШВV}и, прежде всего, арсенида галлия и его твердых растворов. Физикохимические свойства полупроводниковых и оптических материалов существенно зависят от чистоты исходных веществ. Необходимы вещества с минимальным суммарным содержанием лимитируемых микропримесей — не более 1×10^{-4} мас. %. Особенно жесткие требования предъявляются к мышьяку, используемому в технологии материалов для микроэлектроники, по содержанию примесей меди, цинка, кремния, углерода, серы, селена, теллура и кислорода. В этой связи разработка методов и технологии глубокой очистки мышьяка приобретает особую значимость.

Имеющиеся в литературе данные и наш опыт свидетельствуют о том, что получение высокочистого мышьяка представляет собой весьма сложную проблему [1, 2]. Главная трудность заключается в отсутствии прямых методов глубокой очистки непосредственно элементного технического мышьяка. Наибольшее распространение получили вопросы, связанные с синтезом мышьяксодержащих веществ (AsCl₃, As(OR)₃, AsH₃), последующей их переработкой в высокочистые продукты и восстановлением или термическим разложением до элементного мышьяка и финишной сублимацией. Существующие технологические схемы являются весьма сложными и требуют обеспечения особых мер экологической безопасности.

В РФ отсутствуют рудные месторождения мышьяксодержащих источников, поэтому поиск и разработка альтернативной и технологической сырьевой базы имеет важное значение.

Целью настоящей работы являются поиск и отбор патентной информации и основополагающих литературных источников по способам получения, технологии (аппаратуре) высокочистых мышьяка и его соединений в ведущих странах: Россия (СССР), США, Япония, Германия и Китай. Обобщены источники информации за последние 15–20 лет по следующим проблемам:

 способы получения элементного мышьяка из различного сырья;

 способы получения высокочистого мышьяка и его соединений;

— устройства и аппаратура для выделения и глубокой очистки мышьяксодержащих веществ.

Значительное внимание уделено анализу методов получения высокочистых мышьяксодержащих соединений (AsCl₃, AsH₃ и As₂O₃), проблеме комплексной очистки высокочистого арсина и элементного мышьяка квалификаций 6N и 7N.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МЫШЬЯКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Сублимация. Для очистки технического мышьяка широко применяется сублимационный метод, основанный на различии в составах твердой фазы и образующегося из нее пара. Высокие значения давления насышенного пара мышьяка позволяют осуществлять его очистку главным образом от труднолетучих примесей. Практическое применение находит сублимация в вакууме и в потоке инертного газа или водорода. Наиболее полно этот процесс рассмотрен в [3-7]. Предложены различные варианты проведения сублимации, например, однократный или многократный процессы в многосекционной ампуле. Сублимация мышьяка в токе водорода [8] особенно эффективна для удаления примеси серы. С целью повышения эффективности очистки от примесей халькогенов предложено [8] проводить очистку в токе водорода в присутствии арсина (5-15 об. % в газовой смеси) и при температуре от 975 до 1100 К в зоне испарения.

Действительно, очистка сублимационным способом технического мышьяка, выделяемого из традиционного и нетрадиционного сырья, дает возможность получить материал квалификации "ос. ч." [4, 6, 9].

Кристаллизация. Для получения мышьяка в виде монолитных слитков с пониженным содержанием примесей может быть использован метод направленной кристаллизации из расплава. Применение кристаллизации из расплава в случае элементного мышьяка осложнено тем, что давление его паров в тройной точке превышает 30 атм при температуре 817°С [10]. В работе [10] изложены результаты исследований по разработке физико-химических и технологических основ получения элементного мышьяка высшей квалификации (99.99999 мас. %) из традиционного (сульфидная руда As₂S₃) и нетрадиционного (продуктов разложения химического оружия - люизита) сырья с применением в качестве финишной стадии глубокой очистки мышьяка направленной кристаллизацией из расплава. Физико-химические основы данного метода изложены в [11–15]. Процессы отгонки оксидов и сублимации проводили в кварцевой ампуле диаметром 12–15 мм с загрузкой до 130 г исходного мышьяка в две стадии. На первой стадии происходило удаление летучих оксидов мышьяка и остаточных газов (230-300°С). Далее ампулу вакуумировали и помещали в термический блок [9] установки сублимационной очистки. Процесс сублимации проводили при температуре в зоне испарения 500-550°С, зоне конденсации – 300–350°С. Для получения компактной загрузки ампулу помещали таким образом, чтобы происходило направленное формирование крупнокристаллического слитка, занимающего не менее 60% объема конденсатора. Направленную

кристаллизацию расплава мышьяка осуществляли в ростовом блоке. При начальной скорости перемещения ампулы с расплавом мышьяка, равной 5–10 мм/ч, обеспечивалось формирование 1–2 монокристаллических блоков, рост которых протекал при эффективном оттеснении примесей границей кристалл—расплав.

В [15] показано, что предварительная сублимация в сочетании с кристаллизационной стадией позволяет получать крупнокристаллические слитки мышьяка со значением остаточного удельного сопротивлении $\gamma_{4,2} = 8000-10000$, где $\gamma_{4,2}$ определяется как $R_{293 \text{ K}}/R_{4.2 \text{ K}}$. Эти данные являются интегральной оценкой чистоты материала и свидетельствуют о низком содержании микропримесей в очищенном мышьяке. Для не электрически-активных примесей удельное сопротивление не будет являться показателем их концентраций.

В [9] приведена технологическая схема получения высокочистого мышьяка квалификации 7N направленной кристаллизацией расплавленного мышьяка марки 6N.

Получены слитки мышьяка длиной около 100 мм, каждый из которых состоял из 1–2 монокристаллических блоков. Величина $\gamma_{4.2}$ находится в пределах 8000–12000. Содержание примесей: Al, Fe, Na, Pb, S, Te – менее 1 × 10⁻⁶, Si – 1 × 10⁻⁷, Mn, Cu – 2 × 10⁻⁷, Cr – 5 × 10⁻⁷, Mg – 6 × 10⁻⁸, Zn – 3 × × 10⁻⁷ мас. %.

На основании изложенного можно заключить, что метод направленной кристаллизации дает возможность получать мышьяк уникальной чистоты (99.99999 мас. %), пригодный для наиболее прецизионных областей применения.

Получение высокочистого мышьяка из химических соединений. Современное состояние проблемы производства высокочистого мышьяка из различного сырья рассмотрено в обзорах [1, 11, 13]. Очистка триоксида мышьяка производится физико-химическими методами с последующим восстановлением до элементного мышьяка углем. В настоящее время этот способ практически не применяется.

Гидридный метод включает в себя синтез арсина [11], например гидролизом арсенида магния, его осушку и глубокую очистку, последующее восстановление или разложение до элементного мышьяка. Гидридная технология обеспечивает получение наиболее чистого элементного мышьяка.

Данные по глубокой очистке технического мышьяка показывают, что только комбинация методов обеспечивает требуемую степень чистоты AsH₃. Первая стадия очистки (рис. 1) осуществляется в условиях синтеза арсина [11], т.е. при гидролизе арсенида магния, при этом не образуются гидриды элементов VI группы и, следовательно, происходит очистка от примесей селена и серы. От



Рис. 1. Номограмма поведения примесей при получении высокочистого AsH_3 : $1 - H_2O$; 2 - углеводороды; <math>3 - S, Se, Te (сумма); 4 -металлы.

примесей углеводородов арсин эффективно очищается низкотемпературной ректификацией или фракционной дистилляцией. На стадии абсорбционно-адсорбционной очистки углем БАУ селективно поглощаются гидриды серы, селена и теллура.

В настоящее время для получения высокочистого мышьяка на базе традиционного и нетрадиционного сырья наиболее отработана и эффективно функционирует в промышленном варианте хлоридная схема.

Исходный AsCl₃ синтезируют из элементов или растворением As₂O₃ в HCl. Оптимальная схема очистки трихлорида мышьяка включает в себя следующие стадии: экстракцию примесей концентрированной HCl или предварительную дистилляцию, химико-термическую обработку при $800-1000^{\circ}$ С, адсорбцию примесей на активированном угле БАУ в паровой фазе и двухстадийную ректификацию [1]. Восстановление AsCl₃ осуществляется водородом. Процесс протекает с высоким выходом целевого продукта (до 99.9%) при $850-900^{\circ}$ С в избытке водорода. Конденсат мышьяка затем дополнительно сублимируют в вакууме. В результате получают продукт с содержанием основного вещества 99.9999 мас. % (6N).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

Триоксид мышьяка. В патентной литературе имеется информация о способах выделения технического As_2O_3 из различного сырья [14–23]. Так, в [14, 15] приведены способы переработки материалов, содержащих сульфиды мышьяка(III) и (V). Следует отметить промышленные способы получения достаточно чистого триоксида мышьяка из отходов переработки руд цветных металлов. Так, предложено [18] осуществлять процесс, включающий обжиг шихты в присутствии углерода в атмосфере кислорода воздуха при 700°С с последующей конденсацией продукта с содержанием основного вещества не ниже 99.7%.

В [23] представлены патентные исследования по способам и аппаратуре для получения высокочистого оксида мышьяка (As₂O₃), выделенного из отходов промышленного производства. Приведенные результаты полезны для разработки технологических схем получения высокочистого элементного мышьяка.

Способ получения As_2O_3 особой чистоты из технического продукта, извлекаемого из различного сырья, сублимацией в вакууме предложен в [19], причем процесс проводят в реакторе с тремя зонами с температурным градиентом в каждой. В [20] рекомендуется непрерывный процесс, отличающийся от предыдущего тем, что загрузку осуществляют в непрерывном режиме и обжиг проводят при давлении 150–500 мм рт. ст. и температуре 400–850°С. Степень извлечения триоксида мышьяка достигает 96.3%, чистота – 99.0%.

Производство As_2O_3 из арсенида галлия предложено в [23] с целью утилизации отходов полупроводникового производства GaAs. Анализ научнотехнической информации [1, 13] показывает, что рациональной схемой получения высокочистого триоксида мышьяка 6N является гидролиз $AsCl_3$ "ос. ч.". Аналогичные результаты по высокому качеству As_2O_3 были получены в [21] путем разложения высокочистых триалкиларсенитов.

Изложенный выше анализ патентной и научно-технической информации дает возможность заключить: сублимация триоксида мышьяка в вакууме дает возможность получить товарный продукт чистотой 99.995 мас. %; наиболее перспективным способом является синтез As_2O_3 квалификации 99.9999 мас. % из промежуточных соединений (AsCl₃ и As(OR)₃ "ос. ч.").

Трихлорид мышьяка особой чистоты находит широкое применение в производстве различных полупроводниковых материалов A^{III}B^V. Поэтому информация о способах получения и глубокой очистки AsCl₃ имеет важное практическое значение [1]. Самым распространенным способом



Рис. 2. Номограмма поведения примесей при глубокой очистке трихлорида мышьяка (штриховая линия – предел обнаружения). *1* – органические вещества; *2* – вода; *3* – кремний; *4* – сера; *5* – труднолетучие хлориды; *6* – селен; *7* – теллур.

синтеза $AsCl_3$ является жидкофазное гидрохлорирование As_2O_3 концентрированной HCl.

Различные модификации этого способа представлены в патентной литературе. Так, в [22] предлагается при растворении As_2O_3 в HCl добавлять концентрированную H_2SO_4 для связывания образующейся воды. Выход целевого продукта увеличивается с 73 до 95%.

В последнее время все большее распространение приобретают способы синтеза $AsCl_3$ непосредственно из элементов. В [24] предложено синтезировать трихлорид мышьяка из элементов в жидком $AsCl_3$ при температуре $18-30^{\circ}C$. Легко видеть, что имеется ряд существенных трудностей при реализации этого процесса. Присутствие влаги в исходном мышьяке служит причиной образования на его поверхности оксидной пленки, которая затрудняет диффузию хлора, тем самым значительно увеличивая продолжительность процесса. Следовательно, возникает необходимость удаления поглощенной влаги из образца перед операцией хлорирования. Мышьяк целесообразно хлорировать газообразным хлором [25], трихлорид мышьяка обладает целым рядом преимуществ по сравнению с жидкофазным хлорированием порошкообразного мышьяка в среде трихлорида мышьяка или HCl.

Рассмотрим кратко способы глубокой очистки AsCl₃ – ключевого промежуточного вещества при получении высокочистого мышьяка и его соединений.

Ректификация AsCl₃. Физико-химические основы ректификационной очистки трихлорида мышьяка детально проанализированы в [25].

Дистилляционной очистке трихлорида мышьяка от лимитируемых примесей $SiCl_4$, $GeCl_4$ посвящены патенты [26, 27].

Адсорбционные методы очистки обладают высокой селективностью. Они нашли широкое применение в технологии получения AsCl₃ особой чистоты. Наибольший интерес представляет парофазный вариант адсорбшионной очистки. при котором снижается поглощение основного вещества, уменьшается вероятность загрязнения очищаемой основы (AsCl₃) примесями, содержащимися в адсорбенте [25]. Наиболее селективным адсорбентом для трихлорида мышьяка является активированный уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74). вариант процесса – парофазный. В этом случае имеет место избирательное, по сравнению с ректификацией, извлечение примесей соединений элементов VI группы, металлов, хлорорганических веществ. Суммарное содержание указанных примесей после адсорбционной очистки не превышает $10^{-5} - 10^{-6}$ мас. %.

Экстракция. Обоснованным считается применение экстракционной очистки $AsCl_3$ с помощью концентрированной HCl, особенно в тех случаях, когда содержание примесных элементов в исходном сырье велико $10^{-1}-10^{-3}$ %. Эффективной очистки экстракционным методом удается достичь благодаря высокому значению коэффициента распределения большинства примесей в системе $AsCl_3$ -HCl (соотношение 1 : 1, температура 20°C) и ограниченной растворимости HCl в $AsCl_3$ [25]. Этот способ особенно эффективен для удаления примесей металлов, хлорорганических веществ и кремния на предварительных стадиях глубокой очистки $AsCl_3$, предшествующих ректификации и адсорбции.

В работах [26–28] исследованы равновесия жидкость—пар, твердое тело—пар, жидкость—жидкость, кристалл—расплав в системах основное вещество примесь. Полученные данные явились физико-химической основой для разработки процессов глубокой очистки летучих веществ: галогенидов, гидридов, металлорганичеких соединений, простых веществ.

На рис. 2 представлена номограмма поведения примесей при очистке AsCl₃. На стадии предва-



Рис. 3. Технологическая блок-схема получения высокочистого трихлорида мышьяка и металлического мышьяка.

рительной ректификации снижается концентрация примесей труднолетучих хлоридов металлов, а также хлорорганических веществ, легколетучих форм серы (SO₂, SO₂Cl₂), кремния (SiCl₄), в меньшей мере труднолетучих соединений кремния (Si₂OCl₆, Si₂Cl₆), селена (SeOCl₂). Очистка AsCl₃ ректификацией от хлористой серы (S₂Cl₂), мышьякорганических соединений малоэффективна. Удаление этих примесей достигается использованием адсорбционных методов и (**XTO**) химикотермической обработки. *XTO AsCl*₃ рассматривается как один из способов глубокой очистки с целью удаления хлорорганических и мышьякорганических примесей [28].

Таким образом, рассмотренные способы глубокой очистки трихлорида мышьяка (ректификация, адсорбция, экстракция и ХТО) являются высокоэффективными для удаления лишь определенных классов примесей. Однако каждый из них не является универсальным и для получения AsCl₃ особой чистоты (квалификация 6N) необходима комбинация нескольких методов очистки в рамках единой комплексной технологической схемы.

Технологические схемы получения высокочистого трихлорида мышьяка. В основу разработки комплексных схем (рис. 3) глубокой очистки AsCl₃ из различного сырья [25] положен принцип постадийного удаления примесей с учетом генетических особенностей перерабатываемого сырья. Основной особенностью является лабильность химических форм халькогенидов, кремния, кислорода и органических веществ. Обобщены также альтернативные схемы получения высокочистого AsCl₃ из продуктов детоксикации люизита. Анализ результатов различных вариантов синтеза AsCl₃ показал, что наиболее рациональным является метод прямого хлорирования компактного продукта, полученного сублимацией технического мышьяка при пониженной температуре (150°С). Содержание примесей в синтезированном AsCl₃ находится на уровне $n \times 10^{-4}$ мас. %. Достоинством этого способа синтеза является также обеспечение стабильности образующихся химических форм примесей в последующих процессах глубокой очистки мышьяка.

Таким образом, наиболее простой является схема переработки AsCl₃, синтезированного хлорированием при пониженной температуре сублимата мышьяка. По существу, здесь используется лишь один высокоэффективный метод очистки ректификация. Трихлорид мышьяка после финишной очистки характеризуется низким содержанием микропримесей (мас. %): Mn, Mg, Pb, Cu, Fe, Ni, Al, Cr, $Zn \le 2 \times 10^{-6}$; Sb, Sn (сумма) $\le 5 \times 10^{-6}$; $Si \le 5 \times 10^{-6}$; $S < 5 \times 10^{-6}$; $Se < 1 \times 10^{-6}$; $Te < 1 \times 10^{-8}$; органические вещества $<5 \times 10^{-5}$; вода $<1 \times 10^{-4}$. Восстановление очищенного AsCl₃ "ос. ч." водородом обеспечивает получение мышьяка квалификации 6N [28-32]. Весь процесс получения высокочистого вещества включает четыре основных сталии:

- направленный синтез;

стабилизацию химических форм примесей;

 высокоэффективные, многоступенчатые процессы разделения;

– финишную очистку [32].

Арсин. Гидрид мышьяка AsH₃ используется для получения высокочистого элементного мышьяка. Применяемая в настоящее время хлоридная технология глубокой очистки [29] обладает существенными недостатками, в числе которых сравнительно низкий выход готовой продукции и значительные потери с солянокислыми стоками.

Освоенный в промышленности способ синтеза арсина заключается во взаимодействии с растворами кислот продуктов спекания соответствующего элемента с магнием или цинком [33]. Усовершенствованием этого метода является проведение гид-

ролиза в газовой фазе [34]. В связи с доступностью бор- или алюмогидридов шелочных металлов имеется тенденция к синтезу гидрида мышьяка химическим восстановлением его соединений [33]. Фундаментальные научные основы получения гидридов традиционными методами, их глубокой очистки и анализа представлены в [35]. В [36] приведены сведения о получении арсина гидролизом арсенида цинка. В [37] представлен способ синтеза арсина, согласно которому реакционный раствор, содержащий арсенаты щелочных металлов и неорганические кислоты в определенном соотношении, пропускают через слой цинка (магния). В [38] осуществляют двухстадийный синтез арсина: на первой стадии взаимодействием As_2O_3 с раствором щелочи получают NaAsO₂, далее раствор подкисляют H₂SO₄ и вводят порошок цинка:

$$2NaAsO_{2} + 6Zn + 7H_{2}SO_{4} \xrightarrow{20^{\circ}C} 2AsH_{3} + Na_{2}SO_{4} + 6ZnSO_{4} + 4H_{2}O.$$

Содержание арсина в газовой фазе достигает 50%.

Химические методы синтеза не селективны — одновременно с целевым продуктом выделяются гидриды присутствующих в реакционной среде примесных элементов (Si, Ge, N, P, As, Sb, S, Se, Te), а также такие примеси, как углеводороды и CO_2 , что требует сложной многоступенчатой очистки [39]. В значительных количествах образуется побочный продукт — водород. Химический способ синтеза арсина из элементов в токе смеси аргона с водородом при пониженном давлении [40] не отличается производительностью и заметным выходом целевого продукта.

Начиная с середины XX века внимание исследователей привлекает электрохимический синтез гидридов [41, 42].

Электрохимические методы синтеза арсина. Сведения по электрохимии мышьяка систематизированы в [43, 44]. В [45] особое внимание уделено решению практических задач, в том числе синтеза арсина. Электрохимическое восстановление мышьяка в разных степенях окисления можно представить схемой

$$As^{5+} \to As^{3+} \to As^{0} \to AsH_{3}.$$
 (1)

Восстановление элементного мышьяка. Согласно схеме (1), восстановление элементного мышьяка является наиболее энергетически выгодным. При катодной поляризации мышьякового электрода одновременно происходят два электрохимических процесса: выделение водорода и восстановление мышьяка до арсина [46]. Рассматриваются два варианта образования арсина [45]. На поверхности мышьякового катода генерируются ионы арсенида, взаимодействующие с

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

протонами (в кислых растворах) с образованием водорода или арсина:

As
$$\xrightarrow{3\overline{e}}$$
 As³⁻ $\xrightarrow{H^+}$ AsH₃ (2)

Возможен другой механизм, согласно которому предварительно на поверхности мышьяка восстанавливаются молекулы воды. Образование арсина, по мнению авторов [46], происходит путем диспропорционирования поверхностных гидридов AsH и AsH₂, которое является лимитирующей стадией. Возможно и их прямое восстановление [47]

$$AsH_2 + H_2O + \overline{e} = AsH_3 + OH.$$
(3)

Такая схема скорее всего реализуется в щелочной среде, в которой выход по току арсина в области 0.01–0.1 А/см² не зависит от плотности тока и, следовательно, стадия, лимитирующая скорость процесса в целом, не является электрохимической [45]. Избыток ионов ОН⁻ облегчает диспропорционирование поверхностных гидридов [48].

Видимо, при нанесении на электрод покрытия мышьяк образует слои не α -, а иной модификации [47, 49]. С увеличением чистоты мышьяка до 99.999% и выше выход по току арсина возрастает.

Согласно [48, 50], арсин с выходом 95–98% можно получить при использовании катода из высокочистого мышьяка в нейтральной и щелочной средах. Установлено, что выход арсина в растворе 1 M Na₂SO₄ увеличивается с ростом плотности тока от 0.01 до 0.9 A/cm² [50, 51], тогда как в 1 M NaOH такая зависимость не обнаружена [48]. Осуществлен синтез высокочистого арсина на установке производительностью 20–25 г/ч с катодом из чистого α -As при (20–30)°C и 0.1 A/cm² в 1 M Na₂SO₄ [50].

Существенным недостатком синтеза арсина восстановлением мышьяка является образование мелкодисперсного осадка (0.46 г/А ч при электролизе в 1 М K_2 HPO₄ [51]), который содержит как твердые гидриды (AsH₂)_n, так и частицы элементного мышьяка, выделяющиеся вследствие диспергирования катода. Отмечается [50, 51], что этот процесс протекает тем интенсивнее, чем выше pH. Тем не менее, предложено на основе процесса восстановления α -мышьяка в щелочной среде создать генератор арсина [48].

В [52—54] представлена конструкция такого генератора. Предложено использовать его для замены баллонов со сжиженным газом в технологии MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [55]. С этой целью устройство выполнено в виде емкости с единственным выходом газа. Электролитом является концентрированный раствор щелочи. Насыпной катод, представляющий собой гранулы мышьяка в полимерной сетке, снабжен токоподводом из свинца. Для подавления выделения кислорода применяется растворимый или легко окисляемый ("жертвенный") анод из As, Mo, W, Cd, Pb или redox-пар MnO_2/MnO_3 , Fe(OH)₂/Fe₃O₄ и т.д. Для предотвращения отложения на катоде малоэлектропроводных продуктов их восстановления рекомендуется [53] применять катионообменную мембрану типа Nafion. Выход арсина по току составляет 45% [52], 90% [54] и до 97% при плотности тока 0,02 A/см² [53]. Отмечается [54], что к концу срока службы генератора по мере расхода As-катода выход AsH₃ снижается до 60%. Для осушки газа используются синтетические цеолиты.

Дальнейшее развитие данная концепция получила в [56], где подробно изучено влияние концентрации щелочи с целью повышения удельной производительности генератора и предотвращения кристаллизации продукта анодного окисления (K_2MoO_4). Рекомендовано использование ячейки без диафрагмы, 35–39%-ного КОН и монолитного катода из Аѕ чистотой не менее 99%, что способствует повышению выхода арсина.

Представлены примеры получения арсина при плотности тока от 0.05 до 0.43 А/см² с производительностью от 2.5 до 16.0 мг/мин. Вычисленный по данным [56] выход по току арсина составляет около 90%. Полезное использование катода достигает 77.8%, остальная его часть вместе с токоподводом остается незадействованной.

Для достижения высоких выходов арсина рекомендовано проводить восстановление мышьяка из мышьяковых соединений в кислой среде на катодах из Pb, Zn, Cd, Ni, Fe или графита [57]. На основании экспериментальных данных [58] можно заключить, что наиболее подходящим материалом катода является кадмий, однако в [59] показано, что наиболее стабильный отрицательный потенциал, благоприятствующий образованию AsH₃, наблюдается на свинцовом катоде. Выход арсина по току возрастает с повышением плотности тока и почти не меняется с повышением температуры.

Динамика изменения выхода AsH_3 по току в ходе электролиза кислых растворов As_2O_3 на свинце изучена в [60]. Процесс электролиза подкисленных растворов As_2O_3 может быть положен в основу построения генератора арсина. Так, в [61] предложена конструкция электролизера для получения летучих гидридов, в том числе арсина. Особенностью электролизера является использование свинцовых катодов с капиллярными отверстиями, через которые продавливается свежий католит, и наличие в верхней части охлаждаемой камеры для удаления из газовой фазы летучих примесей.

Как утверждается в [62], основным условием работы генератора с высоким выходом арсина на свинцовом катоде является поддержание постоянства мольного соотношения H^+ : $As^{3+} = 1$. Учитывая малую растворимость мышьяковистой кислоты и ее очень слабую диссоциацию ($K_d = 7.9 \times 10^{-9}$), такое соотношение может быть получено в 1%-ной H_2SO_4 (хотя в [62] рекомендуется ~10% H_2SO_4). Предлагается в процессе электролиза непрерывно насыщать раствор As^{3+} , прокачивая его через слой оксида мышьяка (III). Выход арсина по току не указан, только его содержание в катодном газе (до 95%) [62]. Этого показателя недостаточно для характеристики процесса, т.к. часть тока может затрачиваться на образование мышьяка.

Поддержание рекомендуемого соотношения H^+ : As³⁺ = 1 не позволяет достигнуть высокого выхода [63]. Данные, полученные с использованием 1%- и 10%-ного растворов H₂SO₄, вполне сопоставимы. При этом 10%-ный раствор обладает значительно лучшей электропроводностью.

В [58] изучена работа генератора арсина, основанного на восстановлении сернокислого раствора As_2O_3 [63]. Предложено добавлять в раствор фосфорной или серной кислоты арсенит натрия [64]. Однако в таком варианте в католите неизбежно накопление солей, ведущее к необходимости замены раствора.

Как показано в [65], электролиз щелочных растворов арсенита натрия позволяет получать наряду с основным продуктом (мышьяком) также арсин. Варьируя условия электролиза, можно синтезировать преимущественно тот или иной продукт. При этом источником арсенита для производства арсина могут служить продукты детоксикации люизита [66].

Восстановление пятивалентного мышьяка. Степень окисления 5+ мышьяк имеет в мышьяковой кислоте и ее солях, которые в водных растворах присутствуют в различных формах. Полярографическое поведение арсенатов изучалось довольно широко, однако множество попыток дало отрицательный результат, волны восстановления As^{5+} зафиксированы всего в двух случаях: на полярограмме в 11.5 М HCl [67, 68] и при восстановлении дигидроарсенатов [69]. Показано, что As^{5+} не проявляет активности в фосфатном растворе в широком интервале pH (0.9–14) [70], на фоне целого ряда солей, в присутствии поливалентных катионов, в растворах кислот [71, 72].

Методом поляризационных кривых показано [73, 74], что в сернокислых растворах скорость восстановления As^{5+} зависит от природы материала катода, плотности тока и состава раствора. Лучшие результаты получены на катодах из меди и свинца. Продуктами восстановления соединений мышьяка в степени окисления 5+, как полагают авторы, являются AsH_3 и As, на что влияет комплексообразование. Так, на полярограмме

 Na_2HAsO_4 в 1–3 М HClO₄ в присутствии 0.5 М пирогаллола наблюдаются [75] три волны, соответствующие восстановлению по схеме (1). В [76] сообщается об осаждении мышьяка на катоде при электролизе кислых водно- и неводно-глицериновых растворов, содержащих As⁵⁺ и лимонную кислоту. На наш взгляд, в обоих случаях происходит восстановление молекулярной формы H₃AsO₄.

Гидридная схема характеризуется электрохимическим синтезом арсина, его глубокой очисткой ректификацией и термическим разложением [75]. При этом AsH_3 "ос. ч." является ключевым продуктом в технологии As и в процессах выращивания структур MOCVD-методом. Сравнение этих схем свидетельствует о том, что наиболее перспективным является гидридный метод, однако для его промышленного применения необходимо решить ряд аппаратурных и экологических проблем.

Для электрохимического синтеза арсина исходный арсенит натрия гидролизный (АНГ) (продукт детоксикации люизита) предварительно растворяли в H₂O и насыщали соляной кислотой, затем отгоняли воду с хлороводородом совместно с As₂O₃. В процессе электролиза в реакторе имеет место накопление H₃AsO₄, а хлор и натрий удаляются из раствора. С целью выяснения возможности использования метода восстановления мышьяковой кислоты в промышленном варианте был создан прототип электрохимического генератора. Конструкция генератора, предусматривающая дозирование жидкого реагента, представляется наиболее удобной. Основой генератора является фильтр-прессный электролизер. Циркуляция католита и анолита осуществляется по принципу газлифта за счет выделяющихся газов. Для восполнения убыли H₃AsO₄ в католит подается концентрированная кислота. Степень извлечения мышьяка из АНГ в форме H₃AsO₄ составляет до 90%. Синтезировали образцы технического арсина с выходом по мышьяку до 90%, по току – 12% [77]. По результатам физико-химических исследований системы H₃AsO₄-H₂O, эти показатели можно повысить. Для более корректного проведения процесса электрохимического синтеза арсина были изучены плотность растворов мышьяковой кислоты и давление насыщенных паров, которые приводятся в работе [77].

Экспериментальные данные можно использовать при переработке АНГ, полученного после детоксикации люизита, для синтеза арсина электрохимическим способом.

Хотя выделение арсина при электролизе сернокислых растворов, содержащих следовые количества H_3AsO_4 , отмечалось еще в [78], до начала современных исследований было известно толь-

ко одно сообщение [79] по восстановлению As⁵⁺ для препаративного использования.

Показано [80], что в шелочной и нейтральной средах As⁵⁺ не восстанавливается, в сильнокислых растворах (pH < 2) эффективное восстановление до арсина наблюдается на целом ряде металлов. Метод синтеза арсина электролизом H₃AsO₄ запатентован [81]. Разработаны физикохимические основы технологии комплексной переработки мышьяксодержаших отходов промышленности цветных металлов [82]. Особенностью процесса является то, что раствор после сернокислотного выщелачивания отхода подают в анодную камеру электролизера, где As³⁺ окисляется, а затем в катодную камеру, где образовавшийся As⁵⁺ восстанавливается до арсина. Проведены испытания на пилотной установке, оснашенной электролизером с нагрузкой 120 А.

С целью выяснения возможности использования метода восстановления мышьяковой кислоты в промышленном варианте был создан прототип электрохимического генератора и проведены серии экспериментов по определению стабильности его работы.

Примеси Ge и Sb восстанавливаются до гидридов и загрязняют арсин, ряд металлов в процессе электросинтеза концентрируется в католите [83].

В результате однократной очистки методом низкотемпературной ректификации получен высокочистый арсин, характеризующийся относительно низким уровнем легирования (7×10^{14} см⁻³) синтезированных из него слоев GaAs по сравнению с неочищенным – 2×10^{17} см⁻³.

По итогам испытаний прототипа генератора арсина был сконструирован и изготовлен укрупненный (опытно-промышленный) вариант электрохимического генератора производительностью до 1000 кг арсина в год с электролизером, рассчитанным на нагрузку до 1.2 кА [84]. Уровень легирования синтезированных из него слоев GaAs составил 2.4 × 1014 см⁻³ [85].

Способ синтеза арсина восстановлением мышьяковой кислоты имеет преимущество, обусловленное использованием двухкомпонентной системы $H_3AsO_4-H_2O$, что позволяет проводить длительный процесс электролиза в непрерывном режиме с подачей жидкого реагента.

Эффективным методом очистки арсина от примесей является низкотемпературная ректификация или фракционная дистилляция [86].

Вторую группу примесей в арсине составляют гидриды серы, селена, теллура в количестве 1 × $\times 10^{-2}$ %. Эти примеси лабильны, подвергаются хемосорбции на металле и фторопласте. Для их улавливания эффективен абсорбционно-адсорбционный метод [87].

Высокоэффективная совмещенная абсорбционно-адсорбционная очистка заключается в обработке арсина в противоточном аппарате суспензией мелкодисперсного угля БАУ в особо чистой воде. Физико-химические основы этого процесса (статика, кинетика, гидродинамика) подробно описаны в [87].

Построение рациональной схемы синтеза [88– 96] и глубокой очистки [97–109] арсина предусматривает постадийное удаление из него различных типов примесей, что обеспечивает проведение каждой операции в оптимальных условиях.

Таким образом, технологическая схема глубокой очистки арсина включает в себя абсорбционно-адсорбционный процесс, осушку с использованием цеолитов, низкотемпературную ректификацию и финишную ректификацию для удаления основных примесей углеводородов и фосфина. Суперфинишной стадией очистки арсина от взвешенных (гетерогенных) частиц следует считать фильтрацию с использованием ультратонких перхлорвиниловых волокон при температуре -60°С и остаточном давлении 200-400 мм рт. ст. [86]. В этой связи чрезвычайно важным являются разработки по созданию микрогенератора арсина, в основе функционирования которого лежат два способа синтеза арсина – химический и электрохимический [88-96].

Так, в основу микрогенератора, предложенного в [108], положен непрерывный синтез арсина из малотоксичных исходных веществ и его очистка непосредственно в месте потребления.

Согласно [88], арсин "ос. ч." рекомендуется получать электрохимическим восстановлением водных концентрированных растворов мышьяковой кислоты [97, 98] (1.0–3.5 моль/л) при высокой плотности тока (1.0–2.5 кА/м²). В качестве катода можно использовать медь, кадмий, свинец, нержавеющую сталь, никель, титан, олово. Наибольшую активность проявляют кадмий и медь.

Преимуществом этого способа перед известными является то, что электролизу подвергается только двухкомпонентная система $H_3AsO_4-H_2O$, что обеспечивает максимальную чистоту арсина, который может включать только примеси, содержащиеся в исходном сырье – H_3AsO_4 .

В [109] предложено получать арсин и мышьяк из продукта детоксикации люизита. Получение мышьяковой кислоты из раствора АНГ было проведено на укрупненном электролизере [110].

Алкоксиды мышьяка находят применение в различных областях науки и техники. По данным [13, 111], рациональная технологическая схема включает в себя следующие основные стадии: синтез As(OR)₃, где R – радикалы предельных углеводородов; дистилляционную очистку синтезированных продуктов; термическое разложение

As(OR)₃. Для выбора и обоснования указанной схемы выполнен комплекс исследований в области синтеза алкоксидов, кинетики гетерогенной реакции As_2O_3 со спиртами C_2-C_5 в изотермических условиях, изучены температурные зависимости плотности, вязкости и давления насыщенных паров As(OR)₃, механизм их терморазложения в инертной и водородной средах [112].

Алкоксиды мышьяка такого качества являются перспективными веществами для получения высокочистого элементного мышьяка и его соединений из продуктов утилизации люизита и других источников сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен поиск, отбор и анализ патентной информации по способам и устройствам для получения мышьяка и его соединений в ведущих странах: Россия (СССР), США, Япония, Германия, Швеция — за последние 15—20 лет.

Рассмотрены актуальные проблемы выделения элементного мышьяка из различного сырья (сульфидных (As_2S_3 , As_4S_4 и FeAsS)) и полиметаллических руд. Анализ патентной информации свидетельствует о том, что термический обжиг является основным методом извлечения мышьяка технической квалификации из природных руд. Обсуждены предложенные оригинальные способы, имеющие важное практическое значение в технологии мышьяка реактивной квалификации.

Проведена оценка перспектив развития разработок и производства мышьяка и его соединений: трихлорида мышьяка, триоксида мышьяка и арсина. Установлено, что наиболее распространенные способы получения мышьяка особой чистоты основаны на предварительной очистке указанных мышьяксодержащих веществ с последующим их превращением в элементный мышьяк.

Обсуждены некоторые оригинальные технические решения конструкций отдельных узлов и установок в целом, которые представляют определенный интерес для создания или усовершенствования процессов переработки мышьяксодержащих веществ в товарные продукты, перспективные в полупроводниковом материаловедении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.А., Чурбанов М.Ф. Получение высокочистого мышьяка // Высокочистые вещества / Под ред. Чурбанова М.Ф. и др. М.: Научный мир, 2018. С. 566—592.

- 2. Федоров В.А., Менщикова Т.К., Варгунин А.И., Бреховских М.Н., Мыслицкий О.Е. Процессы и аппараты для выделения и очистки элементного мышьяка и его соединений // Хим. технология. 2021. № 1. С. 44–48.
- 3. Жуков Э.Г., Николашин С.В., Бабицына А.А., Полуляк Е.С., Федоров В.А. Очистка технического мышьяка сублимацией в вакууме // Высокочистые вещества. 1995. № 5. С. 49–75.
- 4. Жуков Э.Г., Николашин С.В., Потолоков В.Н., Сметанин А.В., Федоров В.А. Сублимационная очистка технического мышьяка, полученного из отходов цветной металлургии // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 10. С. 1190–1197.
- 5. Вевиорский А.П., Иванов В.Н., Кроль А.Л., Мосалев О.В. Способ рафинирования мышьяка: Патент SU 1632996. 1991.
- 6. *Masato K., Satoshi N.* Method for Refining Arsenic by Sublimation: Patent JP 5331569. 1993.
- Lingqi Cao. Smelting Method of Special Metallic Arsenic: Patent CN 1096058. 1994.
- Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Степанова Л.В., Сидоров Ю.В., Сиднев В.И., Косяк А.М., Капашин В.П., Холстов В.И., Анастасов А.Д. Способ компактирования и очистки аморфного мышьяка: Патент SU 2170279. 2001.
- 9. Федоров В.А., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е., Жуков Э.Г., Баранов Ю.И., Кузнецов Б.А., Потепалов В.П., Холстов В.И. Проблемы получения мышьяка и его соединений особой чистоты на основе люизита // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1994. Т. 38. № 2. С. 25–33.
- 10. Пашков В.М. Глубокая очистка мышьяка методом направленной кристаллизации // Высокочистые вещества. 1988. № 1. С. 123–126.
- 11. Федоров В.А., Гасанова А.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н. Глубокая очистка мышьяка методом кристаллизации // Неорган.материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1085–1091.
- 12. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н. Гидридный метод получения высокочистого мышьяка // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1092–1098.
- 13. *Radu I.O., Dumbac A., Dragan E.V.* Inteprinderes de Gercetare si Productateriale Semiconductoare // Patent RO № 96547. 1989.
- 14. Бессарабов А.М., Николашин С.В., Жуков Э.Г., Ефремов В.А., Федоров В.А. Моделирование процесса дегазации технического мышьяка – продукта детоксикации люизита // Теор. осн. хим. технол. 2004. Т. 38. № 1. С. 71–75.
- Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Гасанов А.А. и др. Глубокая очистка мышьяка // Высокочистые вещества. 1993. № 4. С. 62–74.
- 16. *Wu Guoyuan*. An As-Removing Process for High-As Materials: Patent CN 1155587.
- Масаси Н., Наобуки К., Хироюки Т. Получение As₂O₃ из материалов, содержащих As₂S₅: Patent JP 57-160914. 1982.

- 18. Koujirou K., Reizou N., Akifumi I. Production of Arsenic Acid from Crude Arsenic Sulfideprecipitate: Patent JP 55075923. 1980.
- 19. Хисаси Д., Хидэо С., Сэйдзо А. Получение триоксида мышьяка из природного сульфида: Patent JP 58-24378. 1983.
- 20. Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Кузгибекова Х. Способ извлечения мышьяка из медно-мышьяковистого шлама: Патент SU 937333. 1982.
- 21. Федоров В.А., Ефремов В.А., Казанский Л.Н. Ефремов А.А., Меншикова Т.К. Равновесие жидкостьпар в бинарных системах на основе трихлорида мышьяка с ацетил и хлорацетил хлоридом // Высокочистые вещества. 1994. № 2. С. 47-57.
- 22. Юити Ова, Масаси Накано, Набэсама Такэхару Набэсама. Получение треххлористого мышьяка из оксида мышьяка: Patent JP 62-100413. 1988.
- 23. Федоров В.А., Менщикова ТК., Варгунин А.И., Бреховских М.Н. Мыслицкий О.Е. Технологические основы извлечения мышьяка из различного сырья // Хим. технология. 2021. № 6. С. 283-288.
- 24. Ясуо Курода, Конти Ямагава. Получение трихлорида мышьяка: Patent JP 61-146716. 1986.
- 25. Федоров В.А., Ефремов А.А., Ефремов Е.А., Филиппов Э.П. Получение треххлористого мышьяка особой чистоты. Вып. 4. М.: Электроника, 1976. 60 c.
- 26. Юити Ова, Тадаси Накано, Такэдзи Набэсима. // Очистка трихлорида мышьяка: Patent JP 62-235216, 1987.
- 27. Юити Ова, Тадаси Накано, Такэдзи Набэсима. Очистка трихлорида мышьяка // Patent JP 62-235217. 1987.
- 28. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н. Физико-химические особенности получения высокочистых мышьяксодержащих веществ из вторичного сырья // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1048-1056.
- 29. Федоров В.А., Филиппов Э.П., Лебедева Р.Н., Кузнецова Н.П., Пашинкин А.С., Соколов Е.Б., Трушина Т.Н. О поведении примесей органических веществ в процессе термической обработки треххлористого мышьяка // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. № 8. C. 1750-1760.
- 30. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Николашин С.В., Борисов С.А., Менщикова Т.К., Шай Е.П., Хохлов Р.В., Шевченко А.В., Холстов В.И. Физико-химия и технология получения мышьяка и его соединений из продуктов детоксикации люизита // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 4. С. 56-66.
- 31. Борисов С.А., Менщикова Т.К., Потолоков Н.А., Федоров В.А., Бреховских М.Н. Физко-химические особенности получения высокочистых веществ для микроэлектроники и оптики // Неорган.материалы. 2014. Т. 50. № 11. С. 1243-1248.
- 32. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н. Физико-химический и методологический подходы к разработке комплексных схем получения высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1342-1350.

- - 48. Valdes J.L., Cadet G., Mitchell J.W. Ondemand Electrochemical Generation of Arsine // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 1654-1658.
 - 49. Grube G., Kleber H. Die überspannung des Wasserstoffes an Arsenkathoden und das electromotorische Verhalten des Arsenwasserstoffes // Z. Elektrochem. 1924. B. 30. № 21/22. S. 517-523.
 - 50. Воротынцев В.М., Козин Л.Ф., Жылкаманова К., Глушаченко О.А., Абдрахманов Р.Р., Балабанов В.В. Электрохимический синтез особо чистого арсина. II. Исследование реакции катодного гидрирования элементного мышьяка // Высокочистые вещества. 1995. № 5. С. 59-66.

Arsine by Reduction of Arsenious Anhydride // Patent FR. № 2609978. 1988.

V. 21. № 2. P. 93–96.

39. Ефремов А.А., Морозов В.И., Рябенко Е.А. Поведение примесей при синтезе моно-германа // Высокочистые вещества. 1993. № 5. С. 71-81.

33. Fedorov V.A. Manufacture of High-Purity Arsenic

34. Petkov L., Stoytcheva M. Anodic Reactions with

35. Девятых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические

36. Schon H., Heinicke J., Tzschach A. Verfahren zur Her-

37. Tesaric P., Skuta D., Nozka K. Получение чистого

38. Piffard J.-F., Rade J.-Y. Process for the Synthesis of

гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 205 с.

stellang hochreinen Arsin: Patent DDR 225684. 1985.

Chem. 2001. V. 46. Suppl. 2. P. 87-105.

арсина: Patent CZ. 190113. 1981.

from an Unconventional Source // Russ. J. Inorg.

As(III) Pagrticipation // Bull. Electrochem. 2005.

- 40. Marinasce J.C. Plasma Formation of Hydride Compounds: Patent US. 4945857. 1989.
- 41. Denkhhaus E., Beck F., Buescchier P., Gerhard R., Gololoch A. Electrolytie Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Antimony, Arsenic, Selenic and tin – Mechanistic Aspects and Figures of Merit // J. Anal. Chem. 2001. V. 370. P. 735-743.
- 42. Bolea E., Laborda F., Castillo J.R., Sturgeon R.E. Electrochemical Hydride Generation for the Simultaneous Determination of Hydride Forming Elements by Inductively Coupled Plasmas-Atomic Emission // Spectrochim. Acta. Part B. 2004. V. 59. P. 505-513.
- 43. Tomilov A.P., Chomutov N.E. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elrments II. Arcenic / Ed. Bard A. N.-Y.: Marcel Dekker, 1974. P. 21-51.
- 44. Томилов А.П., Осадченко И.М., Хомутов Н.Е. Электрохимия мышьяка и его соединений // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1970. T. 14. C. 168-206.
- 45. Томилов А.П., Сметанин А.В., Черных И.Н., Смирнов М.К. Электродные реакции с участием мышьяка и его неорганических соединений // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 10. С. 1157-1172.
- 46. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимические процессы на мышьяковом электроде // Электрохимия. 1965. Т. 1. № 9. С. 1133-1137.
- 47. Salzberg H.W., Goldschmidt B. Arsine Evolution and Water Reduction at an Arsenic Cathode // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 348-353.

- 51. *Черных И.Н., Томилов А.П.* Электрохимическое восстановление элементного мышьяка // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 7. С. 1208–1209.
- 52. *Ayers W.M.* Method and Apparatus for the Electrolytic Preparation of Group IV and V Hydrides // Patent US 5158656. 1992.
- 53. *Cadet G., Mitchell J.W., Valdes J.L.* Process and Apparatus for Generating Precursor Gases Used in the Manufacture of Semiconductor Devices // Patent US 5474659. 1995.
- 54. Ayers W.M. Method and Apparatus for Constant Composition delivery of Hydride Gases for Semiconductor Processing: Patent US. 6080297. 2000.
- 55. Buckley D.N., Seabury C.W., Valdes J.L., Cadet G., Mitchell J.W. et al. Growth of InGaAs Structures Using in situ Electrochemically Generated Arsine // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1684–1686.
- Machado R.M., Hollen J.E., Ryals G.L., Hartz Ch.L., Mohr R.J. Method and Apparatus for Achieving Maximum Yield in the Electrolytic Preparation of Group IV and V Hydrides // Patent EP. 1845172. 2007.
- 57. Акбасова А.Д. Электрохимическое восстановление мышьяковистой кислоты // Тр. Минвуза КазССР. 1986. С. 97–99.
- 58. Воротынцев В.М., Балабанов В.В., Абдрахманов Р.Р., Малыгина Л.С. Электрохимический синтез особо чистого арсина. І. Выход арсина по току в реакции катодного восстановления As₂O₃ // Высокочистые вещества. 1993. № 5. С. 22–27.
- 59. Смирнов М.К., Сметанин А.В., Турыгин В.В., Худенко А.В., Томилов А.П. Электрохимическое восстановление As(III) в кислых средах // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 10. С. 1214–1218.
- 60. Нилов А.П. Оптимизация процессов массопереноса и фазообразования для глубокого электрохимического восстановления соединений мышьяка(III), сурьмы(III) и германия(IV): Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Егорьевск: ЭЛАТЕРА, 2001. 43 с.
- Гладышев В.П., Зебрева А.И., Тулебаев А.Ж., Ковалева С.В., Сариева Л.С. и др. Электролизер для получения летучих гидридов: Патент SU 962335. 1982.
- 62. *Bouard P., Labrune Ph., Cocolios P.* Process and Device for the Electrolytic Generation of Arsine // Patent US 5425857. 1995.
- 63. Смирнов М.К., Турыгин В.В., Шалашова Н.Н., Худенко А.В., Томилов А.П. Электрохимическое восстановление As(III) в кислых средах // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 27–32.
- 64. *Porter V.R.* Apparatus for generation and control of dopant and reactive gases // Patent US. 4178224. 1979.
- 65. Сметанин А.В., Смирнов М.К., Черных И.Н., Турыгин В.В., Худенко А.В., Федоров В.А., Томилов А.П. Получение мышьяка и его соединений электрохимическим методом // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 27–42.
- 66. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Холстов В.И. Научные основы технологии высокочистых веществ и материалов из вторичного сырья // Тр. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург. 2016. С. 214.

- 67. Толстиков В.П. Взаимозависимость окислительно-восстановительных процессов и рН реакционной среды // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 2. С. 240.
- Meites L. Polarographic characteristics of +3 and +5 Arsenic in Hydrochloric Acid Solutions // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5927–5931.
- Джапаридзе Дж.И., Джохадзе Г.М., Сирадзе Р.В. Полярографическое определение аниона H₂AsO₄ // Сообще. АН ГрузССР. 1975. Т. 79. С. 105–107.
- Земцова А.Г., Каплан Б.Я. Полярография с переменным током в растворах фосфатов // Химия в Таджикистане. Душанбе: Дониш, 1974. С. 208–216.
- 71. *Arnold J.P., Jonson R.M.* Polarography of Arsenic // Talanta. 1969. V. 16. P. 1191–1207.
- 72. Жданов С.И., Крюкова Т.А., Васильева Е.Г. К вопросу о механизме восстановления мышьяка на капельном ртутном катоде // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 5. С. 767–770.
- Акбасова А.Д., Дзекунов В.П. Физико.-химические методы разделения, получения и анализа металлов. Алма-Ата: Каз. НИИНТИ, 1988. С. 28.
- 74. Акбасова А.Д., Дзекунов В.П., Павлова О.Д. Электрохимическое восстановление мышьяка(V) в присутствии ПАВ на твердых электродах // Тез. докл. 6-ой Всесоюзн. конф. по электрохимии. М.: ВИНИТИ, 1982. Т. 1. С. 172.
- White M.C., Bard A.J. Polarography of Metalpyrogallol Complexes // Anal. Chem. 1966. V. 38. P. 61–63.
- Попова Т.Г., Хамудханова Ш.З. Электроосаждение мышьяка // Тез. докл. 6-ой Всесоюзн. конф. по электрохимии М.: ВИНИТИ. 1982. Т. 1. С. 288.
- 77. Менщикова Т.К., Варгунин А.И., Бреховских М.Н., Федоров В.А., Мыслицкий О.Е. Физико-химические свойства мышьяксодержащих веществ-продуктов детоксикации люизита // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1237–1242.
- Ramberg L. Arseniksyras och arseniksyrlighets elektrolytiska reduktion till arsenikväte vid katoder av olika metaller // Lunds Univ. Årsskr. Avd. 2. 1978. Bd. 14. Nr. 21. 47 p.
- Gopalakrishnan V., Gnanasekaran K.S., Narasimham K.C., Udupa N.V.K. Investigation of the Reduction of Arsenates // Trans. SAEST. 1976. V. 11. P. 251–258.
- Черных И.Н., Томилов А.П., Сметанин А.В., Худенко А.В. Электрохимическое восстановление мышьяковой кислоты // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 9. С. 1097–1101.
- Баранов Ю.И., Сметанин А.В., Турыгин В.В., Томилов А.П., Худенко А.В., Черных И.Н. Способ получения арсина из мышьяковой кислоты: Патент RU 2203983. 2003.
- 82. Турыгин В.В., Смирнов М.К., Сметанин А.В., Жуков Э.Г., Федоров В.А., Томилов А.П. Получение мышьяка из промышленных отходов цветных металлов электрохимическим методом // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 9. С. 1065–1073.
- 83. Турыгин В.В., Смирнов М.К., Березкин М.Ю., Худенко А.В., Томилов А.П., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Петухов Г.Г., Громов А.В. Получе-

ние арсина электрохимическим методом и изучение его примесного состава // Матер. XVI координационного научно-технического семинара по СВЧ технике (8–10 сентября 2009). Н. Новгород. 2009. С. 187–189.

- 84. Турыгин В.В. Физико-химические основы технологии электрохимического синтеза гидридов мышьяка, фосфора и германия: Дис. ... докт. хим. наук. Москва. 2012. 250 с.
- 85. Урядов А.А., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Петухов Г.Г., Турыгин В.В., Березкин М.Ю., Худенко А.В. Исследование примесного состава арсина, синтезированного электрохимическим методом // Тез. докл. XIV конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (30 мая–2 июня) Н. Новгород. 2011. С. 103.
- Вевиорский А.П., Иванов В.Н., Фролов А.В. Способ очистки летучих неорганических гидридов: Патент SU 1004259. 1983.
- 87. Ефремов А.А., Морозов В.И., Федоров В.А. Абсорбционно-адсорбционный процесс глубокой очистки летучих неорганических гидридов // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 115–123.
- Кварацхели Ю.К., Шаталов В.В., Демин Ю.В., Кондратьев А.Г., Хорозова О.Д. Способ получения арсина и устройство для его осуществления: Патент RU 2369666.
- Cao Huazhen, Ahan Haipeng, Ruan Huimin, Zheng Guoqu. A Study on the Evolution of Arsenic Electrodeposition. The Influence of Ammonium Citrate // Electrochem. Commun. 2012. V. 23. P. 44–47.
- Uany Dunfen. Method for Preparing Arsenic Hydride by Reacting Sodium Arsenide with Ammonium Bromide: Patent CN 103896212.
- 91. Юань Дунфэн. Способ получения арсина гидролизом соли мышьяка: Patent CN 103896211.
- 92. Iny Enhua, U Fen, Gun Czynminy. Method for Synthesizing High-Purity Arsine // Patent CN 101857270.
- 93. Турыгин В.В., Томилов А.П. Использование электрохимии при создании малоотходных производств // Матер. Всерос. Конф. "Электрохимия и экология". Новочеркасск: ЮРГУ, 2008. С. 81.
- 94. Piffard J.-F., Rade J.-Y. Patent FR 2609978. 1988.
- Bouard P., Labrune Ph., Cocolios P. Процесс и устройство для электролитической генерации арсина: Patent US 5425857.
- 96. Ferguson M.A. TiO₂ Photocatalyzed As(III) Oxidation in Aqueous Suspensiong. Reaction Kinetics and Effects of Adsorption // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 6. P. 1880–1886.

- 97. Девятых Г.Г., Балабанов В.В., Зверева В.И. Способ очистки летучих неорганических гидридов: Патент RU 614615.
- 98. Вевиорсский А.П., Иванов В.Н., Фролов А.В. Способ очистки летучих неорганических гидридов: Патент RU 1004259.
- 99. Gas purifier: Patent CN 103816787 A.
- 100. *Alvarez D*. Способ и устройство для очистки потоков гидридных газов: Patent US 6241955B1.
- 101. Dingjan Wu, Golden T.C., Chun Christine Dong, Batavio P.J. Очистка гидридных газов: Patent US 20050120877A1.
- 102. Watanabe T., Fraenkel D. Материалы и способ очистки гидридных газов: Patent US 20030097929 A1.
- 103. Alvarez D. Очистка гидридного газа для полупроводниковой промышленности: Patent US 20060188420 A1.
- 104. Славутский В.П, Гурьев В.С., Куклич В.М., Ганка Г.Ф., Ольховская Л.Н. Устройство для очистки газов: Патент SU 1161159.
- 105. Катаока Масахиро, Ники Итихво, Хатаюо Мамору. Очистка арсина: Patent JP 60-215601.
- 106. Девятых Г.Г, Аглиулов Н.Х., Чурбанов М.Ф., Калмыков В.И., Балабанов В.И., Ливерко В.Н. Способ очистки летучих гидридов: Патент SU 1032708.
- 107. Катахара Коити, Симада Гакаси, Акита Нобору, Нихон Паноникусу. Метод очистки арсина: Patent JP 63-238920.
- 108. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Котков А.П. Хромато-масс-спектрометрический анализ арсина высокой чистоты // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 13.
- 109. Турыгин В.В., Смирнов М.К., Березкин М.Ю., Сохадзе Л.А., Степнова Н.П., Томилов А.П., Федоров В.А., Потолоков Н.А. Физико-химические основы получения высокочистых соединений мышьяка из продуктов детоксикации люизита // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 392–395.
- 110. Баранов Ю.И., Сметанин А.В., Турыгин В.В., Томилов А.П., Худенко А.В., Черных И.Н. Способ электрохимического получения мышьяковистого водорода: Патент SU2203983. 2001.
- 111. Смирнов Ю.Д., Вахер В.Ф., Князев Б.А., Томилов А.П. Электрохимическое выделение мышьяка из эфиров мышьяковистой кислоты // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 8. С. 935–937.
- 112. Омиадзе А.П., Гринберг Е.Е., Ефремов А.А. Фазовые равновесия жидкость—пар в бинарных системах на основе алкоксидов мышьяка, кремния, бора, сурьмы и спиртов // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1575–1582.

УДК 544.228

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ: ТИПЫ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2021 г. Д. А. Винник^{1,} *, С. А. Гудкова¹, В. Е. Живулин¹, Е. А. Трофимов¹

¹Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

> *e-mail: denisvinnik@gmail.com Поступила в редакцию 13.05.2021 г. После доработки 10.07.2021 г. Принята к публикации 12.07.2021 г.

Проведен краткий обзор состояния дел в области получения и исследования свойств наиболее распространенных типов ферритов — ферритов со структурой шпинели, гексаферритов, ферритов со структурой граната и ортоферритов. Предлагаемый обзор посвящен прежде всего достижениям в области синтеза и исследования свойств ферритов различных структурных типов за последние годы (2020—2021). Сопоставлены актуальные данные о возможности замещения атомов трехвалентного железа другими атомами. Обсуждаются вопросы возможного применения твердых растворов. Результаты обзора позволилить наметить перспективные направления развития этой области исследования и ее современные проблемы.

Ключевые слова: гексаферриты, шпинели, ортоферриты, гранаты, легирование, твердые растворы, синтез, характеристики, функциональные материалы **DOI:** 10.31857/S0002337X21110130

введение

Современное развитие технологий предъявляет новые требования к материалам, формируя тем самым новые принципы и подходы в химии и материаловедении. Возрастающую актуальность приобретают, не только моделирование и прогнозирование свойств материалов, но и возможность варьирования их характеристик на всех этапах получения.

К числу материалов, имеющих широкий спектр технического применения, относят различные группы ферритов (среди которых в первую очередь выделяют моноферриты S-типа MFe₂O₄ и гексаферриты *М*-типа с формулой MFe₁₂O₁₉). Прежде всего, ферриты являются важным классом магнитных материалов, используемых в магнитных сердечниках трансформаторов, а также во многих других компонентах высокочастотной электроники. В последние годы ферриты все чаще находят применение в устройствах миллиметрового и субтерагерцового диапазонов частот. Такими устройствами являются, например, настраиваемые резонаторы [1], изоляторы [2] и радиопоглощающие покрытия, в которых ферриты применяют как в виде пленок, так и в виде керамических поли- и монокристаллических пластин. Достоинством ферритов, выгодно отличающим их от других материалов, является магнитостойкость [3-5].

Многие ферриты имеют высокое удельное электросопротивление, низкие потери на вихревые токи, высокую магнитную проницаемость, относительно высокую температуру Кюри и высокое значение намагниченности насыщения [6, 7].

Потребности развития современной электроники диктуют необходимость тонкого регулирования свойств магнитных материалов. Чрезвычайно плодотворным направлением в исследованиях, направленных на создание на основе ферритов материалов с требуемым уровнем магнитных характеристик, стало замещение части атомов металлов, образующих структуру ферритов, на атомы других металлов. В результате образуется твердый раствор на основе феррита, который в зависимости от свойств замещающих железо атомов, а также их концентрации приобретает новые количественные характеристики важных в прикладном отношении свойств (температуры Кюри, магнитной проницаемости и др.).

Обзор литературы, посвященной созданию различных компонентов низкочастотной и высокочастотной электроники, позволяет выявить основные характеристики, предъявляемые к ферритовым материалам. К ним относятся: намагниченность (магнитный момент единицы объема вещества); намагниченность насыщения (максимальная намагниченность вещества в магнитном поле), магнитная кристаллографическая анизотропия, температурный коэффициент намагниченности насыщения, температура Кюри, ширина линии ферримагнитного резонанса, ширина линии спин-волновой релаксации, относительная диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

Некоторые из этих характеристик напрямую зависят от технологии синтеза ферритов. Например, для циркуляторов уменьшение размеров зерна в керамике повышает уровень пороговой мощности. Типовые значения зернистости в ферритах промышленного производства составляют 10–20 мкм. Стабильность температуры спекания влияет на ширину линии ферримагнитного резонанса.

В работе [8] приведены таблицы, в которых авторы отразили характеристики ферритов различных марок и производителей. На основании этих данных можно сделать обобщение о том, какие разновидности ферритов используются для конкретных применений и какие требования предъявляются к их свойствам.

Феррошпинели (MFe₂O₄, M – Mn, Mg, Li, Ni) успешно применяются в СВЧ-устройствах, работающих на частотах 7-15 ГГц [9]. Мg-Мn-ферриты обладают температурой Кюри около 300°С, что ограничивает их применение для устройств, работающих в широком температурном диапазоне. Содержащие Ni ферриты имеют температуру Кюри ~570°С, но при этом характеризуются значительными электромагнитными потерями. Феррошпинельные ферриты используются для создания фазовращателей, циркуляторов, вентилей, антенн. Литиевым ферритам свойственны температуры Кюри около 645°С, низкие электромагнитные потери, прямоугольная петля гистерезиса. Они используются для создания постоянных магнитов.

Температура Кюри гранатов (R₃Fe₅O₁₂, где R – Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Sm, Eu) составляет 286°С. По сравнению с феррошпинелями ферриты-гранаты имеют более узкую линию ферримагнитно-го резонанса, большее значение намагниченности насыщения, высокую температурную стабильность. Железо-иттриевый гранат благодаря рекордно низкой ширине ферримагнитного резонанса, которая составляет 0.2–0.5 Э, получили наибольшее распространение в СВЧ-технике. В основном его используют в элементах СВЧ-фильтров и электронно перестраиваемых фазовращателей, линиях задержки [10–12].

Гексаферриты (MFe₁₂O₁₉, где M – Ba, Sr, Pb) обычно применяются для изготовления элементов устройств, работающих в миллиметровом диапазоне. Благодаря узкой линии ферромагнитного резонанса (составляющей доли или единицы эрстед), оптической прозрачности, высокой добротности и износостойкости такие материалы применяют при создании как твердотельных СВЧ-приборов, так и устройств оптоэлектроники. В работе [13] авторами рассмотрена возможность применения гексаферрита бария, легированного алюминием (BaFe_{12-x}Al_xO₁₉), в устройствах, работающих в миллиметровом диапазоне частот. Авторы работы показывают, что при замещении железа алюминием происходит увеличение частоты ферримагнитного резонанса. Для гексаферрита бария частота ферримагнитного резонанса при нулевом магнитном поле составляет 47.37 ГГц. Значения ферримагнитного резонанса для гексаферрита бария, легированного алюминием при x = 0.5, 1, 1.5, 2,составляют 51.74, 59.02, 69.91, 87.22 ГГц соответственно. Таким образом, регулируя степень замещения, можно настраивать частоту ферримагнитного резонанса под конкретное СВЧ-устройство в диапазоне 51.74-82.22 ГГц без использования внешнего подмагничивающего поля, что в свою очередь сильно уменьшает его массу и габариты.

Замещение железа в структуре гексаферрита бария титанам приводит к уменьшению частоты ферримагнитного резонанса, что делает частично замещенные ферриты перспективным материалом с большим частотным диапазоном использования [6].

К настоящему времени в специализированных высокорейтинговых научных журналах опубликовано несколько тысяч статей, посвященных результатам исследований в рамках направления, посвященного получению твердых растворов на основе ферритов различных типов. Однако последний большой обзор публикаций был издан в 2012 г. [6].

Наш небольшой обзор имеет своей целью проанализировать современное состояние исследований в области синтеза и свойств твердых растворов ферритов различных структурных типов за 2020-2021 г. Мы сильно ограничили временной интервал представленных в обзоре публикаций, поскольку общее их количество (даже если рассматривать публикации только после 2012 г.) очень велико. Некоторое представление о динамике изменения числа публикаций на эту тему дает информация, представленная на рис. 1. Линия 1 демонстрирует результаты поиска в системе Scopus за 2001-2020 г. по ключевым словам "ferrite" и "substituted". Таким образом можно судить о темпах роста общего количества публикаций. Линии 2-5 показывают результаты поиска данных о количествах публикаций, относящихся к различным группам твердых растворов на основе ферритов: ферритам со структурой шпинели (базовая формула MFe₂O₄, пр. гр. *Fd*3*m*) – линия 2; ферритам со структурой граната ($M_3Fe_5O_{12}$, *Ia*3*d*) – линия 3; гексаферритам, из которых наиболее распространены гексаферриты со структурой магнетоплюмбита, или гексаферриты M-типа (MFe₁₂O₁₉,

*P*6₃/*mmc*) – линия *4*; перовскитоподобным ортоферритам (MFeO₃, *Pcmn*) – линия *5*.

Однако публикации, вышедшие за последние полтора года, дают достаточно полное представление о современных актуальных тенденциях исследований в области получения и использования твердых растворов на основе ферритов.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Ферриты со структурой шпинели являются широко распространенной в современной технике группой функциональных материалов. Прообразом этой группы материалов является магнетит $(Fe(II)Fe(III)_2O_4).$ Варьируя условия синтеза (прежде всего состав исходной шихты), можно добиваться замены (в ряле случаев вплоть ло 100%) как двухвалентного Fe (чаще всего на Ni, Zn, Co, Cu), так и атомов трехвалентного Fe (Al, Cr, Sn, РЗМ). Анализ литературы показывает, что до настоящего времени одними из наиболее часто используемых материалов со структурой шпинели являются материалы на основе никель-цинковых ферритов как в виде монокристаллов и керамики, так и в форме наночастиц [7, 14-33]. Сфера возможного применения этих материалов не исчерпывается традиционными областями (магнитные материалы), в настоящее время большой интерес вызывают и другие свойства шпинельных ферритов, включая каталитические [34]. Поэтому в рамках данного обзора сосредоточимся прежде всего на таких твердых растворах.

Варьирование соотношения никеля и цинка, добавление атомов других двухвалентных элементов — направление, нацеленное на создание новых материалов со структурой шпинели с улучшенными и регулируемыми свойствами. Известно, что изменение состава позволяет значительно варьировать свойства ферритов: в частности, магнитную проницаемость, коэрцитивную силу, температуру Кюри [35, 36]. Наиболее часто для допирования никель-цинкового феррита в описанных в научной литературе используют такие элементы, как Со [37], Mn [38], Cu [39, 40]. Вместе с тем известны работы, направленные на использование других вариантов допирования [7, 41].

Многочисленными исследованиями установлено, что малые добавки некоторых оксидов (распространенный вариант — CoO) могут способствовать существенному улучшению магнитных и электродинамических свойств никель-цинковых ферритов. Такое допирование приводит к снижению магнитных потерь на низких частотах, увеличивает верхнюю границу допустимой частоты электромагнитного излучения, уменьшает температурный коэффициент магнитной проницаемости. Феррит кобальта резко отличается от всех



Рис. 1. Результаты поиска в системе Scopus за 2001– 2020 годы по ключевым словам: "ferrite" и "substituted" (1), "ferrite", "spinel" и "substituted" (2), "garnet", "substituted" и "iron" (3), "hexaferrite" и "substituted" (4), "orthoferrite" и "substituted" (5).

остальных ферритов со структурой шпинели по направлению оси легкого намагничивания в кристалле, что количественно фиксируется положительной величиной первой константы магнитной анизотропии, в то время как у всех остальных шпинелей она отрицательна. Опираясь на это, можно предположить, что добавление катионов кобальта в другие шпинельные ферриты позволит получить материал с малой энергией кристаллографической магнитной анизотропии, которая при некоторой температуре может стать нулевой. Это приведет к появлению максимума на зависимости начальной магнитной проницаемости от температуры.

Анализируя современную литературу, можно найти множество источников, в которых описано влияние оксида кобальта на структуру и свойства Ni-Zn-феррита. Например, авторы публикации [7] методом соосаждения с последующим спеканием при 800°С получили серию образцов $Ni_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$ (*x* = 0.5, 0.6, 0.7). Установлено [7], что увеличение намагниченности насыщения с увеличением концентрации ионов Ni²⁺ в шпинелях с общей формулой АВ2О4 происходит из-за уменьшения неколлинеарного расположения спинов в октаэдрическом (В) узле. Обнаружена наиболее высокая намагниченность насышения 61.32 эме/г. соответствующая составу с x = 0.7. Можно сопоставить эти результаты с данными работы [14], где также изучено влияние частичного замещения кобальтом. Исследованы состав, структурные характеристики и магнитные свойства Со-замещенного феррита Ni-Zn (синтезированного твердофазным методом) в узком диапазоне концентраций. Установлено, что при $x \le 0.05$ намагниченность насыщения (M_s) увеличивается с увеличением степени замещения Со и при x = 0.05 (T = 5 K) достигает максимального значения 135.5 эме/г. Показано, что частичное замещение кобальтом приводит к

Элемент		S	Sr		Ba				Pb				
Число работ		3	34		24				2				
Элемент*	Co	Al]]	Γi	Cr	Мr (г	n, Ce, Zr ю три)	In, Sc, Dy, Cu, Zn, Ni, Tm, Tb, Gd (по две)		Zr In, Sc, Dy, Cu, Zn, N Tb, Gd (по две)		, Ni, Tm, ве)	Mg, Bi, Ga, Pr, Nb, Er, Eu
Число работ	17	12	8	8	4		9	18			7		
Элемент**		La			Ca		Sr	Sm N		[d	Y		
Число работ		8			6		5		3		2		

Таблица 1. Результаты анализа 54 публикаций за 2020—2021 годы, в которых получены замещенные структуры на основе гексаферритов *М*-типа

* Позиция В.

** Позиции А и В.

увеличению намагниченности насыщения. Однако во всех опубликованных работах рассмотрены узкие концентрационные интервалы замещения в таких системах, как (Ni,Zn,Co)Fe₂O₄, (Ni,Zn,Cu)Fe₂O₄, (Mn,Zn)Fe₂O₄.

Наряду с кобальтом никель-цинковый феррит легируют и другими элементами (чаще всего Mn, Cu, Mg [17, 25, 27]). Кроме того, ведутся работы по получению и исследованию структур, в которых частичному замещению подвергаются атомы трехвалентного Fe [22, 23, 36]. Количество работ такого рода в настоящее время устойчиво растет, что свидетельствует об актуальности этого направления.

2. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТОВ *М*-ТИПА

Количественный анализ публикаций, посвященных синтезу твердых растворов на основе гексаферритов *М*-типа, показывает, что наиболее распространенным способом остаются различные варианты (чаще всего связанные с получением цитратов) золь—гель-синтеза с последующим прокаливанием полученной массы. На втором месте — твердофазный синтез тщательно перемолотой шихты, состоящей их оксидов элементов.

Составы твердых растворов, которые в наибольшей степени интересовали исследователей в рассматриваемый период, отражает табл. 1.

В общей формуле гексаферритов *М*-типа $AFe_{12-x}B_xO_{19}$ в качестве элемента A в работах, опубликованных в 2020–2021 гг., наиболее часто выступает Sr, несколько реже – Ва. Структура на основе гексаферрита свинца исследована только в работе [42]. В работе [43] исследована структура, в которой в качестве элементов A использована пара элементов Sr–Pb. Также в качестве компонентов в позиции A (всегда в паре с другим элементом) использовались Ca, La, Y, Nd, Sm.

Из элементов, замещающих железо (позиция В), наиболее часто использовали Со, Аl и Тi. Интересной особенностью исследования твердых рас-

творов на основе гексаферритов М-типа является изучение эффектов, связанных с замещением парами, а иногда и тройками элементов. Так, в работе [44] методом золь-гель-синтеза получены структуры SrFe_{12 – (x + y)}Co_xCr_yO₁₉ (x и y принимают значения соответственно 0 и 0; 0 и 1; 0.25 и 0.75; 0.50 и 0.50; 0.75 и 0.25; 1 и 0). В работе [45] методом твердофазного синтеза получены образцы $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{12-2x}Mg_{x}Ti_{x}O_{19}$ (0 $\leq x \leq 0.5$). Также методом твердофазного синтеза получены [46] образцы SrFe_{12 – (x + y)}Mn_xTi_yO₁₉ (как для x = y, так и для $x \neq y$). Исследование магнитных характеристик полученных структур демонстрирует, что совместное использование двух или более заместителей повышает эффективность управления их магнитными свойствами.

Довольно часто авторы расходятся в понимании того, какую позицию занимает дополнительный элемент в формируемой кристаллической структуре. Так, авторы [47] получили и исследовали образцы $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Co_xCa_xFe_{12-2x}O_{19}$ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 и 2.0), в которых Са замещал Fe, а в работах [45, 48] Са играет роль элемента A (наряду со Sr и Ва). В работе [49] Sm выступает в роли элемента А (в структуре $Ba_{0,2}Sr_{0,8-x}Sm_xFe_{12-y}(Cr_{0,5}Al_{0,5})_yO_{19}$ (x = = 0-0.40; y = 0-0.32)), a B padote [50] Sm B $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Tm_xSm_xFe_{12-2x}O_{19}$ играет роль элемента В. Неоднозначно определяют также роль La, который относится к элементам, наиболее часто используемым при формировании описываемых структур. В работе [51] сообщается об успешном получении (в ходе твердофазного синтеза) образцов BaLa_xFe_{12 - x}O₁₉, где x изменяется от 0.1 до 0.6 с шагом 0.1, что подтверждается результатами исследования их структуры. В то же время авторы работ [52-55] исходили из того, что лантан может выступать в роли элемента А. При этом в работе [55] сообщается о получении однофазных образцов Sr_{1.0}La_{0.067}Fe₁₂O₁₉ и Sr_{0.9}La_{0.133}Fe₁₂O₁₉. Такие составы могут свидетельствовать о том, что La способен занимать позиции как А, так и В.



Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы BaO-Fe₂O₃-MO.

Говоря о получении гексаферритных структур с несколькими заместителями, нельзя обойти вниманием работы нашего коллектива по созданию новых высокоэнтропийных фаз со структурой гексаферритов М-типа [56-59]. Результатом проведенных работ стало создание и исследование свойств образцов со структурой магнетоплюмбита, в которых большая часть атомов железа заменена атомами других элементов (Al, Ti, Mn, In, Ga, Ni). Установлено, что такие твердые растворы обладают широкой областью гомогенности, варьируя содержание компонентов, можно плавно регулировать температуру Кюри, начиная с величины для чистого гексаферрита бария (740 К) и вплоть до нескольких К выше нуля. Это открывает возможность для создания на основе таких материалов новых температурных датчиков.

Авторы выполненных работ прежде всего ориентируются на традиционную сферу использования гексаферритов *М*-типа: производство магнитных материалов для изготовления постоянных магнитов [54, 60, 61], поглощения электромагнитных волн (в основном микроволнового диапазона) [46, 48, 52, 62, 63]. Полученные материалы могут быть использованы для производства магнитных носителей информации [44, 61, 64], для применения в датчиках магнитного поля [65].

Вместе с тем заметное внимание уделяется каталитическим свойствам гексаферритов *М*-типа. Так, в работе [66] методом прокаливания (при 850°С в течение 2 ч) тартратного геля получены наночастицы $SrFe_{12-x}Cu_xO_{19}$ ($0 \le x \le 0.8, x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ и 0.8) со средним размером от 40 до 50 нм. Полученный материал использовали в качестве катализаторов для восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола в водной среде. Интересно, что частицы базового соединения ($SrFe_{12}O_{19}$) были каталитически неактивными, в то время как все Си-замещенные образцы, по данным [66], проявляли хорошую каталитическую активность. В работе [67] Al–Sm-замещенные M-гексаферриты на основе Ba–Sr исследованы как гетерогенные катализаторы фото-фентоновского процесса, а в работе [68] изучены фотокаталитические (в реакциях фотодеструкции органических соединений) свойства наночастиц Sr(CeNd)_xFe_{12-2x}O₁₉ как непосредственно, так и в составе композитов с политиофеном. Показано, что каталитическая активность такого композита превышает активность отдельных наночастиц.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДРУГИХ ТИПОВ

К настоящему времени известно несколько типов гексаферритов с отличающимися составами, каркасная структура которых основана на общих принципах и складывается чередованием нескольких общих типов структурных блоков [6]. Замещение значительной части атомов железа другими атомами (как изовалентное, так и гетеровалентное) может приводить к появлению особых каркасных кристаллических структур, образованных характерными для гексаферритов кристаллическими блоками (R/S/T), отличающихся от гексаферрита М-типа последовательностью расположения этих блоков и их количеством в элементарной ячейке (к ним относятся гексаферриты *W*-, *X*-, *Y*-, Z-, U-, R-типов, а также недавно открытые фазы V-типа [69]). На рис. 2 представлена часть этих гексаферритов, которые принадлежат фазовой диаграмме BaO-Fe₂O₃-MO. Другие включают в себя дополнительные элементы с другой валентностью.

Для таких материалов можно ожидать улучшенных электрофизических характеристик, при этом они могут быть "настроены" благодаря введению различных легирующих элементов. Инте-

Тип феррита	Состав	Источник
X	$Sr_2Zn_{2-x}Mn_xFe_{28-y}Ce_yO_{46}$ (x = 0. 0.25. 0.50. 0.75. 1.0; y = 0. 0.025. 0.050. 0.075. 0.10)	[70]
	$Ba_{2}Co_{2}Er_{x}Fe_{28-x}O_{46} (x = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20)$	[71]
	$R_x \text{Co}_2 Zn_x \text{Fe}_{28-x} O_{46} (R - La, Nd, Pr)$	[72]
Y	$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_{2-x}Ni_{x}Fe_{12}O_{22}$	[73]
	$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Co_{2-x}Ni_{x}Fe_{12}O_{22}$	[74]
Ζ	$Sr_3Co_{2-x}Ga_xFe_{24}O_{41} (x = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0)$	[75]
β	$KLa_x Fe_{11-x}O_{17} (x = 0, 0.02, 0.06 и 0.1)$	[76]
W	$Sr_{1-x}Pr_{x}Zn_{0.8}Co_{1.2}Fe_{16}O_{27} (0 \le x \le 0.40)$	[77]
	SrFe _{2-x} Zn _x Fe ₁₆ O ₂₇ ($x = 0, 0.5, 1.0$ и 2.0)	[78]
U	$Ba_4M_xCo_{2-x}Fe_{36}O_{60}$ (M – Mn, Ni, Zn; $x = 0.5$ и 1.0)	[79]
V	$Ba_{0.69}Pb_{0.34}Fe_{7.28}Ti_{1.52}O_{15}$	[69]

Таблица 2. Твердые растворы на основе гексаферритов не *М*-типа

рес исследователей к различным замещенным структурам на базе этих гексаферритов демонстрируют данные, представленные в табл. 2. Возможная сфера применения полученных материалов — магнитные материалы и материалы для СВЧ-электроники.

Особую группу составляют ферриты с ромбической кристаллической решеткой (т.н. ортоферриты), которые имеют искаженную структуру перовскита и общую формулу MFeO₃, где М — редкоземельный элемент. Ортоферриты в отличие от большинства других ферритов, являющихся ферримагнетиками, при нормальной температуре являются антиферромагнетиками. Интерес к этим веществам обусловлен как магнитными и оптическими свойствами, так и возможным применением в качестве катализаторов.

Отметим, что проводятся исследования по замещению в ортоферритах как атомов Fe, так и атомов редкоземельных элементов. Получены структуры YbFeO₃, в которых Fe замещено Os [80, 81] или Ir [82]. В обоих случаях результатом легирования стало некоторое уменьшение ширины запрещенной зоны полученных материалов, а также изменение оптических характеристик. В работе [83] получены (золь-гель-методом) и исследованы образцы LaFe_{1 – x}Zr_xO₃ (x = 0.01, 0.03 и 0.05). Изучено влияние Zr на структуру полученного материала и ширину запрещенной зоны.

Замещение редкоземельного металла исследовано в работах [84] (на примере наночастиц $R_{0.7}La_{0.3}FeO_3$; где R = Ce, Pr, Nd, Sm и Gd) и [85] $(La_{1-x}Sr_xFeO_3 (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0))$. Обнаружено, что введение редкоземельных ионов в LaFeO₃ уменьшает угол Fe–O–Fe и, как следствие, уменьшает суперобменное взаимодействие.

В $La_{1-x}Sr_{x}FeO_{3}$ обнаружено уменьшение параметров элементарной ячейки, которое авторы [85] объясняют окислением $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$, происходящим из-за уравновешивания общего заряда молекулы (поскольку Sr имеет заряд 2+). Этот вывод авторы подтверждают как собственными результатами изучения магнитных свойств (увеличением намагниченности, которое сопровождает увеличение степени замещения лантана стронцием), так и результатами изучения влияния этого замещения на механизм проводимости (показано, что при x < 0.4 замещение приводит к увеличению электронной проводимости, в отличие от эффекта, обнаруживаемого при более высоких степенях замещения, когда увеличение х приводит к росту ионной проводимости, что объясняется появлением кислородных вакансий - еще одним механизмом компенсации недостатка положительного заряда катионов, возникающего из-за замены La(III) на Sr(II)). Учитывая совокупность представленных экспериментальных данных, а также данные [86, 87], можно согласиться с авторами [85], что окисление трехвалентного железа до четырехвалентного имеет место в данном случае.

В работе [88] изучено влияние частичного совместного замещения La на Na и Fe на Mn в LaFeO₃ на структуру, а также диэлектрические свойства и электропроводность. Двойные перовскиты на основе Dy_2FeMnO_6 были получены методом твердофазного синтеза [89]. La-замещенные образцы демонстрируют незначительное увеличение параметров и объема элементарной ячейки из-за замещения ионов La³⁺ с большими ионными радиусами по сравнению с ионами Dy³⁺. Замещение части Dy на La почти не повлияло на ширину запрещенной зоны.

Не теряют актуальности работы, направленные на получение и исследование замещенных структур на основе железо-иттриевых гранатов. Так, например, в [90] сообщают о получении (золь-гель-методом) и исследовании образцов Sn-замещенного железо-иттриевого граната $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ (x = 0-0.1). Показано, что замешение Sn вызывает преврашение части Fe^{3+} в Fe^{2+} . что приводит к снижению температуры Кюри и небольшому увеличению намагниченности насыщения. Авторы [90] считают, что Sn-замещенные железо-иттриевые гранаты являются хорошими кандидатами на роль материалов для сенсорных элементов. В работе [91] методом твердофазного синтеза получена серия замещенных структур: $Ce_{0.25}Pr_{0.25}Bi_{0.15}Y_{2.35}Fe_5O_{12}$, $Ce_{0.25}Pr_{0.25}Bi_{0.2}Y_{2.3}Fe_5O_{12}$, Ce_{0.15}Bi_{0.15}La_{0.1}Y_{2.6}Fe₅O₁₂, Ce_{0.15}Bi_{0.15}La_{0.2}Y_{2.5}Fe₅O₁₂, $Ce_{0.15}Bi_{0.15}Dy_{0.2}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ μ $Ce_{0.25}Pr_{0.5}Bi_{0.15}Y_{2.1}Fe_5O_{12}$. Исследование показало, как различные заместители иттрия влияют на структуру и магнитные характеристики полученных материалов. По очевидным причинам иттрий в структуре ферритных гранатов могут заменять атомы других редкоземельных металлов, например, Eu, Lu, Nd, Sm. B качестве заместителей железа в актуальных исследованиях выступают In, Al, Ga, Si и Co (в паре). Исследования таких структур показывают широкие возможности управления магнитными характеристиками материалов со структурой граната посредством моно- или полизамещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, направленные на получение и исследование свойств твердых растворов на основе ферритов, не теряют актуальности. Их количество постоянно растет. Области возможных применений материалов на основе таких структур расширяются. Основными методами их получения остаются различные варианты золь—гель-синтеза, а также твердофазный синтез после совместного помола смеси прекурсоров.

Особую актуальность в последние годы получили твердые растворы на основе относительно малоизученных гексаферритов.

Также большой интерес вызывает замещение более чем одним элементом для получения стабильных, термически устойчивых твердых растворов с необходимыми характеристиками (магнитными и микроволновыми).

Большую ценность представляли бы работы, направленные на термодинамическое моделирование фазовых равновесий, результатом которого стала бы возможность расчета максимальной степени замещения железа другими элементами при различных условиях.

С точки зрения теоретического анализа взаимосвязи свойств ферритов и их структуры чрезвычайно высокой ценностью обладают данные о кристаллографических позициях, в которых размещаются легирующие атомы. В ряде случаев не до конца изучены вопросы: замещают ли легирующие атомы Fe3+ или другие элементы и атомы железа каких кристаллографических позиций замещаются (в структуре сложных ферритов они не равноценны).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-13-50436.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tiwari P., Verma R., Kane S.N., Tatarchuk T., Mazaleyrat F. Effect of Zn Addition on Structural, Magnetic Properties and Anti-Structural Modeling of Magnesium-Nickel Nano Ferrites // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 229. P. 78–86. doi: 10.1016 / j.matchemphys.2019.02.030
- doi. 10.1010 / j.iiiacciteinpiiys.2019.02.030
- Dantas J., Leal E., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. Biodiesel Production Evaluating the Use and Reuse of Magnetic Nanocatalysts Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Synthesized in Pilot-Scale // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. № 1. P. 3026–3042. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.012
- Rady K.E., Elsad R.A. Improvement the Physical Properties of Nanocrystalline Ni–Zn Ferrite Using the Substitution by (Mg–Ti) Ions // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. 166195. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166195
- Yi Y., Peng Y., Xia C., Wu L., Ke X., Nie J. Influence of Heat Treatment on Microstructures and Magnetic Properties of Fe-Based Soft Magnetic Composites Prepared by Co-precipitation Method // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 100–105. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.049
- Verma R., Mazaleyrat F, Deshpande U.P., Kane S.N. Ni Addition Induced Modification of Structural, Magnetic Properties and Bandgap of Ni–Zn Nano Ferrites // Mater. Today. Proc. 2020. V. 32. № 3. P. 329–333. https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578519
- 6. *Pullar R.C.* Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. № 7. P. 1191–1334.
 - https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
- Srinivas C., Ranjith Kumar E., Tirupanyam B.V., Singh Meena S., Bhatt P., Prajapat C.L., Chandrasekhar Rao T.V., Sastry D.L. Study of Magnetic Behavior in Co-precipitated Ni–Zn Ferrite Nanoparticles and Their Potential Use for Gas Sensor Applications // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 502. № 166534. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166534
- 8. Устинов А., Кочемасов В., Хасьянова Е. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники основные критерии выбора // Электроника. 2015. № 8. 00148.

- Cruickshank D. Microwave Materials for Wireless Applications. Artech House, 2011. 221 p.
- Калиникос Б., Устинов А., Баруздин С. Спинволновые устройства и эхо-процессоры. Монография / под ред. Ушакова В. М.: Радиотехника, 2013. 216 с.
- 11. Вапнэ Г. СВЧ-устройства на магнитостатических волнах // Обзоры по электронной технике. 1984. Сер. 1. 78 с.
- 12. СВЧ-ферриты (малый тематический выпуск) // ТИИЭР, 1988. Т. 76. № 2. С. 29–116.
- Ustinov A., Tatarenko A., Srinivasan G., Balbashov A. Al Substituted Ba-Hexaferrite Single-Crystal Films for Millimeter-Wave Devices // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 023908. https://doi.org/10.1063/1.3067759
- Hu J., Ma Y., Kan X., Liu C., Zhang X., Rao R., Wang M., Zheng G. Investigations of Co Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Ni–Zn Spinel Ferrite // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 513. № 167200.

https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167200

- 15. Aggarwal N., Narang S.B. Effect of Co-substitution of Co-Zr on Electromagnetic Properties of Ni-Zn Spinel Ferrites at Microwave Frequencies // J. Alloys Compd. 2021. V. 866. № 157461. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157461
- Kachniarz M., Salach J. Characterization of Magnetoelastic Properties of Ni–Zn Ferrite in Wide Range of Magnetizing Fields for Stress Sensing Applications // Meas.: J. Int. Meas. Confed. 2021. V. 168. 108301. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108301
- Mazen S.A., Nawara A.S., Abu-Elsaad N.I. Investigation of Dielectric Behavior in Ni_{0.7 x}Zn_{0.3}M_xFe₂O₄ (M = Mn/Co/Cu) Ferrites by Impedance Spectroscopy // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 7. P. 9856–9865. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.127
- Huang H., Zou Y., Zhou W., Cheng Z., Wu Z., Liao S., Luo G. Modulation the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Ni–Zn Ferrites by Lutetium Substitution // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 4853–4861. https://doi.org/10.1007/s10854-020-05224-3
- Ratnaih K., Venkata Krishna Prasad N., Singampalli R., Sarma M.S.S.R.K.N., Choudary G.S.V.R.K., Kurapati S.R. X-ray Diffraction and Magnetic Properties of Nd Substituted NiZnFe₂O₄ Characterized by Rietveld Refinement // Biointerface Res. Appl. Chem. 2021. V. 11.
 - № 2. P. 9062–9070. https://doi.org/10.33263/BRIAC112.90629070
- Wang H., Li J., Huo X., Yue C., Peng B., Zhang M., Guo M. Magnetic Ni-Zn Spinel Ferrite Nanopowder from Toxic Zn-Bearing Electric arc Furnace Dust: A Promising Treatment Process // Miner. Eng. 2020. V. 157. P. 106540. https://doi.org/10.1016/i.minong.2020.106540

https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106540

- Hu J., Ma Y., Kan X., Liu C., Zhang X., Rao R., Wang M., Zheng G. Investigations of Co Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Ni–Zn Spinel Ferrite // J. Magn. Magn. Mater. 2020. 167200. https://doi.org/10.1016 / j.jmmm.2020.167200
- 22. Akhtar M.N., Yousaf M., Lu Y., Khan M.A., Sarosh A., Arshad M., Niamat M., Farhan M., Ahmad A., Khalli-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

doon M.U. Physical, Structural, Conductive and Magneto-Optical Properties of Rare Earths (Yb, Gd) Doped Ni–Zn Spinel Nanoferrites for Data and Energy Storage Devices // Ceram. Int. 2021. V. 47. N_{2} 9. P. 11878–11886.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.028

- 23. Neelima P., Ramesh T., Raju P., Murthy S.R. Structural and Microwave Behavior of Dy³⁺-Substituted Ni_{0.5}Zn_{0.5}Dy_xFe_{2-x}O₄ Ferrites // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. № 4. P. 1–12. https://doi.org/10.1063/1.3309767
- 24. Chintala J.N.P.K., Kaushik S.D., Varma M.C., Choudary G.S.V.R.K., Rao K.H. An Accurate Low Temperature Cation Distribution of Nano Ni–Zn Ferrite Having a Very High Saturation Magnetization // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. № 1. P. 149–156.
- 25. *Hezam F.A., Khalifa N.O., Nur O., Mustafa M.A.* Synthesis and Magnetic Properties of Ni_{0.5}Mg_xZn_{0.5 x}Fe₂O₄ (0.0 ≤ x ≤ 0.5) Nanocrystalline Spinel Ferrites // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. № 123770. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123770
- 26. *Taneja S., Chahar D., Thakur P., Thakur A.* Influence of Bismuth Doping on Structural, Electrical and Dielectric Properties of Ni–Zn Nanoferrites // J. Alloys Compd. 2021. V. 859. № 157760. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157760
- 27. Abu-Elsaad N.I., Mazen S.A., Nawara A.S. Tertiary Ni_{0.7 - x}Zn_{0.3}M_xFe₂O₄ (M = Mn, Co, and Cu) Spinel Ferrites: Electrical and Dielectric Properties // J. Alloys Compd. 2021. V. 856. № 157794. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157794
- Gawas S.G., Verenkar V.M.S. Selective Sensing of Oxidizing Gases on Co-Ni-Zn Ferrite: Mechanism and Response Characteristics // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 265. № 114948.
- 29. Chakrabarty S., Bandyopadhyay S., Pal M., Dutta A. Sol-gel Derived Cobalt Containing Ni–Zn Ferrite Nanoparticles: Dielectric Relaxation and Enhanced Magnetic Property Study // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 259. № 124193.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124193

- 30. Kahmei R.D.R., Arackal S., Shivashankar S.A., Bhat N., Sai R. The Impact of Solvent Tan δ on the Magnetic Characteristics of Nanostructured NiZn-Ferrite Film Deposited by Microwave-assisted Solvothermal Technique // AIP Adv. 2021. V. 11. № 2. 0000190. https://doi.org/10.1063/9.0000190
- Ali M.A., Uddin M.M., Khan M.N.I., Chowdhury F.-U.-Z., Saha D.K., Hoque S.M., Liba S.I., Akhter S. Effect of Sintering Temperature on Structural and Magnetic Properties of Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ Ferrite: Synthesized from Nanocrystalline Powders // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1718. № 1. 012013. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1718/1/012013
- Sherstyuk D.P., Starikov A.Y., Zhivulin V.E., Zherebtsov D.A., Gudkova S.A., Perov N.S., Alekhina Y., Astapovich K.A., Vinnik D.A., Trukhanov A.V. Effect of Co Content on Magnetic Features and SPIN States in Ni– Zn Spinel Ferrites // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 12163–12169.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.063

33. Li K., Zhang J., Zhang Q., Filippov D.A., Wu J., Tao J., Jiang L., Cao L., Srinivasan G. Bi-stable Magnetoelectric Data Flip-flop Triggered by Magnetic Field // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. № 2. P. 1–9. https://doi.org/10.1007/s10854-020-04989-x

- 34. Jadhav S.A., Khedkar M.V., Andhare D.D., Gopale S.B., Jadhav K.M. Visible Light Photocatalytic Activity of Magnetically Diluted Ni–Zn Spinel Ferrite for Active Degradation of Rhodamine B // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 10. P. 13980–13993. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.267
- 35. Mazen S., Abu-Elsaad N.I., Nawara A.S. The Influence of Various Divalent Metal Ions (Mn²⁺, Co²⁺, and Cu²⁺) Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Nickel–Zinc Spinel Ferrite // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 7. P. 1183–1194.
- 36. Aref Omri, Dhahri E., Costa B.F.O. Structural, Electric and Dielectric Properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}FeCoO₄ Ferrite Prepared by Sol-Gel // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 499. 166243. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.166243
 - https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166243
- Barba A., Clausell C., Jarque J.C., Nuño L. Magnetic Complex Permeability (Imaginary Part) Dependence on the Microstructure of a Cu-doped Ni–Zn-polycrystalline Sintered Ferrite // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. Part A. P. 14558–14566. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.255
- Maria K.H., Akther U.S., Esha I.N., Hossain M.S., Khan M.N.I. Estimation of Structural, Electrical, and Magnetic Variations of Mn–Ni–Zn Ferrites by Substituting Rare Earth Y³⁺ for High-Frequency Applications // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 2133–2142. https://doi.org/10.1007/s10948-020-05471-9
- Gauns Dessai P.P., Meena S.S., Verenkar V.M.S. Influence of Addition of Al³⁺ on the Structural and Solid State Properties of Nanosized Ni–Zn Ferrites Synthesized Using Malic Acid as a Novel Fuel // J. Alloys Compd. 2020. 155855.
 - https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155855
- Ega C.S., Rajesh Babu B., Ramesh K.V., Sreenivasulu M., Purushotham Y. Correlation between Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Microwave Sintered Ni–Zn–Al Nanoferrites // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 32. P. 3525–3534. https://doi.org/10.1007/s10948-019-5097-1
- Zhou X., Chuai D., Zhu D. Electrospun Synthesis of Reduced Graphene Oxide (RGO)/NiZn Ferrite Nanocomposites for Excellent Microwave Absorption Properties // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. № 8. P. 2687–2697.

https://doi.org/10.1007/s10948-019-5039-y

- Parmar D.D., Dhruv P.N., Meena S.S., Kavita S., Sandhu C.S., Ellouze M., Jotania R.B. Effect of Copper Substitution on the Structural, Magnetic, and Dielectric Properties of M-Type Lead Hexaferrite // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. № 10. P. 6024–6039. https://doi.org/10.1007/s11664-020-08326-0
- Jayakumar T., Aarthi R., Raja C.R., Arumugam S. Analysis of Structural, Spectral and Magnetic Properties of Pure and Pb-/Zr-Substituted Strontium Hexaferrite // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. № 12. P. 3937–3940.

https://doi.org/10.1007/s10948-020-05659-z

 Gupta A., Roy P.K. Synthesis and Tuning the Electro-Magnetic Properties of Co–Cr Substituted Sr-Hexaferrite Towards Diverse Usages // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 263.

https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114815

- 45. Huang K., Yu J., Zhang L., Xu J., Li P., Yang Z., Liu C., Wang W., Kan X. Synthesis and Characterizations of Magnesium and Titanium Doped M-Type Barium Calcium Hexaferrites by a Solid State Reaction Method // J. Alloys Compd. 2020. V. 825. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154072
- 46. Adi W.A., Yunasfi Sarwanto Y., Majidi M.A. Effect of Mn and Ti Addition on the Crystallographic Structure and Magnetic Properties of SrFe₁₂O₁₉ // J. Teknol. 2020. V. 82. № 4. P. 39–45. https://doi.org/10.11113/jt.v82.14246
- 47. Patel C.D., Dhruv P.N., Meena S.S., Singh C., Kavita S., Ellouze M., Jotania R.B. Influence of Co⁴⁺-Ca²⁺ Substitution on Structural, Microstructure, Magnetic, Electrical and Impedance Characteristics of M-Type Barium–Strontium Hexagonal Ferrites // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 16. P. 24816–24830. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.326
- 48. Shirsath S.E., Kadam R.H., Batoo K.M., Wang D., Li S. Co-Al-substituted Strontium Hexaferrite for Rare Earth Free Permanent Magnet and Microwave Absorber Application // J. Phys. D. 2021. V. 54. № 2. https://doi.org/10.1088/1361-6463/abb9d5
- 49. Yang Y., Feng S., Kan X., Lv Q., Trukhanov A.V., Trukhanov S.V. Synthesis, Magnetic and Electrical Characteristics of Ba-Sr Hexaferrites Substituted with Samarium, Chromium and Aluminum // Chem. Select. 2021. V. 6. № 3. P. 470–479. https://doi.org/10.1002/slct.202002620
- 50. Slimani Y., Almessiere M.A., Güner S., Kurtan U., Baykal A. Impacts of Sol-Gel Auto-Combustion and Ultrasonication Approaches on Structural, Magnetic, and Optical Properties of Sm-Tm Co-substituted Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ Nanohexaferrites: Comparative Study // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 2. https://doi.org/10.3390/nano10020272
- 51. Anjum S., Sattar M., Mustafa Z. Structural, Optical and Multiferroic Properties of La⁺³-Substituted M-type Barium Hexaferrite Properties BaLa_xFe₁₂ - _xO₁₉ // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 35. № 5. P. 1–14. https://doi.org/10.1007/s10854-020-04759-9
- Lim E.-S., Kim H.K.D., Kang Y.-M. Control of Electromagnetic Wave Absorption Properties in La-Co-Ti Substituted M-type Hexaferrite-Epoxy Composites // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 517. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167397
- 53. Verma S., Mahadevan S., Pahwa C., Singh A.P., Narang S.B., Aggarwal N., Sharma P. Improved Magnetic and Microwave Properties of La-Substituted Barium Hexaferrite Screen-Printed Thick Films // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. № 8. P. 2507–2512. https://doi.org/10.1007/s10948-020-05494-2
- 54. *Al-Garalleh G.A., Mahmood S.H., Bsoul I., Loloee R.* Structural and Magnetic Properties of RE-Al Substituted Nanocrystalline Hexaferrites (Sr_{1-x}RE_xAl₂Fe₁₀O₁₉) // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 2. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5ddd
- 55. Hessien M.M., El-Bagoury N., Mahmoud M.H.H., Alsawat M., Alanazi A.K., Rashad M.M. Implementation of La³⁺ Ion Substituted M-Type Strontium Hexaferrite

Powders for Enhancement of Magnetic Properties // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166187

- 56. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Zherebtsov D.A., Starikov A.Y., Sherstyuk D.P., Gudkova S.A., Taskaev S.V. The New Extremely Substituted High Entropy (Ba,Sr,Ca,La) Fe_{6-x} (Al,Ti,Cr, Ga,In, Cu,W)_xO₁₉ Microcrystals with Magnetoplumbite Structure // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 7. P. 9656–9660. https://doi.org/10.1016/i.ceramint.2019.12.232
- 57. Vinnik D.A., Trukhanov A.V., Podgornov F.V., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Starikov A.Y., Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Kirsanova A.A., Taskaev S.V., Uchaev D.A., Trukhanov S.V., Almessiere M.A., Slimani Y., Baykal A. Correlation between Entropy State, Crystal Structure, Magnetic and Electrical Properties in M-Type Bahexaferrites // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 12. P. 4022-4028.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.036

- 58. Trukhanov A.V., Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Taskaev S.V., Zhou D., Astapovich K.A., Trukhanov S.V., Yang Y. Correlation of the Fe Content and Entropy State in Multiple Substituted Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure // Ceram. Int. 2021. V. 47. No 12. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.088
- 59. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Starikov A.Y., Gudkova S.A., Punda A.Y., Zherebtsov D.A., Zaitseva O.V., Vinnik D.A. New High-Entropy Oxide Phases with the Magnetoplumbite Structure // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1014. 012062.

https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012062

- 60. Carvalheiras J., Novais R.M., Mohseni F., Amaral J.S., Seabra M.P., Labrincha J.A., Pullar R.C. Synthesis of Red Mud Derived M-Type Barium Hexaferrites with Tuneable Coercivity // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 5757-5764. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.025
- 61. Güner S., Almessiere M.A., Slimani Y., Baykal A., Ercan I. Microstructure, Magnetic and Optical Properties of Nb³⁺ and Y³⁺ Ions Co-Substituted Sr Hexaferrites // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 4. P. 4610-4618. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.191
- 62. Li H., Zheng L., Deng D., Yi X., Zhang X., Luo X., Wu Y., Luo W., Zhang M. Multiple Natural Resonances Broaden Microwave Absorption Bandwidth of Substituted M-Type Hexaferrites // J. Alloys Compd. 2021. V. 862. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158638
- 63. Kaur H., Marwaha A., Singh C., Narang S.B., Jotania R., Bai Y., Mishra S.R., Singh D., Sombra A.S.B., Ghimire M., Dhruv P. Tailoring of Electromagnetic Absorption in Substituted Hexaferrites from 8.2 to 12.4 GHz // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. № 3. P. 1646–1653. https://doi.org/10.1007/s11664-019-07498-8
- 64. Guo K., Niu X. Nd-Zn Co-substituted M-Type Strontium Hexaferrites with Enhanced Magnetic Properties // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. P. 1009-1018. doi: 10.1007 / s10948-021-05804-2
- 65. Selvaraj S., Gandhi U., Berchmans L.J., Mangalanathan U. Effect of Magnetic Ion Substitution on the Structure and Temperature-Dependent Magnetic Properties of Strontium Hexaferrite // Mater. Technol. 2021. V. 36.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 № 1. P. 36-45.

https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1723832

66. Anantharamaiah P.N., Chandra N.S., Shashanka H.M., Kumar R., Sahoo B. Magnetic and Catalytic Properties of Cu-Substituted SrFe₁₂O₁₉ Synthesized by Tartrategel Method // Adv. Powder Tech. 2020. V. 31. № 6. P. 2385–2393. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.04.004

- 67. Ashraf G.A., Rasool R.T., Hassan M., Zhang L. Enhanced Photo Fenton-Like Activity by Effective and Stable Al-Sm M-Hexaferrite Heterogenous Catalyst Magnetically Detachable for Methylene Blue Degradation // J. Alloys Compd. 2020. V. 821. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153410
- 68. Khandani M., Yousefi M., Afghahi S.S.S., Amini M.M., Bikhof Torbati M. Sr(CeNd)_xFe_{12-2x}O₁₉/Polythiophene Nano-Particles: Structral Investigation, Magnetic Properties and Photocatalyic Activity // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 121. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108214
- 69. Häßner M., Vinnik D.A., Niewa R. Structure and Magnetic Properties of a New Hexaferrite (Ba, Pb)(Fe,Ti)₉O₁₅ // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5341-5346. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.115
- 70. Zareen M., Yasmin N., Malik I.A., Zahid M., Ashiq M.N., Kiran A., Javed H., Safdar M., Mirza M. Influence of Ce-Mn Substitution on Dielectric and Magnetic Properties of Strontium Based X-type Hexaferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165943
- 71. Gupta T., Chauhan C.C., Kagdi A.R., Meena S.S., Jotania R.B., Singh C., Basak C.B. Investigation on Structural, Hysteresis, Mössbauer Properties and Electrical Parameters of Lightly Erbium Substituted X-type Ba₂Co₂Er_xFe_{28 - x} O_{46} Hexaferrites // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 8209–8226. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.049
- 72. Dmour M.K., Al-Hwaitat E.S., Maswadeh Y., Bsoul I., Mahmood S.H. Preparation and Characterization of Rare Earth-Zinc Substituted X-type Hexaferrites // J. Alloys Compd. 2020. V. 836. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155396
- 73. Zhang M., Liu H., Pan L., Zhu G., Li Q., Cui C. Structural and Magnetic Properties of Ni-Substituted Ba_{0.5}Sr_{1.5}-Based Y-Type Hexaferrite // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2020. V. 31, № 10. P. 7642-7648. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03300-2
- 74. Manendar M., Reddy S.S.K., Ramesh J., Reddy M.S., Raja M.M., Reddy C.G., Reddy P.Y., Reddy V.R. Cation Distribution in Ni Substituted Ba0.5Sr1.5Co2Fe12O22 Y-Type Hexagonal Ferrites // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 7. Part Ă, P. 9591-9596. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.094
- 75. Dhruv P.N., Meena S.S., Pullar R.C., Carvalho F.E., Jotania R.B., Bhatt P., Prajapat C.L., Barros Machado J.P., Rao T.V.C., Basak C.B. Investigation of Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Gallium Substituted Z-Type $Sr_3Co_{2-x}Ga_xFe_{24}O_{41}$ Hexaferrites-for Microwave Absorbers // J. Alloys Compd. 2020. V 822

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153470

2021

- 76. Saeed S., Sadiq I., Hussain S., Idrees M., Sadiq F., Riaz S., Naseem S. La³⁺-Substituted β-ferrite: Investigation of Structural, Dielectric, FTIR and Electrical Polarization Properties // J. Alloys Compd. 2020. V. 831. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154854
- 77. Yang Y., Liu X., Feng S., Lv Q., Kan X., Zhu R. Impacts of Praseodymium Substitution on Structural, Spectral, Magnetic and Electrical Properties of Strontium W-Type Hexaferrites // J. Ceram. Process Res. 2020. V. 21. № 3. P. 378–385. doi: 10.36410/jcpr.2020.21.3.378
- Choi S., You J.-H., Bon C.Y., Park S.-Y., Yoo S.-I. Enhanced Microwave Absorption Properties of Zn-Substituted SrW-type Hexaferrite Composites in the Ku-Band // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 6. P. 7571–7581. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165640
- 79. Jeong K.-P., Yang S.-W., Choi J.-H., Kim J.-G. Microwave Absorption Characteristics of U-Type Ferrite Powders According to Substitution Elements and Its Compositions // Met. Mater. Int. 2020. https://doi.org/10.1007/s12540-020-00613-z
- Polat O., Caglar M., Coskun F.M., Sobola D., Konečný M., Coskun M., Caglar Y., Turut A. Examination of Optical Properties of YbFeO₃ Films via Doping Transition Element Osmium // Opt. Mater. 2020. V. 105. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109911
- 81. Polat O., Coskun M., Sobola D., Kurt B.Z., Caglar M., *Turut A*. Electrical and Optical Characterization of Os-Substituted Rare-Earth Orthoferrite YbFeO_{3 - γ} Powders // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2021. V. 127. № 1.

https://doi.org/10.1007/s00339-020-04182-1

- Polat O., Caglar M., Coskun F.M., Coskun M., Caglar Y., *Turut A*. An Investigation of the Optical Properties of YbFe_{1-x}Ir_xO_{3-δ} (x = 0, 0.01 and 0.10) Orthoferrite Films // Vacuum. 2020. V. 173. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109124
- Purnamasari I., Triyono D. Effect of Zirconium Substitution on Structural and Optical Properties of Lanthanum Orthoferrite // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 902. 012031. https://doi.org/10.1088/1757-899X/902/1/012031
- 84. Ateia E.E., Ismail H., Elshimy H., Abdelmaksoud M.K. Structural and Magnetic Tuning of LaFeO₃ Orthofer-

rite Substituted Different Rare Earth Elements to Optimize Their Technological Applications // J. Inorg. Organomet Polym. 2021. V. 31. № 4. P. 1713–1725. https://doi.org/10.1007/s10904-021-01887-5

- He F, Li X., Zhao K., Huang Z., Wei G., Li H. The Use of La_{1-x}Sr_xFeO₃ Perovskite-Type Oxides as Oxygen Carriers in Chemical-Looping Reforming of Methane // Fuel. 2013. V. 108. P. 465–473. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.035
- 87. Kafa C.A., Triyono D., Laysandra H. Effect of Sr Substitution on the Room Temperature Electrical Properties of La_{1 – x}Sr_xFeO₃ Nano-Crystalline Materials // AIP Conf. Proc. 1862. 2017. P. 030042. https://doi.org/10.1063/1.4991146
- Rai A., Thakur A.K. Co-Substitution Tailored Dielectric Relaxation and Electrical Conduction in Lanthanum Orthoferrite // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22752–22765.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.042

- Abhirami S., Sathik Basha S. Phase Stabilization and Effect of Trivalent Lanthanide Substitution on Dy₂FeMnO₆ Double Perovskite Compounds // Vacuum. 2020. V. 177. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109412
- 90. Duong N.P., Thuy Nguyet D.T., Loan T.T., Anh L.N., Soontaranon S., Klysubun W., Viet Nga T.T. Effects of Sn⁴⁺ Doping and Oxygen Vacancy on Magnetic and Electrical Properties of Yttrium Iron Garnet Prepared by Sol-Gel Method // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 5. P. 6442–6452.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.226

 Dastjerdi O.D., Shokrollahi H., Raad N.A. Magnetic Behavior and Characterization of La, Pr, and Bi Substituted Yttrium Iron Garnet // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 259.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124067

УДК 621.315.592

ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ПРИМЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ *p*-GaSe

© 2021 г. А. Ш. Абдинов¹, Р. Ф. Бабаева^{2, *}

¹Бакинский государственный университет, Баку, ул. З. Халилова, 23, AZ 1148 Азербайджан ²Азербайджанский государственный экономический университет (UNEC), Баку, ул. Истиглалийят, 6, AZ 1001 Азербайджан

*e-mail: babayeva.rena@unec.edu.az Поступила в редакцию 14.12.2020 г. После доработки 27.07.2021 г. Принята к публикации 27.07.2021 г.

При электрических напряжениях, создающих инжекцию в чистых (нелегированных специально), а также легированных редкоземельными элементами (гадолинием и эрбием) с $N_{P39} \leq 10^{-1}$ ат. % монокристаллах моноселенида галлия (*p*-GaSe) *p*-типа, обнаружены и исследованы индуцированная электрическим полем примесная фотопроводимость и спонтонные пульсации темнового тока. Показано, что оба этих явления непосредственно обусловлены перезарядкой существующих в запрещенной зоне *p*-GaSe уровней прилипания инжектированными носителями заряда, не зависят от химической природы введенной примеси и определяются лишь ее количеством, а в более высокоомных чистых и легированных образцах ($N_{P39} \leq 10^{-2}$ ат. %) на них сильно влияют также случайные макроскопические дефекты.

Ключевые слова: фотопроводимость, уровни прилипания, случайные макроскопические дефекты, пульсации темнового тока, редкоземельный элемент, примесный пробой **DOL** 10 21857 (20002227X21110014

DOI: 10.31857/S0002337X21110014

введение

Монокристаллы *р*-типа моноселенида галлия (p-GaSe) благодаря своим уникальным физическим свойствам, нелинейным характеристикам, сильной анизотропии, высокой способности к легированию и другим специфическим особенностям [1, 2] привлекают внимание как перспективные материалы для создания различного типа оптоэлектронных устройств в области всего видимого и значительной части ближнего ИК-диапазонов оптического спектра, а также в микроэлектронных и эпитаксиальных технологиях. В последние десятилетия возрос интерес к исследованиям физических свойств этого полупроводника также в связи с возможностями изготовления на его основе различного типа нано- и планарных структур [3-5]. Известно, что исследование индуцированных различными внешними воздействиями неравновесных электронных процессов способствует изучению особенностей электронных свойств в рассмотренном полупроводнике [6, 7].

Цель данной работы — исследование индуцированных электрическим полем фотопроводимости в области примесного поглощения (ИПФ) и спонтанных пульсаций темнового тока (ИПТ) в нелегированных специально (чистых) и легированных редкоземельными элементами (гадолинием и эрбием) монокристаллах *p*-GaSe при различных внешних условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в предыдущих работах, посвященных экспериментальным исследованиям кинетических коэффициентов [8], влияния легирования Gd и Er и электрического поля на собственную фотопроводимость [9] и электролюминесценцию [10] в монокристаллах *p*-GaSe, в данной работе исследуемые образцы были изготовлены расщепления из выращенных методом Бриджмена чистых и легированных редкоземельными элементами (**P3**Э) с содержанием $10^{-5}-10^{-1}$ ат. % монокристаллических слитков *p*-GaSe, полученных с использованием галлия металлического марки SN или 6N, селена гранулированного марки CCЧ 22-4, гадолиния металлического марки ЭрМ-1.

Величина темнового удельного сопротивления (ρ_{τ}) различных образцов при комнатной температуре (ρ_{300}) была одинаковой и составляла ~6 × 10³—10⁴ Ом см, а начиная с *T* ≈ 240 K с понижением температуры постепенно увеличива-



Рис. 1. Спектральное распределение собственной (*1*– 4) и индуцированной примесной (*5*–*8*) фотопроводимости в образцах чистых (*1*, *2*, *5* и *6*) и легированных (*3*, *4*, 7 и *8*) кристаллов *p*-GaSe: T = 77 K; $\rho_{77} = 10^4$ (*1*, 5), 6×10^7 Ом см (*2*, *6*); $N_{P39} = 5 \times 10^{-4}$ (*3*, *7*), 10^{-1} ат. % (*4*, *8*).

лась и при 77 К для различных образцов менялась в пределах $\rho_{77} \approx 1 \times 10^4 - 8 \times 10^7$ Ом см. Величина $\rho_{\rm T}$ кристаллов *p*-GaSe(P3Э) при *T* < 240 К, помимо температуры, оказалась зависимой также от содержания введенной примеси и с ростом $N_{\rm P39}$ при 77 К немонотонно менялась в пределах ~ $10^4 - 7 \times 10^7$ Ом см, достигая максимального значения при при $N_{\rm P39} \approx 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$ ат. % [8].

Измерения проводились в диапазонах температуры $T \approx 77-300$ К, напряженности электрического поля $E \approx 10-2.5 \times 10^3$ В/см, длины волны $\lambda \approx 0.30-4.00$ мкм и интенсивности света $I \approx 5 \times 10^0-5 \times 10^2$ Лк.

Образцы с индиевыми и серебряными токовыми контактами имели форму плоскопараллельной пластины с толщиной 0.200–0.300 мм и поперечными размерами (5.0–6.0) × (5.0–6.0) мм в направлениях перпендикулярно и вдоль естественных слоев кристалла соответственно. При всех измерениях ток через образец и падающий на него световой поток были направлены перпендикулярно естественным слоям кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в области $T \le 240$ К в зависимости от ρ_{77} и N_{P39} при электрических напряжениях (U), больших напряжения перехода статической BAX от линейного участка к первому квадратичному (U_{1-2}) [11], на спектральной зависимости фотопроводимости помимо собственной фотопроводимости (рис. 1, кривые 1-4) появляется и ИПФ (рис. 1, кривые 5-8), а на темно-



Рис. 2. Вольтамперная характеристика (а), пульсации (б) и кинетика импульса (в) темнового тока в образцах чистых кристаллов *p*-GaSe: T = 77 K, $\rho_{77} \approx 6 \times 10^7$ OM см.

вой ВАХ (рис. 2а) начиная с величины U, заметно превышающей напряжение полного заполнения ловушек (ПЗЛ) ($U_{\Pi 3Л}$) [11] — ИПТ (рис. 2б) со своеобразной кинетикой (рис. 2в).

Влияние электрического поля и легирования Gd, Er на собственную фотопроводимость в монокристаллах *p*-GaSe (рис. 1, кривые *1*–4) исследованы в [9]. Поэтому в данной статье основное внимание уделено влиянию легирования ($N_{\rm P33}$) и величины исходного удельного темнового сопротивления (ρ_{77}) на индуцированную электрическим полем примесную фотопроводимость (рис. 1, кривые *5–8*) в этом полупроводнике. Установлено, что при слабых освещенностях как величина

 $\Delta i_{\rm пп} = \frac{i_{\rm c} - i_{\rm r}}{i_{\rm r}} (i_{\rm r}$ и $i_{\rm c}$ – стационарные значения тока

через образец в темноте и при воздействии света соответственно), так и положение длинноволнового края спектра обнаруженной ИПФ ($\lambda_{\rm k}$) зависят от ρ_{77} и $N_{\rm P39}$. В образцах чистых кристаллов с ростом ρ_{77} спектр ИПФ немного расширяется в сторону более длинных волн (рис. 1, кривые *1* и *2*), а величина $\Delta i_{\rm nn}$ плавно увеличивается (рис. 3, кривая *1*). В легированных кристаллах расширение спектра ИПФ в сторону более длинных волн (рис. 1, кривые *5*, *7* и *8*) и величина $\Delta i_{\rm nn}$ (рис. 3, кривая 2) немонотонно зависят от N_{P39} , достигая наибольших значений при $N_{P39} \approx 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$ ат. % (рис. 1, кривая 7 и рис. 3, кривая 2).

В интервале $U_{\Pi 3\Pi} < U < U_{\Pi}$, где U_{Π} – значение электрического напряжения, при котором начинаются спонтанные пульсации темнового тока, с ростом $U \, U \Pi \Phi$ постепенно исчезает. Оба обнаруженных явления более отчетливо наблюдаются в образцах с припаянными на воздухе без флюса индиевыми контактами, инжектирующая способность основных носителей тока которых сравнительно больше, чем у серебряных контактов [9, 10, 12].

Значения $U_{\rm n}$, а также $\Delta i_{\rm r}$ и частота появления спонтанных пульсаций темнового тока (f), кроме инжектирующей способности токовых контактов, зависят также от расстояния между токовыми контактами (l_k), температуры, ρ_{77} и $N_{\rm P39}$. В зависимостях $U_{\rm n}$, $\Delta i_{\rm T}$ и f от ρ_{77} и $N_{\rm P39}$ не наблюдается никаких закономерностей. С уменьшением l_k и повышением инжектирующей способности контактов $U_{\rm n}$ уменьшается, а $\Delta i_{\rm T}$ и f увеличиваются. При повышении температуры до ~235–240 К обнаруженные ИПТ постепенно исчезают.

В кристаллах *p*-GaSe(РЗЭ) при рассмотренных значениях $N_{\rm P39}$, собственная фотопроводимость [9], электрофизические [8] и люминесцентные [10] свойства, ИПФ и ИПТ не зависят от химической природы введенной примеси. Однако при определенных внешних условиях наблюдается их зависимость от содержания введенной примеси: с ростом $N_{\rm P39}$ сначала (до $N_{\rm P39} \approx 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$ ат. %) амплитуды пульсаций увеличиваются, далее уменьшаются и приближаются к значениям в наиболее низкоомных чистых образцах.

Переходя к обсуждению полученных экспериментальных результатов, прежде всего следует отметить, что обнаружение ИПФ и ИПТ лишь при напряжениях $U \ge U_{1-2}$, зависимости их от расстояния между токовыми контактами исследуемого образца, инжектирующей способности контактов, температуры однозначно показывают, что оба этих процесса индуцированы электрическим полем — инжекцией, и каждый из них состоит из двух этапов. Аналогично сказанному в [6, 7] для индуцированной фоновой подсветкой примесной фотопроводимости при этом на первом этапе существующие в запрещенной зоне исследуемого образца уровни прилипания [12–14] заполняются инжектированными основными носителями заряда – дырками, а на втором этапе эти неравновесно заполненные уровни прилипания опустошаются под действием света из определенной области примесного поглощения или электрического поля, что обусловливает возникновение ИПФ или ИПТ соответственно.



Рис. 3. Зависимости ИПФ от ρ_{77} в чистых (*1*) и от $N_{\text{P3}3}$ в легированных (*2*) кристаллах *p*-GaSe: *T* = 77 K, $\lambda \approx 1.80$ мкм.

Однако при этом открытыми остаются вопросы, связанные с зависимостями этих явлений от удельного темнового сопротивления (р77) в чистых образцах и уровня легирования (N_{P32}) в легированных. По всей вероятности, при этом, как и в [8–10, 12], необходимо учитывать также наличие в образцах, имеющих одинаковые химический состав и кристаллическую структуру, случайных макроскопических дефектов (СМД) [15-17] с более высоким удельным сопротивлением относительно основной матрицы (М) и созданных ими в свободных энергетических зонах рекомбинационных и дрейфовых барьеров. При этом рекомбинационные барьеры, обусловливая туннелирование неравновесных носителей заряда между М и СМД, вызывают обнаруженное в эксперименте слабое расширение спектра ИПФ в более длинноволновую сторону, зависящее от ρ_{77} , N_{P39} и U, а дрейфовые барьеры, препятствуя дрейфу носителей заряда, определяют величину проводимости образца. Поэтому при опустошении неравновесно заполненных уровней прилипания, т.е. при переходе захваченных на этих уровнях дырок в валентную зону, проводимость образца увеличивается как за счет создания избыточной концентрации носителей заряда, так и из-за частичного спрямления дрейфовых барьеров вследствие компенсации объемного заряда СМД зарядом избыточных носителей.

Естественно, что из-за экспоненциальной зависимости высоты дрейфовых барьеров от величины избыточного заряда [17] при определенных условиях дрейфовый компонент фотопроводимости может оказаться значительным. Как и в других пространственно-неоднородных кристаллических полупроводниках с СМД [18, 19], в кристаллах *p*-GaSe структура М-СМД при низких температурах и слабых освещенностях проявляется в долговременной релаксации проводимостей, а также в активационном характере электропроводности и полвижности своболных носителей заряла. Обнаружение к настоящему времени в p-GaSe целого комплекса явлений долговременной релаксации проводимостей (остаточной фотопроводимости, спектральной памяти, аномальной фотопроводимости, фотоэлектрической и электрической утомляемости, стимулированной электрическим полем проводимости, накоплении воздействий последовательных слабых световых сигналов) однозначно свидетельствует о применимости к кристаллам этого полупроводника модели М-СМД. Наличие в кристаллах p-GaSe СМД доказано также непосредственными способами [16].

В рамках предложенной модели (низкоомная М с высокоомными СМД) предполагается, что в кристаллах *p*-GaSe(P3Э) влияние введенных примесей на ИПФ и ИПТ не обусловлено внутрицентровыми (примесными) эффектами [6, 7]. Оно связано с изменением размеров СМД и, соответственно, расстояния между областями пространственных зарядов (ОПЗ) соседних СМД вследствие скопления на них ионов введенных примесей под действием внутреннего электрического поля p^+ —p-перехода на границе М—СМД. В частности, ионы введенных примесей, скапливаясь на исходных СМД, увеличивают их размеры. Соответственно, с ростом N_{P39} влияние рекомбинационных и дрейфовых барьеров на ИПФ и ИПТ сначала (при $N_{\rm P39} \le 5 \times 10^{-4}$ ат. %) усилива-ется, а далее (при $N_{\rm P39} > 5 \times 10^{-4}$ ат. %) из-за уменьшения расстояния между ОПЗ соседних СМД – ослабляется [20] и ситуация приближается к таковой в чистых кристаллах с наименьшим ρ₇₇ (рис. 3, кривая 2).

В интервале $U_{\Pi 3 \Pi} \leq U < U_{\Pi}$ с ростом *U* вследствие частичной компенсации пространственного заряда СМД избыточным зарядом возбужденных из уровней прилипания на свободную зону носителей влияние рекомбинационных барьеров на ИПФ уменьшается. При $U \geq U_{\Pi}$ из-за спонтанного туннельного опустошения уровней прилипания наблюдаются соответствующие пульсации темнового тока (рис. 26), а ИПФ исчезает.

Что касается происхождения СМД в исследуемых образцах, то скорее всего слоистость кристаллов *p*-GaSe и, следовательно, слабость химической связи между слоями (низкая механическая прочность) приводят к хаотическим локальным нарушениям упорядоченности слоистой структуры образованию СМД в массивных образцах [8, 16]. При легировании ионы Gd (Er) не только изменяют размеры областей пространственного заряда СМД, но также благодаря ковалентной связи между находящимися в соседних слоях ионами в какой-то мере усиливает межслойную связь, повышая механическую прочность образца. По-видимому, именно из-за этого в образцах *p*-GaSe(P3Э) с $N_{P3Э} \ge 10^{-2}$ ат. % физические параметры более стабильны.

Установленные значения верхней границы температурного диапазона, при котором наблюдаются ИПФ и ИПТ, а также длинноволновой границы спектрального распределения ИПФ [6, 7] позволяют предполагать, что причиной этих явлений в образцах *p*-GaSe являются уровни прилипания с глубиной залегания $\varepsilon_t \approx \varepsilon_v + 0.42$ эВ [12–14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментального исследования $И\Pi \Phi$ и $И\Pi T$ в нелегированных специально (чистых) и легированных РЗЭ (гадолинием и эрбием) монокристаллах селенида галлия (*p*-GaSe) при различных внешних условиях установлено следующее.

Оба явления непосредственно связаны с перезарядкой существующих в запрещенной зоне уровней прилипания с глубиной залегания $\varepsilon_t \approx \varepsilon_v + 0.42$ эВ инжектированными основными носителями заряда. В более высокоомных чистых и легированных с $N_{\rm P39} \leq 10^{-2}$ ат. % кристаллах на эти явления значительно влияют также макроскопические дефекты (СМД).

ИПФ и ИПТ в кристаллах *p*-GaSe с $N_{P39} \le 10^{-1}$ ат. % не зависят от химической природы введенной примеси, а определяются лишь ее количеством.

В кристаллах *p*-GaSe(P3Э) вследствие суммирования заряда ионов P3Э с исходным пространственным зарядом СМД с ростом $N_{\rm P3Э}$ влияние легирования на обнаруженные индуцированные электрическим полем примесные явления сначала (при $N_{\rm P3Э} \le 5 \times 10^{-4}$ ат. %) усиливается, а далее (при $N_{\rm P3Э} > 5 \times 10^{-4}$ ат. %) вследствие уменьшения расстояния между ОПЗ соседних СМД постепенно ослабляется и исчезает.

При $N_{\rm P39} \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ ат. % обеспечивается высокая стабильность и воспроизводимость отдельных физических параметров образцов. Полученные экспериментальные результаты удовлетворительно объясняются проявлением различных центров прилипания, захвата и рекомбинации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят С.Р. Фигарову за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Feng Z.S., Kang Z.H., Wu F.G., Gao J.Y., Jiang Y., Zhang H.Z., Andreev Y.M., Lanskii G.V., Atuchin V.V., Gavrilova T.A. SHG in Doped GaSe: In Crystals // Opt. Express. 2008. V. 16. № 13. P. 9978–9985.
- Guo J., Xie J., Zhang L., Jiang K., Chen F., Andreev Yu.M., Atuchin V.V., Kokh K.A., Lanskii G.V., Losev V.F., Shaiduko A.V. Interaction of High Intensity Optical Pulses with Modified Nonlinear GaSe Crystals // Proc. SPIE. 2013. V. 8796. P. 87962D.
- 3. *Ho C.H., Hsieh M.H., Wu C.C.* Photoconductance and Photoresponse of Layer Compound Photodetectors in the UV-Visible Region // Rev. Sci. Instrum. 2006. V. 77. № 11. P. 113102.
- Huang W.C., Horng C.T., Chen Y.M., Chen C.C. The Study on Schottky Contact between Ti and GaSe // Phys. Status. Solidi. C. 2010. V. 7. № 9. P. 2326–2330.
- Late D.J., Liu B., Luo J., Yan A., Ramakrishna Matte H.S.S., Grayson M., Rao C.N.R., Dravid V.P. GaS and GaSe Ultrathin Layer Transistors // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 26. P. 3549–3554.
- 6. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Наука, 1963. 429 с.
- 7. Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Зегря Г.Г., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А., Яссиевич И.Н., Берегулин Е.В. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и размерно-квантовых структурах. Санкт Петербург: Наука, 2001. 248 с.
- Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф. Особенности кинетических коэффициентов монокристаллов слоистого полупроводника p-GaSe // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 9(729). С. 102–107.
- 9. Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф. Влияние легирования Gd и Er и электрического поля на фотопроводимость монокристаллов *p*-GaSe // Неорг. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 125–129.

- Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф. Электролюминесценция монокристаллов *p*-GaSe⟨РЗЭ⟩ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 4. С. 355–360.
- 11. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- Абдинов А.Ш., Гасанов Я.Г., Мамедов Ф.И. ВАХ высокоомных монокристаллов слоистых соединений А^{III}В^{VI} // ФТП. 1982. Т. 16. № 6. С. 993–998.
- 13. *Тагиев Б.Г., Нифтиев Г.М.* Энергетический спектр дырочных уровней в монокристаллах GaSe // Изв. AH A3. CCP. Cep. физ-техн. и мат. наук. 1976. № 4. C. 34–37.
- 14. Тагиев Б.Г., Нифтиев Г.М., Баширов С.М. Термостимулированная проводимость в монокристаллах GaSe(Ni) // ФТП. 1983. Т. 17. № 7. С. 1320–13223.
- Шик А.Я. Фотопроводимость случайно-неоднородных полупроводников // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 5. С. 1859–1867.
- Kokh A., Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kozhukhov A., Maximovskiy E.A., Pokrovsky L.D., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. Defects in GaSe Grown by Bridgman Method // J. Microscopy. 2014. V. 256. № 3. P. 208– 212.
- Кязым-заде А.Г., Панахов М.М., Тагиров В.И. Неравновесное световое спрямление зон в барьерах Шоттки на основе широкозонных полупроводников. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. № 17. С. 1040– 1044.
- Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // ФТП. 1976. Т. 10. № 2. С. 209–232.
- Рывкин С.М. О природе так называемой "аномальной" фотопроводимости // ФТП. 1974. Т. 8. № 2. С. 373–382.
- 20. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука. 1979. 416 с.

УДК 536.46:538.911:621.315.592

СИНТЕЗ Си_{2 – "}Se ПРИ АВТОВОЛНОВОМ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. Д. Ю. Ковалев^{1,} *, Г. Р. Нигматуллина¹, Н. Н. Биккулова²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

²Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, пр. Ленина, 49, Стерлитамак, 453103 Россия

**e-mail: kovalev@ism.ac.ru* Поступила в редакцию 04.06.2021 г. После доработки 27.07.2021 г. Принята к публикации 27.07.2021 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения из порошковой смеси Cu и Se получено соединение Cu_{2-n}Se. Проведен термодинамический анализ реакции образования Cu_{2-n}Se из элементов и рассчитана адиабатическая температура горения, которая для смеси состава 2Cu + Se составила 912 К. На основе данных рентгенофазового анализа установлен состав продукта горения и определены параметры элементарной ячейки α - и β -модификаций Cu_{2-n}Se в области гомогенности. Показано, что фазовый состав продукта и стехиометрия Cu_{2-n}Se зависят от соотношения компонентов в исходной смеси. При синтезе из смесей 2Cu + Se и 1.85Cu + Se образуется преимущественно моноклинная фаза α -Cu_{2-n}Se, а в случае смеси с существенным отклонением от стехиометрии 1.7Cu + Se формируется кубическая модификация β -Cu_{2-n}Se. Рассмотрено влияние изотермического отжига при 673 K на фазовый состав материала.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, селенид меди, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0002337X21110075

введение

Современные тенденции развития технологий в области энергетики связаны с поиском эффективных методов прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. В связи с этим большой интерес представляют термоэлектрические генераторы (ТЭГ), которые имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами: высокую надежность, возможность эксплуатации от различных источников тепла, отсутствие движущихся деталей, рабочих жидкостей и газов. Применение твердотельных ТЭГ является перспективным, а в ряде случаев единственным способом эффективного преобразования тепловой энергии с минимальным влиянием на окружающую среду [1–3].

Возможность применения ТЭГ в промышленном производстве выводит на первый план задачу повышения эффективности устройств, которая определяется термоэлектрической добротностью материала

$$Z=\frac{\sigma S^2}{\lambda},$$

где σ – удельная электропроводность, S – коэффициент Зеебека, λ – коэффициент теплопроводности термоэлектрического материала. В качестве параметра термоэлектрической добротности, по которому оценивается эффективность ТЭГ, используется безразмерный коэффициент ZT [4, 5]. Принципиальной задачей является разработка материалов с добротностью ZT, существенно превышающей единицу. За последние десятилетия для термоэлектрических материалов, применяемых в промышленном производстве, $ZT \approx 1$, что приводит к низкому значению КПД ТЭГ и создает ограничения для их коммерческого применения. Термоэлектрическая добротность и методы получения используемых и перспективных материалов для ТЭГ приведены в табл. 1. Одним из перспективных соединений для применения в ТЭГ является селенид меди Cu_{2} "Se.

Селенид меди Cu_{2-n} Se при нагреве выше 396 К претерпевает полиморфное превращение из низкотемпературной α -фазы, имеющей моноклинную структуру, в высокотемпературную кубическую β -фазу [27–29]. Теплопроводность модификаций

Состав	Метод получения	ZT	<i>Т</i> , К	Источник
SnSe (монокристалл)	Метод Бриджмена	2.6	923	[6]
Cu ₂ Se	BM + SPS	2.1	973	[7]
Cu ₂ Se	SS	1.82	850	[8]
$K_{0.02} Pb_{0.98} Te_{0.15} Se_{0.85}$	HP	1.7	850	[9]
Нанокристаллический $Cu_2Se_{1-n}Te_n$	SS-SPS	1.76	850	[10]
Cu ₂ Se	BM + HP	1.6	700	[11]
Sr-PbSe	Melting-HP	1.5	900	[12]
Cu _{1.98} Se	BM + SPS	1.4	973	[13]
Cu ₂ Se	BM + HP	1.4	873	[14]
$Ce_{0.1}In_{0.3}Yb_{0.2}Co_4Sb_{12}$	SPS	1.4	800	[15]
Yb _{0.15} Co ₄ Sb ₁₂	BM + SPS	1.4	750	[16]
$Mg_{2}Si_{0.4}Sn_{0.6}Sb_{0.18}$	SPS	1.4	670	[17]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	BM + SPS	1.86	320	[18]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	MS	1.3	400	[19]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	BM + SPS	1.23	360	[20]
$Sn_{0.99}Ag_{0.005}S$	MA + SPS	1.1	877	[21]
$Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$	MS + SPS	1.0	430	[22]
$(Cu_2Te)_{50.00} - (Ag_2Te)_{50.00}$	SPS	0.99	588	[23]
$Bi_2(Te,Se)_3 + Al_2O_3$	BM + SPS	0.99	400	[23]
Bi ₂ Te _{2.7} Se _{0.3}	MS + HP	0.9	413	[24]
Нанокристаллический Cu ₂ Se	SPS	0.72	380	[25]
$Cu_{56}Ni_{42}Mn_2$	BM-HP	0.19	873	[26]

Таблица 1. Добротность и методы получения термоэлектрических материалов

Примечание. ВМ – измельчение в шаровой мельнице, MS – спиннингование расплава, HP – горячее прессование, SPS – искровое плазменное спекание, MA – механическая активация, SS – сольвотермический синтез.

селенида меди при 400 К различна: ~1 Вт/(м К) для α -Cu_{2-n}Se и ~1.7 Вт/(м К) для β -Cu_{2-n}Se [30]. Отличаются также коэффициенты Зеебека. Для α -Cu_{2-n}Se при 300–350 К его величина составляет от 60 до 100 мкВ/К. β -Cu_{2-n}Se характеризуется более высоким значением коэффициента Зеебека: в интервале 420–1000 К он увеличивается от 80 до 300 мкВ/К, что сравнимо с другими типичными термоэлектрическими материалами [30].

Кубическая фаза характеризуется слоистой структурой, в которой атомы селена, располагаются в узлах гранецентрированной решетки, а атомы меди разупорядоченно распределены в междоузлиях. Атомы меди имеют высокую диффузионную подвижность, близкую к диффузии в жидкой фазе, что и определяет низкие величины теплопроводности $Cu_{2-n}Se$.

Низкая теплопроводность и высокое значение коэффициента Зеебека приводят к высоким значениям термоэлектрической добротности данного соединения: $ZT \sim 1.4-2.1$ при 700 К [8, 11, 13].

Высокая добротность в сочетании с хорошими механическими свойствами [31] и относительно высокой температурой плавления (1403 K) делают Cu_{2 – n}Se перспективным среднетемпературным (диапазон 300–700 K) термоэлектрическим материалом для применения в солнечных элементах, оптических фильтрах, нанопереключателях, термоэлектрических и фотоэлектрических преобразователях [32–35].

(a)

Рис. 1. Вид образцов Cu_{2-n} Se после горения: n = 0 (a), 0.15 (б), 0.3 (в).

Для синтеза $Cu_{2 - n}$ Se применяют различные технологические приемы, в основе которых лежат физические или химические процессы. Селенид меди получают механохимическим синтезом в шаровых мельницах с последующим горячим прессованием [11, 13] и искровым плазменным спеканием [25], сольвотермическим синтезом [8]. Механохимический синтез используют для получения нанокристаллических порошков, однако недостатком метода является загрязнение продукта материалом шаров и стенок мельницы, а также взаимодействие $Cu_{2 - n}$ Se с кислородом при длительной обработке на воздухе [36]. Методы HP и SPS требуют сложного оборудования и больших энергетических затрат [37, 38]. Большинство перечисленных методов синтеза обладает общими недостатками, связанными с использованием достаточно сложного технологического оборудования, высоких температур и вакуума, при этом не всегда обеспечивается получение необходимых функциональных свойств.

(B)

Цель работы — установление возможности получения фазы Cu_{2-n} Se методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков элементов и исследование фазового состава продукта в зависимости от состава смеси.

Фаза	<i>T_m</i> , K	\mathbf{r}^{0} $\mathbf{H}_{\mathrm{eff}}$ ()			$C_p(T), Дж/(моль К)$		
		S ₂₉₈ , Дж/(моль К)	$\Delta H_{298},$ Дж/моль	ΔH_{tr} , Дж/моль	298–396 K	396–1400 K	
Cu ₂ Se	1400	132.6	-66107	6820	58.6 + 0.0774T	82.9	
Cu	1356	33.2	0	13000*	_	_	
Se	490	42.1	0	6700*	_	_	

Таблица 2. Термодинамические параметры Cu, Se и Cu₂Se [46, 47]

* Теплота плавления элементов.



Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы Си-Se [48].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали порошок меди марки ПМС-1 (содержание основного вещества 99.5%, размер частиц 50-70 мкм, ГОСТ 4960-2009) и селен гранулированный "ос. ч." (99.9999%, ТУ 6-09-2521-77). Гранулы селена измельчали в агатовой ступке до фракции менее 63 мкм. Состав смесей задавался из отношения компонентов реакции

$$(2-n)Cu + Se \to Cu_{2-n}Se$$
(1)

в расчете на получение Cu_{2 - n}Se в области гомогенности с *n* = 0, 0.15 и 0.3.

Смешение порошков проводили в шаровой мельнице в течение 6 ч. Образцы массой 10 г прессовали в цилиндрической пресс-форме с диаметром пуансона 10 мм при давлении 500 МПа. Высота образцов составила 23 мм, относительная плотность – 0.8. Для измерения температуры и скорости горения использовали две хромельалюмелевые термопары, спаи которых располагали в отверстиях на боковой поверхности образца на расстоянии 15 мм. Образцы поджигали с верхнего торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в среде аргона при давлении 0.5 МПа. Сгоревшие образцы размалывали в агатовой ступке.

Часть синтезированного порошка подвергали изотермическому отжигу. Образцы для отжига готовили прессованием в виде таблеток массой 2.5 г, диаметром 10 и высотой 8 мм. Изотермический отжиг одновременно трех образцов различной стехиометрии проводили в течение 7 и 48 ч при температуре 400°С в контейнере из тантала в среде аргона при давлении 0.3 МПа (рис. 1).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 **№** 11 2021

Синтезированный материал после горения и изотермического отжига исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке (излучение CuK_{α}). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе Crystallographica Search-Match [39] с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF2 [40]. Количественный РФА проводился методом Ритвельда в пакете программ PDWin "Буревестник" [41]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [42] и Materials Project [43]. Уточнялись фон, параметры элементарной ячейки, профильные параметры рефлексов и содержание фаз. Взвешенный (*R*_{wn}) фактор расхождения для всех образцов находился в интервале 3-6%. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки применялся метод внутреннего эталона, в качестве которого использовался Si (NIST SRM 640b).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ реакции образования Cu_{2 – и}Se из элементов. Максимальная температура в волне горения оценивалась на основе методики, изложенной в работе [44]. Расчет температуры проводился в допущении адиабатичности процесса и полного протекания превращения по реакции (1). Термодинамические параметры компонентов системы представлены в табл. 2.

Вследствие $\Delta S_{298}^{\circ} = 24.1 > 0$ и $\Delta H_{298}^{\circ} < 0$ изменение свободной энергии Гиббса реакции (1) при любой температуре является отрицательной величиной. В адиабатических условиях, когда все тепло реакции идет на разогрев продукта, адиабатическая температура определяется на основе решения уравнения

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT, \qquad (2)$$

где $Q = -\Delta H_{298}^{\circ}$ – теплота реакции, $C_p(T)$ – теплоемкость продуктов как функция температуры, T_{ad} – адиабатическая температура, $T_0 = 298$ К. Однако для расчета T_{ad} необходимо учесть, вопервых, наличие полиморфного фазового перехода α -Cu₂Se $\rightarrow \beta$ -Cu₂Se при $T_{tr} = 396$ K с теплотой превращения $\Delta H_{tr}^{\circ} = 6820 \, \text{Дж/моль} [45, 46]$ и, во-вторых, немонотонную температурную зави-

симость удельной теплоемкости Cu₂Se [49]. В

	С, мас. %									
Состав смеси	α -Cu _{2 - n} Se (C 2/c (15))			β -Cu _{2-n} Se (<i>Fm</i> $\overline{3}m$ (225))			Cu (<i>Fm</i> 3 <i>m</i> (225))			
	0ч	7ч	48 ч	0ч	7ч	48 ч	0ч	7ч	48 ч	
1.7Cu + Se	0	0	16	100	100	84	0	0	0	
1.85Cu + Se	100	84	65	0	16	35	0	0	0	
2Cu + Se	70	100	100	28	0	0	2	0	0	

Таблица 3. Фазовый состав материала после синтеза и изотермического отжига в течение 7 и 48 ч

температурном интервале 298—396 К для фазы α -Cu₂Se она определяется линейной функцией

$$C_n(T) = 58.6 + 0.0774T$$

а в интервале 396—1400 К для фазы β -Cu₂Se удельная теплоемкость практически постоянна и ее среднее значение составляет $C_p = 82.9(2) \, \text{Дж/(моль K)}$. В результате формула (2) для расчета T_{ad} приобретает следующий вид:

$$Q - H_{tr}^{0} = \int_{T_{0}}^{T_{tr}} (58.6 + 0.0774T) dT + \int_{T_{tr}}^{T_{ad}} C_{p} dT .$$
 (3)

Решая уравнение и подставляя Q, ΔH_{tr}° , C_p и T_{tr} (табл. 2), получаем $T_{ad} = 912$ К. Рассчитанная температура существенно превышает температуру плавления Se ($T_m = 490$ K) и близка к температуре его кипения ($T_b = 958$ K).

Необходимо отметить, что значение адиабатической температуры горения получено для фазы стехиометрического состава Cu₂Se. Вместе с тем, при отклонении от стехиометрии – появлении вакансий в подрешетке Cu, согласно фазовой диаграмме [48] (рис. 2), возникает двухфазная область α - и β -Cu_{2 – n}Se при n = 0.04-0.23, а равновесной в нормальных условиях является только кубическая β -фаза. В этом случае при расчете не требуется учитывать теплоту фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и формула (3) упрощается до

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p dT.$$
 (4)

В результате адиабатическая температура горения смеси состава 1.7Cu + Se с отклонением от стехиометрии оказывается выше и составляет 1393 K, что близко к температуре линии солидус для фазы Cu_{1.7}Se. Вследствие отсутствия в литературе данных о термодинамических параметрах нестехиометрических фаз Cu_{2-n}Se расчет T_{ad} проведен в предположении равенства энтальпий образования Cu₂Se и Cu_{1.7}Se.

Таким образом, термодинамический анализ реакции (1) позволяет сделать следующие выводы.

1. Порошковая смесь 2Cu + Se при любой температуре находится в квазиравновесном состоянии и реакция образования Cu₂Se является экзотермической.

2. Адиабатическая температура горения смеси стехиометрического состава 2Cu + Se значительно превышает температуру плавления Se, что должно приводить к жидкофазному механизму взаимодействия компонентов. Кроме того, вследствие близости T_{ad} к температуре кипения Se возможен вклад механизма переноса через газовую

Таблица 4.	Параметры элементарной ячейки моноклинной (α) и кубическ	ой (β)	фаз Си	$l_2 = nSe$
таолица ч.	Параметры элементарной и тейки моноклинной (а) и куби теек	.on (p)	qui Cu	$n^2 - n^{3}$

	$a, \text{\AA}(\beta); V, \text{\AA}^3(\alpha)$								
Время отжига, ч	1.7Cu	+ Se*	1.85Cu	$1 + Se^*$	$2Cu + Se^*$				
	α	β	α	β	α	β			
0	—	5.7578(4)	1191.2(9)	—	1192.8(4)	5.7623(6)			
7	—	5.7569(9)	1191.7(8)	5.767(1)	1192.9(3)	—			
48	1193.7(2)	5.7662(5)	1191.0(7)	5.769(2)	1191.6(5)	—			

* Состав исходной смеси.
(a)





Рис. 3. Морфология поверхности излома образца, полученного при горении смеси 2Cu + Se.

фазу. Для подавления испарения Se и снижения его содержания в образце необходимо повышать давление инертного газа в камере.

3. С отклонением смеси (2 - n)Си + Se от стехиометрии адиабатическая температура горения увеличивается. Для состава, отвечающего однофазной области существования кубической фазы β -Си_{2 – n}Se, она близка к температуре плавления этого соединения и превышает температуру плавления Си и кипения Se.

Синтез. Горение порошковых смесей исследуемых составов после инициирования тепловым импульсом от спирали протекает в режиме фронтального распространения волны экзотермической реакции по образцу. Максимальная температура и скорость горения не зависели от состава смесей и составляли 823 К и 0.3 см/с соответственно. Образцы после синтеза практически не изменяли геометрические размеры (рис. 1), а потеря массы не превышала 2%. Экспериментально измеренная максимальная температура синтеза оказалась ниже адиабатической температуры горения, что может быть связано как с теплоотводом в окружающую газовую среду, так и с потерей тепла на плавление и испарение Se в зоне прогрева. Оценка ширины зоны прогрева с учетом температуропроводности среды ~10⁻² см²/с дает величину 330 мкм, т.е. порядка 5-6 частиц. Очевидно, что из-за низкой температуры плавления Se, которая почти в два раза меньше максимальной температуры синтеза, реакция протекает по жидкофазному механизму. О наличии расплава в реакционной зоне свидетельствует также деформация нижней части образца, в которой процесс горения заканчивается (рис. 1). Образцы после охлаждения не являются монолитными и размалываются в порошок при небольшом механическом усилии.

Морфология поверхности излома образцов (рис. 3) свидетельствует об осколочной форме частиц, размер которых составляет 1–10 мкм, что существенно ниже, чем размер исходных частиц Си. На изломе при небольшом увеличении видны характерные оплавленные полости, образование которых, вероятно, связано с плавлением частиц Se. Энергодисперсионный анализ, проведенный на изломе, показал, что соотношение элементов в частицах близко к исходному элементному составу, т.е. заметного испарения Se в процессе горения не происходит.

РФА порошков показал наличие нескольких фаз (рис. 4). В результате горения смеси со стехиометрическим отношением компонентов 2Cu-Se образуется фаза Cu_{2-n} Se, которая присутствует в составе вещества в двух модификациях: моноклинной и кубической. Кроме того, продукт содержит до 2 мас. % Си (табл. 3), что свидетельствует о частичном испарении Se, парциальное давление которого при температуре 807 К в волне горения составляет 13.33 кПа. Горение смесей нестехиометрических составов приводит к образованию однофазного материала: моноклинного $Cu_{2-n}Se$ в случае 1.85Cu + Se и кубического Cu_{2- "}Se для 1.7Cu + Se. Наблюдаемая тенденция изменения фазового состава отражает изменение концентрационных границ полиморфного превращения, ограничивающих двухфазную область существования α - и β -Си_{2- n}Se при увеличении содержания Se в пределах 33.8-36.1 ат. % (рис. 4).

Изотермический отжиг при 673 К порошка, полученного при горении смеси 2Cu + Se, приводит к изменению фазового состава материала: на дифрактограммах отсутствуют рефлексы β -Cu_{2-n}Se и Cu (рис. 5в). Таким образом, в результате отжига формируется однофазный продукт – α -Cu_{2-n}Se.



Рис. 4. Дифрактограммы продуктов горения смесей 1.7Cu + Se (1), 1.85Cu + Se (2), 2Cu + Se (3).

Содержание Se в нем при 298 K, согласно фазовой диаграмме, находится в пределах 33.33-33.54 ат. %, что соответствует n = 0-0.02. Параметры элементарной ячейки полученной моноклинной фазы α -Cu_{2 – n}Se близки к известным параметрам для этого соединения (табл. 4).

Изотермический отжиг порошка, полученного при горении смеси 1.85Си + Se, ведет к переходу материала в двухфазную область α -Cu_{2-n}Se + + β -Cu_{2-n}Se (рис. 56). С учетом равновесности образовавшегося материала содержание Se в β -Cu_{2-n}Se при 298 K, согласно фазовой диаграмме, составляет 35.38 ат. %, что соответствует значению n = 0.17. Параметр элементарной ячейки кубической фазы β -Cu_{1.83}Se, образовавшейся после 48 ч отжига при 673 K, составил 5.769(2) Å. Он близок к значениям, полученным в работах [51, 52] для фазы β -Cu_{2-n}Se с n = 0.17-0.2.

Однофазный материал (кубический β -Cu_{2 – n}Se), образовавшийся при горении смеси состава 1.7Cu + Se, после 7 ч отжига при 673 К не претерпевает заметных изменений (рис. 5а). Параметры его элементарной ячейки оказались ниже, чем у β -Cu_{1.83}Se (табл. 4), что указывает на n > 0.17. Дей-

ствительно, согласно данным [51, 52], уменьшение заселенности позиций атомов Си в кубической решетке β -Cu_{2-n}Se с n = 0.22 - 0.25 приводит к уменьшению метрики элементарной ячейки этого соединения. При 48-часовом отжиге наблюдается образование моноклинной фазы α -Cu_{2 – n}Se, coдержание которой достигает 16 мас. %. По-видимому, выделение α -Cu_{2-n}Se связано с уменьшением содержания Se при длительном отжиге при 673 К. Согласно фазовой диаграмме, сплавы с содержанием 33.2-50 ат. % Ѕе при нагреве выше 656 К находятся в двухфазной области β-Cu_{2 – "}Se(тв.) + + Se(ж.). Вследствие высокого парциального давления жидкого Se будет происходить его испарение. В результате концентрационное соотношение компонентов системы смещается в двухфазную область α -Cu_{2-n}Se + β -Cu_{2-n}Se. Параметр элементарной ячейки β-Cu_{2- n}Se после длительного отжига увеличивается и становится близким к параметру фазы с *n* = 0.17 (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения из сме-



Рис. 5. Дифрактограммы порошков после синтеза горением (*1*) и изотермического отжига при 673 К в течение 7 (*2*) и 48 ч (3): а – смесь 1.7Cu + Se, 6 – 1.85Cu + Se, в – 2Cu + Se.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021



Рис. 5. Окончание

сей порошков Cu и Se получен материал на основе Cu_{2-x}Se. Термодинамический анализ подтвердил возможность проведения синтеза в режиме автоволнового горения. Адиабатическая температура горения стехиометрической смеси 2Cu + + Se – 912 K, существенно превышает температуру плавления Se, что свидетельствует о преимущественно жидкофазном механизме взаимодействия компонентов.

Установлен фазовый состав продукта горения и определены параметры элементарной ячейки α - и β -модификаций Cu₂₋ "Se в области гомогенности. Показано, что состав материала и стехиометрия Cu₂₋ "Se зависят от соотношения компонентов в исходной смеси. В случае синтеза из смесей 2Cu + Se и 1.85Cu + Se образуется преимущественно моноклинная фаза α -Cu₂₋ "Se (*C*2/*c*), а при горении смеси 1.7Cu + Se с существенным отклонением от стехиометрии формируется кубическая модификация β -Cu₂₋ "Se (*Fm*3*m*). Изменение фазового состава материала при снижении содержания Cu в исходной смеси связано с концентрационными границами полиморфного превращения, которые ограничивают двухфазную область существования α - и β -Cu_{2-n}Se.

Изотермический отжиг при 673 К длительностью более 7 ч порошка, синтезированного при горении стехиометрической смеси 2Cu + Se, состав которого отвечает двухфазной области диаграммы состояний, приводит к получению однофазного материала – моноклинной фазы α -Cu_{2-n}Se. Кубическая фаза β -Cu_{2-n}Se, образовавшаяся при горении смеси 1.7Cu + Se, является неустойчивой и при отжиге в течение 48 ч при 673 К наблюдается образование моноклинного α -Cu_{2-n}Se. Предполагается, что образование α -Cu_{2-n}Se при длительном отжиге связано с испарением Se за счет перехода сплава при нагреве выше 656 К в двухфазную область β -Cu_{2-n}Se(тв.) + Se(ж.).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИСМАН (тема 44.1) с использованием оборудования РЦКП ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Tan G., Zhao L.D., Kanatzidis M.G.* Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 2. P. 12123–12149. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255
- Yang L., Chen Z.G., Dargusch M.S., Zou J. High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications // Adv. Eng. Mater. 2017. V. 8. № 6. P. 1701797. https://doi.org/10.1002/aenm.201701797
- Chen R., Lee J., Lee W., Li D. Thermoelectrics of Nanowires // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 15. P. 9260– 9302. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00627
- Snyder G.J., Snyder A.H. Figure of Merit ZT of a Thermoelectric Device Defined from Materials Properties // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. № 11. P. 2280–2283. https://doi.org/10.1039/c7ee02007d
- Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Perspectives on Thermoelectrics: from Fundamentals to Device Applications // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 1. P. 5147–5162. https://doi.org/10.1039/c1ee02497c
- Zhao L.D., Lo S.H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals // Nature. 2014. V. 508. № 7496. P. 373–377. https://doi.org/10.1038/nature13184
- Gahtori B., Bathula S., Tyagi K., Jayasimhadri M., Srivastava A.K., Singh S., Budhani R.C., Dhar A. Giant Enhancement in Thermoelectric Performance of Copper Selenide By Incorporation Of different nanoscale dimensional defect features // Nano Energy. 2015. V. 13. P. 36–46. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.008
- Yang L., Chen Z.G., Han G., Hong M., Zou Y., Zou J. High–Performance Thermoelectric Cu₂Se Nanoplates Through Nanostructure Engineering // Nano Energy. 2015. V. 16. P. 367–374. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.012
- Zhang Q., Cao F., Liu W., Lukas K., Yu B., Chen S., Opeil S., Broido D., Chen G., Ren. Z. Heavy Doping and Band Engineering by Potassium to Improve the Thermoelectric Figure of Merit in p-Type PbTe, PbSe, and PbTe_{1 - y}Se_y // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 24. P. 10031–10038. https://doi.org/10.1021/ja301245b
- Yang L., Chen Z.G., Han G., Hong M., Huang L., Zou J. Te-Doped Cu₂Se Nanoplates with a High Average Thermoelectric Figure of Merit // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 23. P. 9213–9219. https://doi.org/10.1039/c6ta02998a
- Yu B., Liu W., Chen S., Wang H., Wang H., Chen G., Ren Z. Thermoelectric Properties of Copper Selenide with Ordered Selenium Layer and Disordered Copper Layer // Nano Energy. 2012. V. 1. № 3. P. 472–478. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.010

12. Wang H., Gibbs Z.M., Takagiwa Y., Snyder G.J. Tuning bands of PbSe for Better Thermoelectric Efficiency // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 2. P. 804–811. https://doi.org/10.1039/c3ee43438a

- Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Jayasimhadri M., Singh N.K., Sharma S., Haranatha D., Srivastavaa A.K., Dhar A. Enhanced Thermoelectric Performance of Spark Plasma Sintered Copper-Deficient Nanostructured Copper Selenide // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 81. P. 100–105. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.01.018
- Alleno E., Benyahia M., Vaney J. B., Provost K., Paul-Boncour V., Monnier J., Dauscher A., Lenoir B. High Thermoelectric Figure of Merit in Well Optimized Yb_yCo₄Sb₁₂ // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 47. P. 17034–17044. https://doi.org/10.1039/d0tc03455j
- Zheng L., Zhang X., Liu H., Li S., Zhou Z., Lu Q., Zhang J., Zhang F. Optimized Nanostructure and Thermoelectric Performances of Mg₂(Si_{0.4}Sn_{0.6})Sb_x Solid Solutions by in Situ Nanophase Generation // J. Alloys Compd. 2016. V. 671. P. 452–457. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.057
- Kim S.I., Lee K.H., Mun H.A., Kim H.S., Hwang S.W., Roh J.W., Yang D.J., Shin W.H., Li X.S., Lee Y.H., Snyder G.J., Kim S.W. Dense Dislocation Arrays Embedded in Grain Boundaries for High-Performance Bulk Thermoelectrics // Science. 2015. V. 348. № 6230. P. 109–114. https://doi.org/10.1126/science.aaa4166
- Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Леонтьев В.Г., Иванов А.С., Варламов С.А., Прилепо Ю.П., Сычев А.М., Чуйко А.Г., Башков И.В. Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора Ві_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, полученного спиннингованием расплава // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 2. С. 110. https://doi.org/10.7868/S0002337X13020103
- Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenay-Severin D.A., Sorokin A.I. The Influence of Anisotropy and Nanoparticle Size Distribution on the Lattice Thermal Conductivity and the Thermoelectric Figure of Merit of Nanostructured (Bi,Sb)₂Te₃ // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. № 6. P. 2121–2126. https://doi.org/10.1007/s11664-014-2988-6
- Asfandiyar Cai B., Zhao L.D., Li J.F. High Thermoelectric Figure of Merit ZT > 1 in SnS Polycrystals // J Materiomics. 2019. V. 6. № 1. P. 77–85. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.12.003
- 20. Wang S., Xie W., Li H., Tang X. Enhanced performances of melt spun Bi₂(Te,Se)₃ for n-type thermoelectric legs // Intermetallics. 2011. V. 19. № 7. P. 1024–1031. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.006
- Mukherjee S., Ghosh S., Chattopadhyay K. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in Cu₂Te-Ag₂Te composites // J. Alloys Compd. 2020. V. 848. № 156540. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156540

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

21

 Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Кичик С.А., Маракушев И.С., Мельников А.А. Материалы на основе твердого раствора Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} *n*-типа проводимости, полученные спиннингованием расплава // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 808.

https://doi.org/10.7868/S0002337X15070064

- Chen J., Liu T., Bao D., Zhang B., Han G., Liu C., Tang J., Zhou D., Yang L., Chen Z.G. Nanostructured Monoclinic Cu₂Se as Near-Room-Temperature Thermoelectric Materials // Nanoscale. 2020. V. 12. № 39. P. 20536–20542. https://doi.org/10.1039/d0nr05829g
- Mao J., Wang Y., Kim H.S., Liu Z., Saparamadu U., Tian F., Dahal K., Sun J., Chen S., Liu W., Ren, Z. High Thermoelectric Power Factor in Cu–Ni Alloy Originate from Potential Barrier Scattering of Twin Boundaries // Nano Energy. 2015. V. 17. P. 279–289. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.09.003
- Patidar D., Saxena N.S. Characterization of Single Phase Copper Selenide Nanoparticles and Their Growth Mechanism // J. Cryst. Growth. 2012. V. 343. № 1. P. 68–72. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.01.026
- 26. *Rong F., Bai Y., Chen T., Zheng W.* Chemical Synthesis of Cu₂Se Nanoparticles at Room Temperature // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 1. P. 92–95. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.09.026
- Hsiang H.I., Hsu W.H., Lu L.H., Chang Y.L., Yen F.S. Cuprous Selenide Nano-Crystal Synthesis and Characterization // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 2. P. 715–720.

https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.020

- Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Jayasimhadri M., Sharma S., Singh N. K., Haranath D., Srivastava A.K., Dhar A. Crystal Structure and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered Cu₂Se: An efficient Photovoltaic and Thermoelectric Material // Solid State Commun. 2015. V. 207. P. 21–25. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.02.004
- Xue L., Zhang Z., Shen W., Ma H., Zhang Y., Fang C., Jia X. Thermoelectric Performance of Cu₂Se bulk Materials by High-Temperature and High-Pressure Synthesis // J. Materiomics. 2018. V. 5. № 1. P. 102–110. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.12.002
- Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J. Copper ion Liquid-Like Thermoelectrics // Nat. Mater. 2012. V. 11. P. 422–425. https://doi.org/10.1038/nmat3273
- Vinod T.P., Jin X., Kim J. Hexagonal Nanoplatelets of CuSe Synthesized Through Facile Solution Phase Reaction // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. № 3. P.340– 344. https://doi.org/10.1016/i.materreshull.2010.12.017

https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.12.017

 Filippo E., Manno D., Serra A. Synthesis and Growth Mechanism of Dendritic Cu_{2-x}Se Microstructures // J. Alloys Compd. 2012. V. 538. P. 8–10. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.111 Danilkin S.A., Avdeev M., Sale M., Sakuma T. Neutron Scattering Study of Ionic Diffusion in Cu–Se Superionic Compounds // Solid State Ionics. 2012. V. 225. P. 190–193. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.046

https://doi.org/10.1010/j.ssi.2012.02.040

- 34. Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J. Copper ion Liquid-Like Thermoelectrics // Nat. Mater. 2012. V. 11. №. 5. P. 422–425. https://doi.org/10.1038/nmat3273
- 35. Ivanov A.A., Akchurin R.K., Osvenskii V.B., Tarasova I.V., Bublik V.T., Shchetinin I.V., Tabachkova N.Y., Pshenay-Severin D.A. Temperature Dependence of the Lattice Parameters of Cu_{2-x}Se (0.03 ≤ x ≤ 0.23) Powders Fabricated by Mechanochemical Synthesis // Solid State Phys. 2018. V. 60. № 11. P. 2255–2259. https://doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46673.131
- 36. *Рогачев А.С.* Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // Неорган. материалы. 2019. Т. 88. № 9. С. 875–900. https://doi.org/10.1070/RCR4884
- 37. Hu C., Li F., Qu D., Wang Q., Xie R., Zhang H., Zhou Y. Developments in Hot Pressing (HP) and Hot Isostatic Pressing (HIP) of Ceramic Matrix Composites // Adv. Chem. Matrix Compos. 2014. P. 164–189. https://doi.org/10.1533/9780857098825.1.164
- Cavaliere P., Sadeghi B., Shabani A. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals // Spark Plasma Sintering of Materials. 2019. P. 3–20. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_1
- Siegrist T. Crystallographica a Software Toolkit for Crystallography // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. P. 418–419. http://www.crystallographica.co.uk.
- 40. *International Centre for Diffraction Data*. http://www.icdd.com.
- 41. *Firsova V.A., Pyatygina N.G., Ivanova T.I.* The Rietveld Rietveld method // Certificate of registration of the computer program № 2010613016. 2010.
- 42. Crystallography Open Database. http://www.crystallography.net/cod.
- 43. Jain A., Ong S.P., Hautier G. et al. The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // APL Mater. 2013. V. 1. № 1. P. 011002. https://materialsproject.org/doi 10.1063/1.4812323

https://materialsproject.org/doi/10.1003/1.4012323

- 44. Novikov N.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Thermodynamic Analysis of Reactions of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy. Chernogolovka. 1975. P. 174–188.
- 45. Thermodynamic Properties of Compounds, CuS to ErF_3 . Landolt Börnstein, Group IV, Physical Chemistry 19A3, Pure Substances. Part 3. Compounds from $CoCl_3_g$ to Ge_3N_4 . https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-46702-1_10
- 46. Пашинкин А.С., Михайлова М.С., Федоров В.А. Теплоемкость Cu₂Se при температурах выше 298 К //

Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1175. https://doi.org/10.7868/S0002337X15110081

 Kubaschewski P., Nolting H. Specific Heat and Thermal Disorder of Copper Chalcogenides Part I: Cu₂Se and Cu₂Te with an Approximate Stoichiometric Composition // Ber. Bunseuges. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 1. P. 70–74.

https://doi.org/10.1002/bbpc.19730770203

- Villars P. Cu–Se Binary Phase Diagram 33–38 at.% Se. Pauling file // Inorganic Solid Phases, Springer Materials (online database), Heidelberg: Springer. https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/ docs/c_0905191
- 49. Heyding R., MacLarsen-Murray A. The Crystal Structures of Cu_{1.8}Se, Cu₃Se₂, α- and γ-CuSe, CuSe₂, and CuSe₂II // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 841–848. https://doi.org/10.1139/v76-122

- 50. Machado K.D., Lima J.C., Grandi T.A., Campos C.E.M., Maurmann C.E., Gasperini A.A.M., Souza S.M., Pimenta A.F. Structural Study of Cu_{2-x}Se Alloys Produced by Mechanical Alloying // Acta Crystallogr., Sect. B. 2004. V. 60. № 3. P. 282–286. https://doi.org/10.1107/S0108768104007475
- Danilkin S.A., Skomorokhov A.N., Hoser A., Fuess H., Rajevac V., Bickulova N.N. Crystal Structure and Lattice Dynamics of Superionic Copper Selenide Cu_{2 − δ}Se // J. Alloys Compd. 2003. V. 361. № 1–2. P. 57–61. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00439-0
- 52. Skomorokhov A.N., Trots D.M., Knapp M., Bickulova N.N., Fuess H. Structural Behaviour of β-Cu_{2 - δ}Se (δ = 0, 0.15, 0.25) in Dependence on Temperature Studied by Synchrotron Powder Diffraction // J. Alloys Compd. 2006. V. 421. № 1–2. P. 64–71. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.079

УДК 546.72:54.027:536.413.2

ЛИНЕЙНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

© 2021 г. Ю. С. Белозеров^{1, *}, А. В. Князев², Б. Н. Кодесс³, А. С. Шипилова², М. О. Стешин¹, О. Ю. Трошин^{1, 2}, А. Д. Буланов^{1, 2}

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, Тропинина ул., 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы,

ул. Озерная, 46, Москва, 119361 Россия

**e-mail: belozerov@ihps-nnov.ru* Поступила в редакцию 02.06.2021 г. После доработки 30.06.2021 г. Принята к публикации 01.07.2021 г.

Температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения (ЛКТР) образцов железа с естественным изотопным составом (^{nat}Fe) и обогащенного по изотопам ⁵⁶Fe (99.945 мас. %) и ⁵⁷Fe (90.954 мас. %) определена методом рентгеновской дилатометрии в диапазоне температур 173–433 К. Обнаружено, что значение ЛКТР при низких температурах выше для изотопа ⁵⁷Fe. При повышении температуры до диапазона 368–433 К значения ЛКТР для образцов различного изотопного состава сближаются.

Ключевые слова: изотопы железа, примесный состав, тепловое расширение, изотопный эффект **DOI:** 10.31857/S0002337X21110026

введение

Интерес к физическим и химическим свойствам изотопов продолжает привлекать большое внимание с фундаментальной и прикладной точек зрения. Получение и исследование свойств изотопно обогащенных простых веществ и их соединений являются активно развивающимся направлениями химии и материаловедения. Известно, что термодинамические свойства твердых веществ могут зависеть от изотопного состава вещества. В [1] установлено, что температура плавления образцов германия различного изотопного состава убывает с возрастанием массы основного изотопа; при сравнении параметров элементарной ячейки природного селена с моноизотопным ⁸⁰Se наблюдается различие в 0.002-0.005% при температуре от 173 до 293 К [2]. Для металлического лития разница в параметрах кристаллической решетки ⁶Li и ⁷Li меньше [3], однако разница коэффициентов теплового расширения (КТР) заметная и достигает максимума при 130 К (8.3%), при дальнейшем повышении температуры она уменьшается.

Для железа сведения о различии физико-химических свойств изотопов в литературе крайне ограничены, несмотря на широкое применение изотопа ⁵⁷Fe для анализа магнитного состояния различных материалов. В работе [4] изучались процессы окисления образцов природного железа и обогащенного по изотопу ⁵⁷Fe до 95.1 мас. % в виде фольги различной толщины. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание кислорода на поверхности ⁵⁷Fe находится ниже предела обнаружения метода (1×10^{-2} ат. %), в отличие от образцов природного железа (10-13 ат. %). Авторы [4] предполагают, что вероятной причиной различного содержания кислорода на поверхности образцов железа с различным изотопным составом является различие магнитных моментов ядер изотопов ⁵⁶Fe и ⁵⁷Fe (0 и +4.9 × 10⁻⁵ ц_р соответственно [5]).

Основным способом разделения и получения изотопов железа является газовое центрифугирование пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ [6]. Этим способом удается получить все стабильные изотопы железа с изотопной чистотой не менее 99.9% [7]. Содержание примесей в изотопно обогащенном карбониле железа не превышает 3 × $\times 10^{-3}$ мас. %. Однако при последующем выделении изотопно обогащенного железа происходит

его загрязнение примесями углерода и кислорода. Эти примеси могут быть удалены такими методами, как зонная плавка [8, 9], вакуумная дистилляция [10], рафинирование в водороде [11, 12]. Рафинирование в водороде в течение 300 ч позволяет снизить содержание примесей углерода и азота до 10^{-7} мас. %, кислорода до 10^{-4} мас. %, серы до 10^{-5} мас. %. При отжиге в водороде одновременно с очисткой происходит и увеличение размера зерен железа [12], что может влиять на дифракционную картину.

Наиболее распространенными примесными элементами в железе, имеющем практическое применение, являются углерод, кислород, кремний, сера, фосфор, алюминий, марганец, никель и др. Согласно [13], газообразующие примеси (С, O, N, S) изменяют характеристики кристаллической решетки железа и, как следствие, влияют на структурно-чувствительные свойства магнитомягких материалов (коэрцитивную силу и магнитную проницаемость). В работе [14] исследовались механизмы перераспределения примеси углерода в кристаллической решетке железа с течением времени. В работе [15] показано, что железо при комнатной температуре может содержать растворенный водород в количестве до 0.0166 ат. %. Таким образом, при изучении влияния изотопного состава на свойства простого вещества железа необходимо уделять внимание его химической чистоте, тождественности процедур получения и предварительной обработки.

Величина КТР зависит от особенностей электронной структуры и динамики решетки [16, 17]. При переходе от низких к высоким температурам преобладание электронного вклада сменяется преобладанием решеточного; в то же время магнитный вклад, обусловленный разориентацией спинов электронов, повышается при низких температурах, что особенно важно при анализе данных для изотопов железа, которые различаются по магнитным свойствам и заполнению электронных оболочек. Существует большое количество работ, посвященных определению значений линейного коэффициента теплового расширения (ЛКТР) природного железа. Результаты сравнения данных с использованием различных дилатометрических методов приведены в [16].

В данной работе для оценки изотопического эффекта методами рентгеновской дилатометрии впервые в диапазоне температур 173–433 К определены ЛКТР образцов, обогащенных изотопами 56 Fe (99.945 мас. %) и 57 Fe (90.954 мас. %), а также для природного железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерений использовались образцы ^{nat}Fe и ⁵⁶Fe, переплавленные из порошков в вакуумной

электродуговой печи с медным подом и вольфрамовым расходуемым электродом. Образцы ⁵⁷Fe предоставлены фирмой "Изотоп" и представляли собой гранулы массой 50–60 мг. Дополнительная очистка всех образцов железа проводилась методом высокотемпературного рафинирования в водороде марки "Б" (чистота 99.9999%) при температуре 1100°C в течение 12 ч.

Обзорный анализ примесного состава железа проводили на установке ЭМАЛ-2 методом лазерной масс-спектрометрии с фотографической регистрацией. Предварительно проводилась очистка поверхности сплошным сканированием проблазерным лучом. Масс-спектры регистрировались на фотопластины Ilford Q2. Разрешающая способность масс-анализатора в области средних масс составляла ~3500. Количественная обработка спектров выполнялась на микрофотометре G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena. Пределы обнаружения примесей металлов составляют 10^{-6} — 10^{-4} %, газообразующих примесей — 10^{-2} %. Стандартное отклонение не превышало 4%.

Изотопный состав образцов железа определяли на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Element 2 (ThermoFinnigan, Bremen, Германия). Образцы анализировались в виде азотнокислых растворов с конечной концентрацией 1 мкг/г по основному изотопу. Регистрацию изотопов железа проводили в режиме среднего разрешения (~4000) для исключения полиатомных наложений.

Рентгеновская дилатометрия проведена для образцов в виде фольги толщиной 0.3 мм. Измерения проведены с использованием температурной приставки Anton Paar к рентгеновскому дифрактометру Shimadzu XRD-6000 (Си*К*α-излучение) в интервале 173–433 К. Исходные значения для расчетов ЛКТР определены по методике [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Примесный состав образцов железа после отжига в водороде приведен в табл. 1. Видно, что содержание большинства определяемых примесей в исследуемых образцах железа находится на сопоставимом уровне. Наиболее велико содержание примеси кислорода в образцах ^{nat}Fe и ⁵⁶Fe (на уровне 10^{-1} мас. %) и ⁵⁷Fe (10^{-2} мас. %). В отличие от образцов ^{nat}Fe и ⁵⁷Fe в образце ⁵⁶Fe наблюдается небольшое содержание примеси меди. Наиболее вероятный источник примеси - медный под, использованный при переплавке образцов. В то же время ее содержание не превышает 1.3 мас. %, что может привести только к незначительному изменению абсолютного значения параметра решетки и должно пренебрежимо мало сказываться на температурной зависимости ЛКТР при использо-

БЕЛОЗЕРОВ и др.

Элемент	Содерх	кание примеси,	мас. %	2701/01/7	Содержание примеси, мас. %		
	<i>nat</i> Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	Элемент	^{nat} Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe
С	$\leq 5 \times 10^{-2}$	8×10^{-3}	2×10^{-3}	К	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-3}$	2×10^{-4}
Ν	$\leq 1 \times 10^{-2}$	$\leq 1 \times 10^{-2}$	$\leq 1 \times 10^{-2}$	Ca	3×10^{-4}	7×10^{-3}	4×10^{-4}
0	0.3	0.2	2×10^{-2}	Ti	$<4 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}
Mg	2×10^{-4}	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-4}$	Cr	1×10^{-3}	$<1 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}
Al	_	2×10^{-4}	1×10^{-4}	Mn	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-4}$
Si	0.5	3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	Со	$< 1 \times 10^{-4}$	8×10^{-4}	$< 2 \times 10^{-4}$
Р	4×10^{-2}	1×10^{-2}	$< 3 \times 10^{-4}$	Ni	5×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-4}
S	—	1×10^{-3}	1×10^{-3}	Cu	5×10^{-3}	1.3	2×10^{-2}
Cl	2×10^{-4}	3×10^{-4}	$< 8 \times 10^{-4}$	Zn	5×10^{-3}	$<1 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}

Таблица 1. Содержание примесей химических элементов в образцах железа ^{nat}Fe, ⁵⁶Fe и ⁵⁷Fe после отжига

Таблица 2. Содержание изотопов в образцах железа

Ofpapau	С, мас. %					
Образец	⁵⁴ Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Fe		
^{nat} Fe [22]	5.843 ± 0.027	91.758 ± 0.062	2.118 ± 0.013	0.281 ± 0.026		
⁵⁶ Fe	0.004 ± 0.001	99.945 ± 0.002	0.040 ± 0.001	0.011 ± 0.004		
⁵⁷ Fe	0.010 ± 0.004	3.632 ± 0.050	90.954 ± 0.300	5.404 ± 0.300		

вании рентгеновской дилатометрии. Результаты определения примесного состава позволяют уверенно сопоставлять температурные зависимости ЛКТР образцов разных изотопов.

Изотопный состав образцов ⁵⁶Fe и ⁵⁷Fe представлен в табл. 2; изотопный состав природного железа приведен по данным [19].

Температурные зависимости КТР изотопных разновидностей железа определены по температурным зависимостям параметра кристаллической решетки:

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{da}{dT},\tag{1}$$

где α — т.н. истинный линейный КТР, *a* — параметр кристаллической решетки, *T* — температура. Результаты приведены на рис. 1 и в табл. 3. В аналитическом виде зависимость ЛКТР α от *T* можно записать как

$$\alpha(^{56}\text{Fe}) = 3.29 \times 10^{-8}T - 3.34 \times 10^{-6}, \qquad (2)$$

$$\alpha(^{nat} \text{Fe}) = 2.35 \times 10^{-8} T + 5.83 \times 10^{-8}, \qquad (3)$$

$$\alpha(^{57}\text{Fe}) = 1.76 \times 10^{-8}T + 2.65 \times 10^{-6}.$$
 (4)

В методах арбитражной дифракционной (особенно рентгеновской) дилатометрии измеряется расширение элементарной ячейки вещества. Влияние дефектов, возникающих до или в ходе приготовлении образцов, намного меньше, чем в других методах макродилатометрии. В результате появляется возможность более адекватно рассматривать решеточные (ядерные) и электронные вклады. Эти методы позволяют трактовать результаты измерений в низкотемпературном диапазоне.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что при низких температурах, вплоть до 368 K, KTP ⁵⁷Fe выше, чем ^{*nat*}Fe и ⁵⁶Fe, при T > 368 K раз-



Рис. 1. ЛКТР железа в области температур от 173 до 433 К (зависимости получены из измерений параметра кристаллической решетки).

Образец	$\alpha \times 10^6$, K ⁻¹					
oopused	173 K	238 K	303 K	368 K	433 K	
^{nat} Fe	4.12 ± 0.06	5.65 ± 0.07	7.18 ± 0.08	8.71 ± 0.10	10.24 ± 0.11	
⁵⁶ Fe	2.36 ± 0.03	4.50 ± 0.05	6.64 ± 0.09	8.78 ± 0.12	10.92 ± 0.13	
⁵⁷ Fe	5.70 ± 0.03	6.85 ± 0.03	8.00 ± 0.01	9.14 ± 0.01	10.29 ± 0.03	

Таблица 3. ЛКТР образцов железа при различных температурах по данным рентгеновской дилатометрии

личие КТР становится минимальным. Отметим, что обнаруженный для железа изотопический эффект при низких температурах аналогичен таковому для некоторых других металлов, таких как литий и никель [3, 20].

Из сравнения энергии колебаний кристаллической решетки материалов с различным изотопическим составом [21] следует, что КТР тяжелого изотопа должен быть больше, чем легкого, при этом различие в значениях КТР увеличивается при уменьшении температуры из-за изменения соотношения вкладов в КТР.

В общем случае зависимость объема от температуры определяется нелинейными членами, которые отвечают за проявление ангармонизма. Ангармонизм, определяющий тепловое расширение кристаллической решетки, описывается параметром Грюнайзена, который также определяет зависимость частот от объема. Только в первом приближении для многих веществ этот параметр является постоянной величиной. Реально это одна из термодинамических характеристик состояния вещества, которая является средним значением нескольких отдельных параметров. Таким образом, адекватное описание КТР усложняется наличием разнонаправленных вкладов в модель Грюнайзена и может быть достигнуто в результате нахождения оптимального соотношения используемых термодинамических параметров Грюнайзена. Температурная зависимость также учитывается при использовании параметров, которые связывают КТР с различными вкладами в теплоемкость. В простейшем случае усредненный параметр Грюнайзена мал и считается постоянным, однако для переходных металлов он различен и его температурная зависимость определяется превалированием решеточного, электронного или спинового вклада. В работе [17] при рассмотрении электронных вкладов в КТР показано, что при пониженных температурах они могут преобладать. Квантовые эффекты для разных изотопов могут различаться из-за возникновения дополнительных особенностей распределения электронной плотности, связанных с различным заполнением электронных оболочек.

Магнитные явления в металлах также могут вносить заметный вклад в их тепловое расширение. Наиболее заметные изменения КТР наблюдаются вблизи точек Кюри и Нееля, когда происходит разрушение упорядоченной ориентации спинов электронов внутренних недостроенных оболочек. В работе [22] на основе данных КТР для природного железа была разработана теоретическая модель для получения электронно-магнитного, решеточного и магнонного вкладов в тепловое расширение и соответствующих параметров Грюнайзена.

Согласно [22], основным внутренним фактором, влияющим на изменение удельного объема системы, является перераспределение электронной и спиновой плотностей спин-активного иона переходного металла. Таким образом, несмотря на то что разница массы изотопов железа мала, изменение в электронной оболочке этих изотопов может привести к наблюдаемому различию температурной зависимости КТР. Приближение, описанное в [21], лучше согласуется с данными эксперимента, однако требует уточнения, например, после получения дополнительных данных и анализа вкладов в теплоемкость и магнитную восприимчивость при низких температурах образцов, обогащенных изотопами ⁵⁷Fe и ⁵⁶Fe.

Имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод в пользу той или иной модели. Однако представляется, что модель, предполагающая учет спиновой составляющей, лучше соответсвует этим данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской дилатометрии впервые определены зависимости ЛКТР образцов железа различного изотопного состава (⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe) в области 173–433 К. Вид полученных зависимостей согласуется с теоретическими представлениями.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской академии наук № 0095-2019-0008.

Авторы благодарят академика М.Ф. Чурбанова за помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gavva V.A., Bulanov A.D., Kut'in A.M. et al. Melting Point of High-Purity Germanium Stable Isotopes // Phys. B: Condens. Matter. 2018. V. 537. P. 12–14.
- Суханов М.В. и др. Теплофизические свойства и кристаллическая структура особо чистого моноизотопного ⁸⁰Se // Докл. Академии наук. 2016. Т. 466. № 3. С. 302–305.
- 3. *Магомедов М.Н.* О тепловом расширении кристаллов изотопов лития // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. № 2. С. 238–241.
- Балдохин Ю.В. и др. Окисление железа. Эффект различного изотопного содержания // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 8. С. 1188–1191. https://doi.org/10.7868/S0367676515080037
- Ludwig G.W, Woodbury H.H. Magnetic Moment of ⁵⁷Fe // Phys. Rev. 1960. V. 117. № 5. P. 1286–1287. https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.1286
- 6. Елисеев Е.В. и др. Способ получения высокообогащенных изотопов железа: Заявка на изобретение RU 2005114795. № 2005114795/150; заявл. 14.05.2005; опубл. 20.11.2006, 1 с.
- [Электронный ресурс]: http://www.ecp.ru Сайт ПО ЭХЗ (дата обращения: 15.06.2021).
- Ширяев В.И. Электронно-лучевое зонное плавление железа // Матер. II республиканского совещ. "Получение, обработка и свойства чистых металлов". Харьков: ХФТИ, 1966. С. 60–65.
- Каменецкая Д.С., Мойш Ю.В., Пилецкая И.Б. Ширяев В.И. Структура и свойства особо чистого железа и его сплавов // Высокочистые вещества. 1987. № 2. С. 26–33.
- Ажажа В.М. и др. Рафинирование железа физическими методами // Вопросы атомной науки и техники. 2001. № 2. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. С. 107–109.
- 11. *Stein D.F., Lo J.R., Seybolt A.U.* The Mechanical Properties of Iron Single Crystals Containing Less than 5 × × 10⁻³ ppm Carbon // Acta Metall. 1963. V. 11. № 11

P. 1253-1262.

https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90114-7

- 12. Каменецкая Д.С., Пилецкая И.Б., Ширяев В.И. Железо высокой степени чистоты. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
- 13. Bulanov V.Ya., Dorogina G.A. Effect of Impurities in Iron Powders on the Physical Properties of Sintered Magnetically Soft Materials // Powder Metall. Met. Ceram. 1998. V. 37. № 11–12. P. 597–601. https://doi.org/10.1007/BF02680112
- Cheng L. et al. Lattice Changes of Iron-Carbon Martensite on Aging at Room Temperature // Metall. Trans. A, 1991. V. 22. P. 1957–1967. https://doi.org/10.1007/BF02669863
- San-Martin A., Manchester F.D. The Fe-H (Iron-Hydrogen) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. № 2. P. 173–184.
- Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
- Kodess B.N., Hope H. Anomalous Thermal Expansion in Alpha-Titanium // Acta Crystallogr. Sect. A. 2015. V. 71. P. 316. https://doi.org/10.1107/S205327331509525X
- Knyazev A.V., Zakharchuk I., Lähderanta E. et al. Structural and Magnetic Properties of Ni–Zn and Ni– Zn–Co Ferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 435. P. 9–14.

https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.074

 Beard B.L., Johnson C.M. High Precision Iron Isotope Measurements of Terrestrial and Lunar Materials // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 11/12. P. 1653–1660.

https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00089-7

- 20. *Коган В.С.* Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел // Успехи физ. наук. 1962. Т. 78. № 4. С. 579–617.
- 21. Изотопы / Под ред. Баранова В.Ю. М.: Физматлит, 2005. Т. 2. 728 с.
- Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. Роль ангармонизма в системах со спиновым кроссовером // Физика низких температур. 2016. Т. 42. № 6. С. 644–654.

УДК 544.723.52

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФИКСАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПОРОШКАХ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИМ РАЗМОЛОМ

© 2021 г. И. А. Пронин^{1,} *, Н. Д. Якушова¹, И. А. Аверин¹, А. А. Карманов¹, А. С. Комолов², М. М. Сычев³, В. А. Мошников⁴, Е. И. Теруков⁵

¹Пензенский государственный университет, ул. Красная, 40, корп. 8, Пенза, 440026 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

5 Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: pronin_i90@mail.ru Поступила в редакцию 11.03.2021 г. После доработки 24.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского фазового анализа порошков оксида цинка, синтезированных механическим размолом в аттриторе, установлены закономерности химической фиксации углекислого газа на поверхности образцов. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении сенсоров углекислого газа, а также катализаторов и фотокатализаторов с улучшенными параметрами и характеристиками. Установлено, что образцы, диспергированные в течение 3 ч, проявляют самое интенсивное взаимодействие с атмосферным углекислым газом и имеют максимальную долю углерода, хемосорбированного в карбонатоподобной форме.

Ключевые слова: углекислый газ, оксид цинка, аттритор, механический размол, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X21110105

введение

Химическая фиксация углекислого газа на поверхности полупроводниковых оксидных материалов – одна из важнейших проблем для современных сенсорики, катализа и фотокатализа. Реакции такого типа имеют потенциал использования в датчиках CO_2 [1, 2], приборах контроля уровня вакуума [3, 4], конверсии углекислого газа в метанол и другие органические соединения [5, 6], а также могут лежать в основе стратегии по снижению уровня парниковых газов в атмосфере [7]. Имеющиеся литературные данные позволяют говорить о том, что структура поверхностных групп хемосорбированных частиц СО2 вносит решающий вклад как в сенсорные, так и в каталитические свойства полупроводникового оксида металла [8, 9]. Например, в работе [10] показано, что фиксация углекислого газа на поверхности оксида цинка в

виде карбонатной группы, содержащей три кислородных атома (подробно описано в [8]), способствует существенному росту эффективности фотовосстановления СО2 за счет образования основного карбоната цинка Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, являющегося активным интермедиатом фотокаталитического процесса. В статье [11] также показано, что эффективность процесса гидрирования углекислого газа до метанола на нанокомпозитах Cu-ZnO/ZrO₂ существенно возрастает при химической фиксации углерода на оксиде цинка в виде карбонатной группы. В работе [1] показан механизм хеморезистивного отклика пленок оксида цинка со структурой нанохлопьев на молекулы углекислого газа. Его сущность заключается в химической адсорбции СО2 на основный центр типа Льюиса (кислород в дефиците окружающих катионов цинка) с образованием карбонатной



Рис. 1. Дифрактограммы порошков ZnO.

группы и вакансии в подрешетке кислорода, которая впоследствии двукратно заряжается, передавая электроны в зону проводимости полупроводника. Таким образом, в зависимости от целевых применений полупроводниковых оксидов металлов имеются предпочтительные формы химически фиксированного диоксида углерода совместно с определенными доминирующими льюисовскими и/или брёнстедовскими центрами на поверхности. Поэтому для масштабного технического использования оксидных полупроводников для фиксации углекислого газа необходима разработка простых и недорогих технологических приемов одновременного управления как кислотно-основными и донорно-акцепторными свойствами материала, так и формами химически адсорбированного СО₂.

Механический размол — один из простых способов управления поверхностными свойствами порошков, при котором тип и концентрация адсорбционных центров часто являются немонотонной, а зачастую и периодической функцией времени диспергирования [12, 13].

Целью работы явилось исследование особенностей химической фиксации углекислого газа на порошках оксида цинка в зависимости от времени его размола в аттриторе. В результате показано, что существует оптимальное время размола, при котором доля диоксида углерода, которая будет фиксироваться на поверхности оксида цинка в карбонатоподобной форме, будет максимальной. При этом адсорбция CO₂ проводилась на порошки ZnO при выдержке на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре. Выбор температуры обусловлен тем, что очень часто каталитические и фотокаталитические процессы протекают без дополнительного подогрева, а сенсоры CO₂, работающие при комнатной температуре, предпочтительный тип данных приборов [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки оксида цинка были синтезированы размолом в аттриторе (Union Process HD/01) коммерческого реактива ZnO ("ч. д. а." "Вектон") в диапазоне времени 0—5 ч с шагом 30 мин. Размол происходил при скорости вращения вала 400 об./мин, мелющие тела — шарики оксида циркония диаметром 3 мм. Более подробно с методикой синтеза можно ознакомиться в работе [15]. Кристаллическая структура порошков была исследована на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ("Буревестник", Россия) с использованием Со K_{α} -излучения в диапазоне 35° < 20 < 85°.

Химический состав поверхности полученных образцов был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной (**РФЭ**) спектроскопии. Измерение РФЭ-спектров проводилось в сверхвысоковакуумных условиях (~10⁻⁷ Па) на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с энергией фотонов Al K_{α} = 1486 эВ. Обработка полученных данных проводилась с использованием программного обеспечения CasaXPS Version 2.3.24, вычитание фоновой линии – по алгоритму Ширли [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы исходного порошка, а также порошков, размолотых в течение 1, 3 и 5 ч, представлены на рис. 1.

Их анализ показывает, что как исходные, так и диспергированные порошки имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита. По мере увеличения продолжительности механического размола уширение каждого из рефлексов возрастает, а интенсивность падает, что указывает на аморфизацию порошков. В табл. 1 представлены размеры нанокристаллитов порошков, рассчитанные по формуле Шерера. Установлено, что в течение 5 ч размола размер нанокристаллитов уменьшился с 37.4 до 20.9 нм по практически линейному закону.

Анализ литературных данных показывает, что углерод может существовать на поверхности оксида цинка в различных формах, химический сдвиг которых на РФЭ-спектрах слабо зависит от поверхности металлооксида, а определяется в ос-

новном конфигурацией окружающих атомов, входящих в группировку [8]. На рис. 2 представлены спектры C1s, полученные для образца исходного ZnO, а также для порошков, время размола которых составило 1, 3 и 5 ч. Деконволюция спектров позволяет выделить три основных формы углерода, содержащихся на поверхности. Первая форма (I) с наименьшей энергией связи 285.0 эВ соответствует С-С-связям естественных углеводородных соединений (в работе она принята за реперную); вторая форма (II) с энергией связи ~286.5 эВ относится к поверхностным группам С-ОН и СН, О, представляющим собой фрагменты органических загрязнителей; третью форму (III) с энергией связи ~289.3 эВ относят к карбонатоподобным атомным группировкам, а также активированным формам $CO_2^{\delta-}$ [17–20].

На рис. 3 показаны спектры Zn2p и O1s для тех же порошков. Видно, что для всех образцов цинк представлен одной формой с энергией связи $E(Zn2p_{3/2}) \sim 1021.4$ эВ, а кислород – двумя. Первая форма (I) с энергией связи ~530.2 эВ соответствует кислороду в кристаллической решетке ZnO; вторая форма (II) с энергией связи ~531.5 эВ – кислороду в адсорбированном состоянии, а также кислороду в поверхностных гидроксильных группах [12]. В табл. 1 приведены основные параметры образцов, установленные с помощью РФЭспектроскопии.

Анализ результатов показывает, что важной особенностью химического состава поверхности порошков является максимальное обогащение углеродом при времени размола 3 ч. При этом атомная доля третьей формы углерода, соответствующая карбонатоподобной группировке, также достигает максимума для образцов, время размола которых составляло 3 ч. Также, как следует из результатов, приставленных в табл. 1, важной особенностью спектров является максимальная величина $E(Zn2p_{3/2})$ для образцов, размолотых в течение 3 ч. С учетом данных базы Национального института стандартов и технологий США [21] *E*(Zn2*p*_{3/2}) для ZnCO₃ составляет 1022.5 эВ, а для $ZnO - \sim 1021.5 \Rightarrow B$, что может являться косвенным подтверждением обогащения поверхности порошка цинком в карбонатной форме. Следует отметить, что данную особенность нельзя связать с уменьшением размеров нанокристаллитов и увеличением площади поверхности, так как, согласно данным рентгенофазового анализа, эти величины изменяются монотонно с ростом времени помола. В связи с этим важно также отметить, что наши исследования механоактивированных порошков оксида цинка, проведенные методом адсорбции кислотно-основных индикаторов Гамме-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

Таблица 1. Свойства полученных образцов, установленные с помощью РФЭ-спектроскопии

Время размола, ч	0	1	3	5
<i>d</i> , нм	37.4	35.0	28.2	20.9
[Zn], ат. %	55.97	54.94	50.22	54.00
[О], ат. %	36.66	37.74	36.20	36.08
[С], ат. %	7.36	7.32	13.59	9.92
[CIII]/[C], %	10.5	15.2	19.4	11.5
[OI]/[O], %	62.1	76.8	59.4	65.8
$E(\operatorname{Zn}2p_{3/2}), \Im B$	1021.3	1021.4	1021.7	1021.4

та, показали, что те же образцы, размолотые в течение 3 ч, содержат самое большое количество кислотных поверхностных центров типа Льюиса, представленных в данном материале катионами цинка, окруженными вакансиями в подрешетке кислорода (поверхностная концентрация центров с pKa = 14.2 составляла 1.5; 1.6; 4.3 и 1.2 ммоль/м² для исходных порошков и порошков, размолотых в течение 1, 3 и 5 ч соответственно) [12].

Анализ полученных результатов показывает, что образцы, диспергированные в течение 3 ч, по-



Рис. 2. РФЭ-спектры C1s.



Рис. 3. РФЭ-спектры Zn2p и O1s.

казали самое эффективное взаимодействие с углекислым газом, содержащимся в атмосфере, причем в этом случае химическая фиксация СО2 в карбонатоподобной форме происходит наиболее эффективно по сравнению с другими образцами. Для объяснения полученного результата воспользуемся закономерностью, показанной в работе [18]: продукты химической адсорбции угарного газа СО на стехиометрическую поверхность оксида цинка и углекислого газа СО₂ на дефектную поверхность идентичны. В совокупности с тем фактом, что образцы, размолотые в течение 3 ч, имеют максимальную поверхностную плотность кислотных центров типа Льюиса, прямо пропорциональную концентрации поверхностных вакансий кислорода [22], это позволяет предположить модель химической фиксации СО2, показанную на рис. 4. В



Рис. 4. Механизм химической фиксации диоксида углерода на дефектной поверхности оксида цинка.

ее рамках один атом кислорода молекулы углекислого газа занимает регулярную позицию катиона O²⁻ в подрешетке оксида цинка, вследствие чего атом углерода формирует три устойчивые связи с образованием карбонатоподобной частицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью РФЭ-спектрометрии исследованы механизмы химической фиксации углекислого газа на порошках оксида цинка, механически размолотых в аттриторе. Показано, что для применения в сенсорах СО₂, работающих при комнатной температуре, а также катализаторов и фотокатализаторов предпочтительная форма хемосорбированнных частиц газа – карбонатоподобная. Показано, что, несмотря на монотонное уменьшение размеров наночастиц с 37 до 21 нм в течение 5 ч размола, существует оптимальное время диспергирования, когда эффективность взаимодействия порошков с атмосферным СО2 и образованием данной формы максимальна. Для выбранных параметров размола оно составило 3 ч. При этом атомная доля формы углерода, соответствующая карбонатоподобной группировке, и энергия связи $E(Zn 2p_{3/2})$ достигают максимума. Установленная корреляция между поверхностной плотностью кислотных центров типа Льюиса и долей углерода в карбонатоподобной форме позволила разработать модель химической фиксации CO₂ на порошках ZnO.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке грантов и стипендии Президента Российской Федерации (МД-172.2021.4, МК-3541.2021.1.2, СП-3720.2021.1). Диагностика атомного состава выполнена при поддержке гранта РФФИ (20-03-00026).

В работе было использовано оборудование ресурсного центра "Физические методы исследования поверхности" Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kanaparthi S., Singh S.G. Chemiresistive Sensor Based on Zinc Oxide Nanoflakes for CO₂ Detection // Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 2. P. 700–706. https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01763
- Álvarez-Ramos M.E., Necochea-Chamorro J.I., Carrillo-Torres R.C., Sánchez-Zeferino R. Room Temperature CO₂ Sensing Using Au-Decorated ZnO Nanorods Deposited on an Optical Fiber // Mater. Sci. Eng. 2020. V. 262. P. 114720. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114720

3. Аверин И.А., Игошина С.Е., Мошников В.А., Карманов А.А., Пронин И.А., Теруков Е.И. Чувствительные элементы датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок SiO₂−SnO₂, полученных золь-гель методом // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 6. С. 143–147.

- Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И. Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах наноструктур на основе смешанных оксидов // ФТТ. 2015. Т. 57. № 12. С. 2304–2312.
- Wang Y., Kattel S., Gao W., Li K., Liu P., Chen J.G., Wang H. Exploring the Ternary Interactions in Cu– ZnO–ZrO₂ Catalysts for Efficient CO₂ Hydrogenation to Methanol // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 1–10. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09072-6
- Nie X., Ren X., Tu C., Song C., Guo X., Chen J.G. Computational and Experimental Identification of Strong Synergy of the Fe/ZnO Catalyst in Promoting Acetic Acid Synthesis from CH₄ and CO₂ // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 28. P. 3983–3986. https://doi.org/10.1039/C9CC10055E
- Tang Q.L., Luo Q.H. Adsorption of CO₂ at ZnO: a Surface Structure Effect from DFT+ U Calculations // J. Phys. Chem. 2013. C. V. 117. № 44. P. 22954–22966. https://doi.org/10.1021/jp407970a
- Brinzari V., Cho B.K., Korotcenkov G. Carbon 1s Photoemission Line Analysis of C-based Adsorbate on (111) In₂O₃ Surface: The influence of reducing and Oxidiz-

ing Conditions // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 390. P. 897–902. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.142

- Wang Y., Kováčik R., Meyer B., Kotsis K., Stodt D., Staemmler V., Qiu H., Traeger F., Langenberg D., Muhler M., Wöll C. CO₂ Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 29. P. 5624–5627. https://doi.org/10.1002/anie.200700564
- Xin C., Hu M., Wang K., Wang X. Significant Enhancement of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O over ZnO by the Formation of Basic Zinc Carbonate // Langmuir. 2017. V. 33. № 27. P. 6667–6676. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00620
- Arena F., Italiano G., Barbera K., Bordiga S., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F. Solid-State Interactions, Adsorption Sites and Functionality of Cu–ZnO/ZrO₂ Catalysts in the CO₂ Hydrogenation to CH₃OH // Appl. Catal., A: Gen. 2008. V. 350. № 1. P. 16–23. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.028
- Пронин И.А., Якушова Н.Д., Сычев М.М., Комолов А.С., Мякин С.В., Карманов А.А., Аверин И.А., Мошников В.А. Эволюция кислотно-основных свойств поверхности порошков оксида цинка, полученных методом размола в аттриторе // ФХС. 2019. Т. 45. № 3. С. 274–287.
- Sychov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Effect of Milling on the surface Functionality of BaTiO₃-CaSnO₃ CERamics // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 6. P. 6821– 6826.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.013

Mandal B., Biswas A., Aaryashree, Sharma D.S., Bhardwaj R., Das M., Md At. Rahman, Kuriakose S., Bhaskaran M., Sriram S., Htay M.Th., Das A.K., Mukherjee S. π-Conjugated Amine–ZnO Nanohybrids for the Selective Detection of CO₂ Gas at Room Temperature // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 1. № 12. P. 6912–6921.

https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01731

- Аверин И.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Сычев М.М., Вихман С.В., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. Анализ структурной эволюции порошков оксида цинка, полученных методом механического высокоэнергетического размола // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 9. С. 1406–1411.
- Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 12. P. 4709. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709
- Ferrah D., Haines A.R., Galhenage R.P., Bruce J.P., Babore A.D., Hunt A., Waluyo I., Hemminger J.C. Wet Chemical Growth and Thermocatalytic Activity of Cu-Based Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanoparticles/HOPG: In Situ Ambient Pressure XPS study of the CO₂ Hydrogenation Reaction // ACS Catal. 2019. V. 9. N[©] 8. P. 6783–6802. https://doi.org/10.1001/cosparts1.0b01410.

https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01419

 Au C.T., Hirsch W., Hirschwald W. Adsorption Of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Annealed and Defect Zinc Oxide (0001) Surfaces Studied by Photo-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

electron Spectroscopy (XPS and UPS) // Surf. Sci. 1988. V. 197. № 3. P. 391–401. https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90635-8

- Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б., Панина Ю.А., Барамыгин А.В., Зашихин Г.Д., Пшеничнюк С.А. Структура вакантных электроных состояний поверхности окисленного германия при осаждении пленок перилен-тетракарбонового диангидрида // ФТТ. 2016. Т. 58. № 2. С. 367–371.
- 20. Komolov A.S., Zhukov Yu.M., Lazneva E.F., Aleshin A.N., Pshenichnyuk S.A., Gerasimova N.B., Panina Yu.A., Za-

shikhin G.D., Baramygin A.V. Thermally Induced Modification of the Graphene Oxide Film on the Tantalum Surface // Mater. Des. 2017. V. 113. P. 319–325. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.023

- 21. http://srdata.nist.gov/xps
- 22. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2016. С. 276.

УДК 535.375.54

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА В ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОМ ИТТЕРБИЕМ

© 2021 г. С. Н. Шкерин^{1,} *, Е. С. Ульянова², Э. Г. Вовкотруб¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия ²Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия *e-mail: shkerin@mail.ru Поступила в редакцию 11.05.2021 г. После доработки 22.06.2021 г. Принята к публикации 22.06.2021 г.

Для образцов диоксида циркония, допированных 10, 20 и 25% оксида иттербия, изучены спектры комбинационного рассеяния света при использовании источников с длинами волн 785 и 532 нм. Показано наличие рефлексов, зависящих от длины волны используемого лазера, которые не могут являться стоксовскими. Анализ стоксовских рефлексов позволил описать структуру образцов с 10 и 20% иттербия как дефектный пирохлор, что указывает на изменение локальной симметрии кислорода вокруг катиона при понижении температуры до комнатной.

Ключевые слова: твердый раствор (Zr, Yb)O₂, комбинационное (рамановское) рассеяние света, ассоциация дефектов, структура флюорита, структура пирохлора, оксид циркония **DOI:** 10.31857/S0002337X21100134

введение

Допированный диоксид циркония находит широкое применение как твердый кислородпроводящий электролит в высокотемпературных электрохимических устройствах [1-10]. Для прогнозирования свойств данных электролитов важно понимать их дефектную структуру, особенно взаимодействие точечных дефектов между собой. Такое взаимодействие создает особенности поведения приповерхностного слоя материалов [11-13], границ зерен [14, 15], проводимости [16-18], включая ее стабильность во времени [19-22]. Методов исследования ближнего порядка не так много. Среди них наиболее доступны методы колебательной спектроскопии. Однако спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС), которые для материалов с ГЦК-структурой типа флюорита обычно дают одну полосу с T_{2g}-симметрией [23], в случае материалов на основе диоксида циркония показывают существенно более сложную картину. Пример таких сложных спектров, полученных для монокристаллических образцов, представлен в [24].

Анализ рассеяния света [25] показывает, что отделить стоксовские полосы от других эффектов можно при использовании монохроматических источников с разной длиной волны, т.к. только линейные стоксовские эффекты не зависят от длины волны накладываемого возмущения. В работе [26] это продемонстрировано с применением четырех разных лазеров для анализа диоксида церия и ряда оксидов редкоземельных металлов.

Цель настоящей работы — изучение ближнего порядка образцов на основе диоксида циркония с применением анализа достоверно стоксовских рефлексов. Для выделения стоксовских рефлексов использованы два разных монохроматичных источника света с длинами волн 532 и 785 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов. Образцы получены методом обратного соосаждения гидроксидов в водном растворе аммиака. Исходными материалами служили: оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99%), оксид иттербия (99,995%), азотная кислота (99%) и водный раствор аммиака. Раствор аммиака готовили путем растворения газообразного аммиака в дистиллированной воде; оксид иттербия растворяли в азотной кислоте. Осадок гидроксидов промывали дистиллированной водой и этанолом, высушивали при 120°С, растирали, прокаливали при 750°С, вновь растирали, прессовали образцы диаметром 15 мм при давлении 200 МПа и спекали в вакуумной печи при 1900°С (1 ч). Затем образцы жигали на воздухе при 1650°С (5 ч).



Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов (вертикальными штрихами обозначены позиции линий согласно описанию в пр. гр. $Fm\overline{3}m$).

Рентгеновские исследования. Аттестацию и контроль фазового состава образцов проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC в Си- K_{α} -излучении ($\lambda = 1.5418$ Å) с шагом $\Delta 2\theta \approx 0.02^{\circ}$ при угловой скорости сканирования 1.2 град/мин, при комнатной температуре на воздухе. Анализ фазового состава и расчет кристаллографических параметров осуществляли с использованием программного пакета MDI Jade 6.5 (Materials Data Incorporated. 2551 Second Street Livermore, California 94550, 2011) и базы данных PDF-2 ICDD (Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2004).

Исследования методом КРС проведены на двух разных приборах:

• в зеленом излучении ($\lambda = 532$ нм) на оборудовании Renishaw U 1000 microscope-spectrometer. Мощность Nd:YAG-лазера составляла 50 мВт;

• в красном излучении ($\lambda = 785$ нм) на InVia Reflex с микроскопом Leica DM2700. Мощность Renishaw diode laser с интегрированным плазменным фильтром составляла 300 мВт.

Время накопления спектра — от 10 до 30 с при числе проходов от 5 до 16.

Таблица 1. Параметры кубической решетки образцов (1-x)ZrO₂+ xYb₂O₃

Образец	Yb10	Yb20	Yb25
x	0.1	0.2	0.25
<i>a</i> , Å	5.110(3)	5.136(2)	5.1514(7)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дифракционных экспериментов представлены на рис. 1. Структура образцов может быть описана как кубическая, пр. гр. $Fm\overline{3}m$, (Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_{1.9}, PDF № 78-1309). Параметры решетки приведены в табл. 1.

Результаты исследования образцов методом КРС представлены на рис. 2 и 3. В случае зеленого излучения ($\lambda = 532$ нм) (рис. 2), кроме хорошо известных в литературе, например [23], линий в области до 800 см⁻¹, наблюдается набор полос в области v > 1000 см⁻¹. Рефлексы в этой области частот обычно идентифицируют как проявление люминесценции. На рис. 3 представлены результаты исследования с применением красного ($\lambda =$ = 785 нм) излучения. В длинноволновой части спектра при 2300-2600 см⁻¹ наблюдается мультиплет очень большой интенсивности, обусловленный люминесценцией, вызванной переходом $F^{7/2} \to F^{5/2}$ в катионе иттербия [27]. Обсуждение люминесценции в этих материалах будет темой отдельного сообщения, а здесь мы ограничимся обсуждением результатов КРС.

Как обсуждается в [26], для наноразмерных объектов, к которым относятся также и ассоциаты точечных дефектов, возможны различные механизмы рассеяния света. Для идентификации стоксовских рефлексов мы аналогично подходу, развитому в [25], использовали спектры, полученные на разных источниках. Их с применением программного комплекса Peak separation 2 pacкладывали на совокупность гауссовых линий. Пример такого разложения приведен на рис. 4 для образца Yb25. Жирными линиями выделены полосы, которые не зависят от длины волны лазерного излучения. Они суммированы в табл. 2 для образцов разного состава. Отметим наличие большого количества полос нестоксовской природы. Часть из них, по-видимому, связана с люминесценцией: так, полосы с v < 100 см⁻¹ характерны только для спектров, полученных с применением зеленого излучения.

Среди рефлексов, представленных в табл. 2, привлекает внимание полоса с $v = 467 \text{ см}^{-1}$. Именно на такой частоте наблюдаются рефлексы для материалов со структурой флюорита: диоксид тория (466 см⁻¹), диоксид церия (465 см⁻¹), диоксид урана (467 см⁻¹) [22]. Это единственный линейный рамановский рефлекс, который должен наблюдаться в спектрах для этой структуры. Этот рефлекс имеет большую ширину (рис. 4) и наблюдается только для образца Yb25 (табл. 2).

Кроме полосы, характерной для структуры флюорита, наблюдаются еще шесть полос (табл. 2). В работе [28], где изучали фазу $Yb_2Zr_2O_7$ (структура пирохлора), для данной структуры определили неприводимое представление, которое включает

1214



Рис. 2. Спектры КРС, $\lambda = 532$ нм.

в себя тринадцать полос, шесть из них должны наблюдаться в спектрах КРС:

$$\Gamma = A_g (\text{KPC}) + E_g (\text{KPC}) + 7F_{1u} (\text{MK}) + 4F_{2g} (\text{KPC}).$$

Отметим, что полоса 585 см⁻¹ из работы [28] для материала, содержащего 50% иттербия, закономерно изменяется с концентрацией иттербия: 612–596–595–585 см⁻¹ (табл. 2). Аналогичная ситуация (табл. 2) наблюдается для полос 527 и 395 см⁻¹. Полосу 503 см⁻¹ из [28] можно отнести к дефектной структуре флюорита.

С точки зрения дальнего порядка катионной подсистемы, структуры пирохлора и флюорита образуют единую ГЦК-решетку. Разница заключается в том, что при малой концентрации допанта его катионы случайно расположены в матрице катионов циркония, образуя твердый раствор, а при приближении концентрации катионов допанта к 50% возникает упорядочение, сверхструктура. До ее появления, с точки зрения дальнего порядка, для растворов (Zr, Yb)O₂ характерна структура типа флюорита с симметрией $Fm\overline{3}m$, что видно на рис. 1 и в табл. 1. Вместе с тем, дефектность анионной подсистемы монотонно возрастает с повышением

	V, CM^{-1}				Номер линии*
Yb10 (18%)	Yb20 (33%)	Yb25 (40%)	50% Yb [28]	Cipyniypu	
102	115 ± 9	123		Пирохлор	1
		238		Пирохлор	2
	313	311	315	Пирохлор	3
	385	390	395	Пирохлор	4
		467		Флюорит	5
600	570	555	527	Пирохлор	6
612	596	595	585	Пирохлор	7

Таблица 2. Полосы КРС, идентичные для красного и зеленого излучений, в сравнении с литературными данными

* Совпадает с номерами линий на рис. 4в.



Рис. 3. Спектры КРС, $\lambda = 785$ нм.

концентрации допанта, так как катионы допанта трехзарядные. Однако отследить изменение структуры анионной подсистемы методами исследования дальнего порядка не удается.

Структуру ближнего порядка позволяют изучить методы колебательной спектроскопии. Кислородные вакансии взаимодействуют между собой и с дефектами типа Yb_{Zr}. При высоких температурах это взаимодействие нивелируется, а кислородные вакансии оказываются случайным образом распределены в истинной структуре флюорита. При понижении температуры кислородные вакансии образуют ассоциаты, которые не только уменьшают общее количество подвижных носителей заряда, но и элиминируют часть узлов, через которые мог бы проходить перенос. Именно с этих позиций описываются особенности поведения ионной проводимости в твердых растворах на основе диоксида циркония. Поскольку комнатная температура (295 К) достаточно низкая, подвижность кислородных вакансий практически отсутствует и формирования ассоциатов не происходит, полученные результаты по колебательной спектроскопии можно рассматривать как результаты изучения данных ассоциатов.

Обращает на себя внимание факт, что нам удалось выделить полосу порядка 470 см⁻¹, которая хорошо известна для диоксидов церия, урана и тория, имеющих структуру флюорита [22]. Для этих оксидов доля кислородных вакансий невелика, и, по-видимому, это является причиной того, что колебание с симметрией F_{2g} , определяемое колебанием трех катионов, является столь заметным. Поскольку в растворах на основе диоксида циркония концентрация кислородных вакансий растет медленнее, чем концентрация дефектов Yb_{Zr},

$$[V_{\rm O}] = [V_{\rm O}]_0 + 1/2 [Yb_{\rm Zr}],$$

при повышении концентрации допанта, то именно при высоких концентрациях иттербия (40% для образца Yb25 и 50% для Yb₂Zr₂O₇) это колебание оказывается заметным. Смещение его частоты (503 см⁻¹ в [28]) обусловлено тем, что не только катионы циркония, но и катионы иттербия обуславливают его частоту.

Линии, отнесенные к локальной структуре пирохлора (табл. 2), выявляются для всех приведенных составов. Спецификой структуры пирохлора является наличие существенной доли кислородных вакансий V_0 и трехзарядного допирующего катиона Yb_{Zr}, обуславливающего появление вакансий. Ассоциаты этих двух дефектов обязаны появиться при понижении температуры. Именно они представлены в табл. 2. Более подробная идентификация данных полос требует дополнительных исследований.

Важным и неожиданным результатом данного исследования является обнаружение целого ряда полос неупругого рассеяния света, не являющихся стоксовскими. Этот результат объясняет раз-



Рис. 4. Обработка спектров КРС на примере образца Yb25: а, б – описание наблюдаемых спектров совокупностью линий гауссовой формы ($\lambda = 785$ (а), 532 нм (б)); экспериментальные результаты представлены точками, фитинговая кривая и парциальные кривые – линиями, сверху – зависимость относительной разности эксперимента и фитинговой кривой от волнового числа; в – сравнение разложения спектров, полученных при использовании источника с разной длиной волны: 1 - 785 нм, 2 - 532 нм.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021



Рис. 4. Окончание

личие спектров КРС в твердых растворах на основе диоксида циркония, полученных с применением красного и зеленого излучений, так же как и их сложный характер по сравнению с диоксидами церия, тория и урана. Корректное выделение именно стоксовских рефлексов позволит проводить изучение локальной симметрии в материалах на основе ZrO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена структура дальнего (дифракция рентгеновских лучей) и ближнего (спектроскопия КРС) порядков для образцов диоксида циркония, допированных 10, 20 и 25% оксида иттербия. Исследования ближнего порядка выполнены с применением монохроматических источников с различной длиной волны (532 и 785 нм). Это позволяет выделить стоксовские рефлексы. Показано, что доминирующей структурой является пирохлор, что, по-видимому, отражает образование ассоциатов кислородных вакансий и катионов при комнатной температуре.

Обнаружено большое количество полос, зависящих от длины волны используемого излучения, т.е. не являющихся стоксовыми. В таком аспекте спектры КРС для данных материалов рассмотрены впервые.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН при участии А. Ахмадеева в рамках выполнения программы бюджетного финансирования (номер регистрации темы АААА-А19-119020190044-1).

Авторы благодарят В.П. Горелова за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с. Washington: Technical Information Center, 1984.
- Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С. Высокотемпературный электролиз газов. М.: Наука, 1988. 232 с.
- Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.

- 4. Balkanski M., Takahashi T., Tuller H.L. Solid State Ionics. Amsterdam: Elsevier, 1992. 345 p.
- Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: СПбГУ, 2000. 616 с.
- 6. *Singhal S.C., Kendall K.* High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, 2003. 429 p.
- 7. *Maier J.* Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids. N.Y.: Wiley, 2004. 539 p.
- Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: СПбГУ, 2010. 1000 с.
- Ramadhani F, Hussain M.A., Mokhlis H., Hajimolana S. Optimization Strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Application: A Literature Survey // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 76. P. 460–484.
- Liu T., Zhang X., Wang X., Yu J., Li L. A review of Zirconia-Based Electrolytes // Ionics. 2016. V. 22. P. 2249–2262.
- Шкерин С.Н. Поверхностный фазовый переход в кислородпроводящих твердых растворах со структурой типа флюорита // Изв. Академии наук. Сер. аиз. 2002. Т. 66. С. 890–891.
- Shkerin S. The YSZ Electrolyte Surface Layer: Existence, Properties and Effect on Electrode Characteristics // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives / Eds. Sammes N. et al. N.Y.: Springer, 2005. P. 301–306.
- Ivanov V., Shkerin S., Rempel A., Khrustov V., Lipilin A., Nikonov A. The Grain Size Effect for the YSZ Grain Boundary Conductivity // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. № 11. P. 7411–7415.
- 14. Иванов В.В., Шкерин С.Н., Ремпель Ал.А., Хрустов В.Р., Липилин А.С., Никонов А.В. Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размеромзерна в субмикронном диапазоне // Доклады РАН. 2010. Т. 433. № 2. С. 206– 208.
- Власов А.Н. Температурная зависимость электропроводности твердых электролитов диоксид циркония — диоксид редкоземельного элемента // Электрохимия. 1989. Т. 25. Вып. 5. С. 699–702.
- Власов А.Н. Концентрационная зависимость электропроводности твердых электролитов на основе диоксида циркония // Электрохимия. 1989. Т. 25. Вып. 10. С. 1313–1316.
- Власов А.Н., Шулик И.Г. Влияние размера иона добавки на электропроводность твердых электролитов диоксид циркония — оксид редкоземельного

элемента // Электрохимия. 1990. Т. 26. Вып. 7. С. 909-913.

- 18. Власов А.Н. Некоторые закономерности старения твердых оксидных электролитов $ZrO_2 + Y_2O_3$ и $ZrO_2 + Ho_2O_3 // Электрохимия.$ 1983. Т. 19. Вып. 2. С. 1624–1628.
- Власов А.Н., Иноземцев М.В. Кинетика старения метастабильных твердых электролитов на основе диоксида циркония // Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып. 6. С. 764–787.
- Vlasov A.N., Perfiliev M.V. Ageing of ZrO₂-Based Solid Electrolyte // Solid State Ionics. 1987. V. 25. P. 245– 253.
- Власов А.Н. Кинетика старения однофазных твердых электролитов на основе диоксида циркония // Электрохимия. 1991. Т. 27. Вып. 11. С. 1479–1483.
- 22. *Keramidas V.G., White W.B.* Raman Spectra of Oxides with the Fluorite Structure // J. Chem. Physics 1973. V. 59. № 3. P. 1561–1562.
- Ломонова Е.Е., Агарков Д.А., Борика М.А., Елисеева Г.М., Кулебякина А.В., Курицына И.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Числов А.С., Табачкова Н.Ю. Твердые электролиты ZrO₂-Sc₂O₃, легированные оксидами Yb₂O₃ или Y₂O₃ // Электрохимия. 2020. Т. 56. №. 2. С. 127–132.
- 24. *Long D.A.* The Raman effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. N.Y.: Wiley, 2002. 610 p.
- 25. Cui J., Hope G. Raman and Fluorescence spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇ // J. Spectrosc. V. 2015. Article ID 940172. https://doi.org/10.1155/2015/940172
- Тимофеев В.Б. Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур. СПб.: Лань, 2014. 512 с.
- Khabibrakhmanov R., Shurukhina A., Rudakova A., Barinov D., Ryabchuk V., Emeline A., Kataeva G., Serpone N. UV-induced Defect Formation in Cubic ZrO₂. Optical Demonstration of Y, Yb and Er Dopants Interacting with Photocarriers // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 742. 137136.
- Paul B., Singh K., Jaron T., Roy A., Chowdhury A. Structural properties and the fluorite–Pyrochlore Phase Transition in La₂Zr₂O₇: The Role of Oxygen to Induce Local Disordered States // J. Alloys Compounds. 2016. V. 686. P. 130–136.

УДК 66.081:546.817'47/49:661.365.5:546.821

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ КАТИОНОВ Pb²⁺ И Cd²⁺ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА(IV)

© 2021 г. Р. И. Корнейков^{1, *}, В. И. Иваненко¹, С. В. Аксенова¹, А. А Широкая¹, А. И. Новиков¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26a, Мурманской обл., Апатиты, 184209 Россяи

> *e-mail: r.korneikov@ksc.ru Поступила в редакцию 06.04.2021 г. После доработки 30.06.2021 г. Принята к публикации 01.07.2021 г.

Показана возможность применения материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) для сорбционного извлечения из растворов катионов тяжелых металлов. Определены сорбционные характеристики ионитов по отношению к катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} . Исследована сорбционная активность фосфатотитановых материалов к катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} во времени, установлена зависимость сродства матрицы от ионного радиуса катионов металлов. Экспериментально определены оптимальные условия эффективного применения ионообменных материалов для извлечения из растворов катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} (отношение жидкой и твердой фаз, pH).

Ключевые слова: сточные воды, тяжелые металлы, свинец, кадмий, сорбенты, оксогидроксофосфать титана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X21110063

введение

С деятельностью предприятий горнодобывающей и перерабатывающей промышленности помимо шлаковых отходов, разнообразных шламов, газовых выбросов связано образование в огромном количестве сточных вод, содержащих катионы тяжелых металлов (ТМ), количество которых может превосходить существующие нормативы (предельно допустимые концентрации) в сотни и тысячи раз [1–3]. Катионы ТМ характеризуются тем, что способны накапливаться в живых объектах экосистем и передаваться по пищевым цепям, оказывая негативное влияние на жизнедеятельность организмов [1, 4]. Поэтому такие стоки требуют незамедлительной переработки с целью их очистки от высокотоксичных катионов ТМ. Для извлечения из промышленных растворов катионов ТМ предложены такие технологические методы, как экстракция, электрокоагуляция, химическое или реагентное осаждение, адсорбция и др. [5–8]. Однако, несмотря на экономичность и простоту эксплуатации, эти методы имеют недостатки. Применение экстракционных процессов ограничено из-за растворимости экстрагентов, в результате чего может осуществляться вторичное загрязнение очищаемых растворов [9]. Использование остальных методов связано с образованием многокомпонентных плохоотстаивающихся и труднофильтруемых осадков, что осложняет их дальнейшую переработку или утилизацию [10–13]. Для извлечения катионов токсичных металлов перспективны методы ионного обмена [14]. Среди ионитов интерес могут представлять соединения на основе аморфных оксогидроксофосфатов титана(IV) с мольным соотношением P : : Ti \leq 1, обладающие высокими сорбционными характеристиками, обеспечивающие надежную иммобилизацию сорбированного высокотоксичного сорбата и безопасность в течение длительного хранения [15].

Поэтому цель работы заключалась в изучении сорбционной активности сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) различного состава в отношении некоторых катионов TM, в частности свинца и кадмия, при различных условиях, а также поиск оптимальных условий их применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбентов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) осуществляли предварительным осаждением из титансодержащего реагента прекурсора TiO(OH)₂ · nH₂O, его отделением от маточного раствора с последующими обработкой ортофосфорной кислотой и сушкой при комнатной

	Содержание, мас. %	Состав	
TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O	Состав
42.70	33.70	23.60	TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} · 1.89H ₂ O
34.01	30.25	35.74	$TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$

Таблица 1. Составы полученных сорбентов

температуре. В результате сформированы рентгеноаморфные оксогидроксофосфаты титана(IV) [16, 17]. Содержание фосфора в составе полученных сорбционных материалов определяли фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107), титана – атомноабсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами. Соотношение аквалигандов, гидроксильных и гидрофосфатных групп определяли, сопоставляя данные химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа. Для ДТА твердых фаз использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М (эталоном выступал прокаленный оксид алюминия). ТГА проводили с помощью тензорных весов BT-1000. Температуру измеряли платина-платинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла 10°С мин на воздухе. Удельную поверхность воздушно-сухого исходного сорбента (S_{va}) определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micrometritics. Распределение по размерам частиц (PSD) определяли методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-201 фирмы Shimadzu. Содержание катионов ТМ в растворах, а также в отработанных сорбционных материалах при их вскрытии определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 DRC-е фирмы Perkin Elmer. Погрешность измерений не превышала 4%. Ионообменный процесс на оксогидроксофосфатах титана осуществляли в статических условиях при эквимолярных концентрациях катионов свинца и кадмия в монокомпонентных растворах, различных отношениях жидкой и твердой фаз (Ж : Т) и равновесных значениях рН. Корректировку равновесных значений рН сорбции осуществляли раствором гидроксида лития, обладающего значительно меньшим размером ионного радиуса (r) по сравнению с катионами ТМ (*r* (Å): $Li^+ - 0.78$; Pb²⁺ - 1.32; Cd²⁺ - 1.03) [18]. Такая разница в значениях *г* должна существенно снизить при сорбции конкуренцию со стороны катионов лития к ТМ. Значения рН контролировали рН-метром Анион 7000. Индикаторным электродом служил

селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательным — хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1МЗ. Значения ионообменной емкости (**ИОЕ**) определяли при рН 6. Для этого навеска сорбента помещалась в емкость с раствором соответствующего катиона металла в 10%-ном избытке (мгэкв) по отношению к содержанию HPO₄²⁻-групп

экв) по отношению к содержанию HPO₄ -групп в навеске образца.

Степень извлечения катионов ТМ из растворов (*R*) рассчитывали согласно уравнению: $R = (V_x/V_{\text{исх}}) \times 100\%$, где V_x – количество извлеченного фосфатотитановой матрицей катиона металла, $V_{\text{исх}}$ – исходное количество катиона металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d) рассчитывали по уравнению: $K_d = A\alpha/(100 - A)$, где A – процентное содержание сорбированного катиона металла, α – отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе рассчитаны составы синтезированных сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) согласно результатам химического метода анализа, ДТА и ТГА, представленные в табл. 1. Образцы содержат разное количество функциональных гидрофосфатных групп (HPO_4^{2-}), участвующих в процессах ионного обмена, что обусловлено разным соотношением катионов титана и гидрофосфатных групп на стадии фосфатирования свежеосажденного $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ при получении данных сорбционных материалов. Перед исследованием ионообменных свойств в отношении катионов свинца и кадмия иониты подвергали размолу и ситованию. В табл. 2 представлены физические характеристики полученных соединений.

Из определенных физических характеристик следует, что образец с меньшим содержанием функциональных групп обладает несколько бо́льшими удельной поверхностью и диапазоном распределения по размерам частиц. Возможно, это связано с тем, что в состав сорбента входит гидратированный диоксид титана(IV), обладающий большей дисперсностью по сравнению с гидрофосфатом оксотитана(IV). Это подтверждается физическими параметрами свеже-

Таблица 2. Физические свойства синтезированных сорбентов	
--	--

Состав сорбента	$S_{ m yg},{ m M}^2/{ m r}$	PSD, мкм
TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} · 1.89H ₂ O	18.99	4-15
$TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$	13.89	7–20

Таблица 3. Значение ИОЕ фосфатотитановых сорбентов по катионам ТМ (рН 6)

Катион	Pb ²⁺	Cd^{2+}	
T:O(OH) (HPO) . 180H O	ИОЕ, мг-экв/г	3.491	3.078
$10(011)_{0.24}(1110_{4})_{0.88}$ $1.8911_{2}0$	$ИОЕ_{теор}/ИОЕ_{эксп}$	0.740	0.652
T:OHPO : 4 16H O	ИОЕ, мг-экв/г	4.247	4.212
10111 0 ₄ 4.1011 ₂ 0	ИОЕ _{теор} /ИОЕ _{эксп}	0.997	0.989

осажденного из титансодержащего реагента прекурсора TiO(OH)₂ · nH₂O, отделенного от маточного раствора и просушенного при комнатной температуре ($S_{yg} = 44.58 \text{ m}^2/\Gamma$). Указанные в табл. 2 показатели (S_{yg} и PSD) могут способствовать более эффективному протеканию процесса ионного замещения на сорбентах указанного состава.

Определены ионообменные характеристики синтезированных материалов по отношению к катионам свинца и кадмия. В табл. 3 представлены экспериментально найденные значения ионообменной емкости (ИОЕ_{эксп}) для сорбентов по Pb²⁺ и Cd²⁺, а также отношение ИОЕ_{эксп} и теоретически рассчитанной емкости (ИОЕ_{теор}) для каждого состава образца.

Из табл. 3 видно, что образец с низким содержанием функциональных ионообменных групп обладает существенно различающимися значениями ИОЕ_{эксп} и ИОЕ_{теор} в отличие от образца с мольным соотношением фосфора к титану, равным 1. Возможно, это связано с меньшей доступностью гидрофосфатных групп для катионов ТМ в процессе ионного замещения вследствие присутствия в составе образца титанооксидной составляющей. Достоверность экспериментально найденных значений ИОЕ_{эксп} и рассчитанных теоретически возможных для данных составов сорбентов ИОЕ_{теор} подтверждают результаты химического анализа предварительно отмытых от маточного раствора и высушенных при комнатной температуре отработанных образцов (табл. 4). Также из табл. 4 видно, что в составах сорбентов отсутствуют катионы лития, что подтверждает предположение о слабой конкурентной активности Li⁺ по отношению к Pb²⁺ и Cd²⁺ вследствие существенной разницы ионных радиусов катионов щелочного и тяжелых металлов.

Проведены исследования по извлечению катионов Pb²⁺ и Cd²⁺ фосфатотитановыми матрицами в зависимости от соотношения жидкой и твердой фаз (табл. 5, 6). Установлено, что с уменьшением соотношения Ж : Т происходит увеличение степени извлечения для всех катионов ТМ и значений коэффициентов распределения. Наиболее оптимальное соотношение жидкой и твердой фаз для сорбции ТМ – 100.

Таблица 4.	Составы	отработанных	сорбентов
------------	---------	--------------	-----------

Состав, мас. %						
TiO ₂	P ₂ O ₅	PbO	CdO	H ₂ O		
	TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} · 1.89H ₂ O					
31.56	24.71	28.70	_	15.03		
36.59	28.61	_	16.82	17.98		
	$TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$					
23.97	21.30	33.48	_	21.25		
27.65	24.57	—	21.96	25.82		

Ж:Т	Остаточное содержание, г/л		R, %		K_d , мл/г	
	Pb ²⁺	Cd^{2+}	Pb ²⁺	Cd^{2+}	Pb ²⁺	Cd^{2+}
100	0.0012	0.0520	99.8	84.6	56600	550
300	0.0082	0.143	98.8	57.7	24600	410
500	0.043	0.194	93.7	42.6	7400	370

Таблица 5. Зависимость R и K_d по катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} на сорбенте $TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$ от соотношения жидкой и твердой фаз

Примечание. Исходное содержание (Γ/π): Pb²⁺ – 0.680, Cd²⁺ – 0.338; pH сорбции 2.

Таблица 6. Зависимость *R* и K_d по катионам Pb²⁺ и Cd²⁺ на сорбенте TiO(OH)_{0.24}(HPO₄)_{0.88} · 1.89H₂O от соотношения жидкой и твердой фаз

Ж:Т	Остаточное содержание, г/л		<i>R</i> , %		K_d , мл/г		
	Pb ²⁺	Cd^{2+}	Pb ²⁺	Cd^{2+}	Pb ²⁺	Cd^{2+}	
100	0.0017	0.075	99.8	77.8	39900	350	
300	0.0203	0.165	97.0	51.2	9700	315	
500	0.0667	0.222	90.2	34.3	4600	260	

Примечание. Исходное содержание (r/л): Pb²⁺ – 0.680, Cd²⁺ – 0.338; pH сорбции 2.

Ионообменное извлечение катионов TM ограничено и конкуренционной активностью ионов водорода в отношении TM в этой области pH. Сорбционные матрицы обладают большей селективностью в отношении катионов свинца в сравнении с катионами кадмия, о чем свидетельствуют экспериментально полученные значения коэффициентов распределения (табл. 5 и 6). Связано это с разницей в размерах ионного радиуса. Иониты на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) обладают повышенным сродством к более крупным катионам металла ($r_{Pb} > r_{Cd}$). Изучено ионообменное извлечение катионов TM на титанофосфатных матрицах во времени при оптимальном значении



Рис. 1. Извлечение во времени катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} из растворов сорбентом состава TiOHPO₄ · 4.16H₂O.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

X : T = 100 (при данном содержании катионов металлов) и pH 2.

Как видно из рис. 1 и 2, характер и скорость установления равновесия при сорбции катионов ТМ одинаковы для обоих образцов. За 30 мин репульпирования суспензии в процессе ионного замещения протонов функциональных групп на катионы металлов извлекается свыше 95% Pb²⁺ и несколько меньше Cd²⁺ – около 70%.

Изучено влияние равновесных значений рН сорбции на извлечение из растворов катионов Pb²⁺ и Cd²⁺ фосфатами титана(IV) (табл. 7, 8). Из табл. 7 и 8 видно, что при увеличении равновесных значений рН сорбции происходит существенное



Рис. 2. Извлечение во времени катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} из растворов сорбентом состава $TiO(OH)_{0.24}(HPO_4)_{0.88} \cdot 1.89H_2O.$

КОРНЕЙКОВ и др.

pН	Остаточное содержание, г/л		<i>R</i> , %		K_d , мл/г	
	Pb ²⁺	Cd^{2+}	Pb ²⁺	Cd^{2+}	Pb ²⁺	Cd^{2+}
2	0.0012	0.052	99.8	84.6	56600	550
4	0.00014	0.0012	~100	99.6	485600	28000
6	0.00007	0.0001	~100	~100	971000	337900

Таблица 7. Зависимость *R* и K_d по катионам Pb²⁺ и Cd²⁺ на сорбенте TiOHPO₄ · 4.16H₂O от значений pH сорбции

Примечание. Исходное содержание (г/л): $Pb^{2+} - 0.680$, $Cd^{2+} - 0.338$; X : T = 100.

Таблица 8. Зависимость *R* и K_d по катионам Pb²⁺ и Cd²⁺ на сорбенте TiO(OH)_{0.24}(HPO₄)_{0.88} · 1.89H₂O от значений рН сорбции

pН	Остаточное содержание, г/л		<i>R</i> , %		K_d , мл/г	
	Pb ²⁺	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
2	0.0017	0.075	99.8	77.9	39900	350
4	0.00029	0.0035	~100	99.0	234000	9600
6	0.00014	0.0009	~100	99.7	485600	37500

Примечание. Исходное содержание (r/л): Pb²⁺ – 0.680, Cd²⁺ – 0.338; Ж : T = 100.

повышение выделения катионов свинца и кадмия из раствора. Максимальное извлечение наблюдается при pH 6. Связано это с отсутствием в этой области конкуренции со стороны ионов водорода, а

также с усилением подвижности протона HPO₄²⁻- групп сорбентов.

Таким образом, показана возможность применения высокоэффективных сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) для извлечения из сточных вод катионов TM, в частности свинца и кадмия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность применения сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) для извлечения из сточных вод предприятий горнодобывающей и перерабатывающей промышленности высокотоксичных катионов ТМ, в частности Pb²⁺ и Cd²⁺. Установлено, что фосфатотитановые иониты обладают высокими сорбционными характеристиками в отношении ионов свинца и кадмия. Полученный гранулометрический состав ионитов обеспечивает высокую эффективность ионнообменного процесса при замещении ионов водорода функциональных групп на катионы металла. Экспериментально показано, что с понижением соотношения жидкой и твердой фаз повышаются степень извлечения катионов металлов и значения коэффициентов распределения. Установлено, что увеличение равновесного значения pH способствует повышению сорбционного извлечения катионов Pb²⁺ и Cd²⁺ фосфатами титана(IV). Селективность сорбционной матрицы к катионам металлов определяется размерами их ионных радиусов. Сродство ионита выше к более крупному катиону металла.

Определены оптимальные условия эффективного применения фосфатотитановых сорбентов для извлечения катионов свинца и кадмия: отношение жидкой и твердой фаз — 100 (при данном содержании ТМ), равновесное значение pH сорбции — 6.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mohmood I., Lopes C.B., Lopes I., Ahmad I., Duarte A.C., Pereira E. Nanoscale Materials and Their Use in Water Contaminants Removal – a Review // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. № 3. P. 1239–1260. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1415-x
- 2. Novais R.M., Carvalheiras J., Seabra M.P., Pullar R.C., Labrincha J.A. Highly Efficient Lead Extraction from Aqueous Solutions Using Inorganic Polymer Foams Derived from Biomass fly Ash and Metakaolin // J. Environ. Manage. 2020. № 272. P. 111049. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111049
- Mohammed A.A., Selman H.M., Abukhanafer G. Liquid Surfactant Membrane for Lead Separation from Aqueous Solution: Studies On Emulsion Stability and Extraction Efficiency // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 6. P. 6923–6930. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.021

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

4. *Chandra R., Yadav S.* Phytoremediation of Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb and Zn from Aqueous Solution Using Phragmites Cummunis, Typha Angustifolia and Cyperus Esculentus // Int. J. Phytoremedi. 2011. № 13. P. 580–591.

https://doi.org/10.1080/15226514.2010.495258

- Mohammed A.A., Dia A.-M., Dhia M. Removal of Lead from Simulated Wastewater by Electrocoagulation Method // J. Eng. 2010. V. 16. № 4. 5811–5821. https://www.researchgate.net/publication/323429642
- 6. *Kavak D*. Removal of LEAD from Aqueous Solutions by Precipitation: Statistical Analysis and Modeling // Desalin. Water Treat. 2013. V. 51. № 7–9. P. 1720– 1726.

https://doi.org/10.1080/19443994.2012.714652

- Moyo M., Chikazaza L., Nyamunda B.C., Guyo U. Adsorption Batch Studies on the Removal of Pb(II) Using Maize Tassel Based Activated Carbon // J. Chem. 2013 V. 2013. P. 508934. https://doi.org/10.1155/2013/508934
- Konczyk J., Kozlowski C., Walkowiak W. Lead (II) Removal from Aqueous Solutions by Solvent Extraction with Tetracarboxylresorcin [4] Arene // Physicochem. Problems Miner. Process. 2013. V. 49. № 1. P. 213–222. https://doi.org/10.5277/ppmp130119
- Ласкорин Б.Н. Сорбционные и экстракционные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов // Разделение близких по свойствам редких металлов. М.: Металлургиздат, 1962. С. 11–27.
- Pang F.M., Kumar P., Teng T.T., Omar A.M., Wasewar K.L. Removal of Lead, Zinc and Iron By Coagulation-flocculation // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2011. V. 42.

№ 5. P. 809-815.

https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.01.009

- 11. Jain M., Garg V., Kadirvelu K., Sillanpää M. Adsorption of Heavy Metals from Multimetal Aqueous Solution by Sunflower Plant Biomass-Based Carbons // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016. V. 13. № 2. P. 493–500. https://doi.org/10.1007/s13762-015-0875-1
- 12. Lakherwal D. Adsorption of Heavy Metals: a Review // Int. J. Environ. Res. Dev. 2014. V. 4. № 1. P. 41–48.
- 13. Pang F.M., Teng S.P., Teng T.T., Omar A. Heavy Metals Removal by Hydroxide Precipitation and Coagulation-Flocculation Methods from Aqueous Solutions // Water Qual. Res. J. 2009. V. 44. № 2. P. 174–182. https://doi.org/10.2166/WQRJ.2009.019
- 14. Qian J., Zeng Z., Xue W., Guo Q. Lead Removal from Aqueous Solutions by 732 Cation-Exchange Resin // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. № 1. P. 142–150. https://doi.org/10.1002/cjce.22363
- 15. Корнейков Р.И., Иваненко В.И. Извлечение катионов цезия и стронция из растворов ионитами на основе фосфатов титана(IV) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 528–532. https://doi.org/10.31857/S0002337X20050085
- Корнейков Р.И. Синтез и свойства сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2009. 23 с.
- 17. Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П. Иммобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2 С. 140–146
- Краткий справочник по химии / Под ред. Куриленко О.Д. Киев: Наукова думка, 1965. 835 с.

УДК 536.63

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ АПАТИТОВ $Pb_{10 - x}Eu_x(GeO_4)_{2 + x}(VO_4)_{4 - x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3)

© 2021 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, М. С. Молокеев^{1, 2}, А. С. Александровский^{1, 2}, Ю. Ф. Каргин³, Е. О. Голубева¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия ²Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия *e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 17.07.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Твердофазным синтезом из исходных оксидов (PbO, Eu₂O₃, GeO₂ и V₂O₅) обжигом на воздухе в интервале температур 773–1073 К получены Eu-замещенные германатованадаты свинца Pb_{10 – x}Eu_x(GeO₄)_{2 + x}(VO₄)_{4 – x} (x = 0.1, 0.2, 0.3) со структурой апатита. Методом рентгеновской дифракции определены изменения параметров гексагональной элементарной ячейки (пр. гр. *P*6₃/*m*) и уточнена кристаллическая структура синтезированных фаз (приведены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры, основные длины межатомных связей). Измерены спектры люминесценции полученных образцов Pb_{10 – x}Eu_x(GeO₄)_{2 + x}(VO₄)_{4 – x} (x = 0.1, 0.2, 0.3) и показана незначительная зависимость формы спектров люминесценции от концентрации европия. На основании экспериментальных данных, полученных при измерении теплоемкости поликристаллических образцов в интервале температур 350–1050 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии, рассчитаны основные термодинамические характеристики Eu-замещенных германатованадатов свинца.

Ключевые слова: апатиты, германатованадаты свинца-европия, рентгенография, структура, люминесценция, высокотемпературная теплоемкость

DOI: 10.31857/S0002337X21110038

введение

Сложные оксидные соединения со структурой апатита (пр. гр. $P6_3/m$) в течение длительного времени вызывают интерес исследователей и практиков [1-7], что обусловлено наличием у них разнообразных физико-химических свойств, определяюших возможность их практического применения [1, 8–11]. Особенностью апатитов (общая формула $[A(1)]_4[A(2)]_6(RO_4)_6X_2)$ является способность к замещению без существенного изменения структуры. Замещение позволяет целенаправленно изменять свойства известных соединений со структурой апатита, а также получать новые материалы [12, 13]. Так, например, замещением части свинца в апатите $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ на редкоземельные ионы получены образцы $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (R - P3Э, x = 0-3) [5, 10, 14, 15]. Исследование свинецсодержащих апатитов показало, что в их структуре имеются две структурно-неэквивалентные катионные позиции Pb1(4*f*) и Pb2(6*h*) [2, 11, 16, 17]. Следует отметить, что замещенные германатованадаты свинца $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ со структурой апатита являются наименее исследованными.

Целью настоящей работы являлись синтез и исследование кристаллической структуры, оптических и термодинамических свойств Eu-замещенных апатитов состава $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Апатиты $Pb_{10 - x}Eu_x(GeO_4)_{2 + x}(VO_4)_{4 - x}$ получали из исходных оксидов (PbO, V_2O_5 – "ос. ч."; Eu_2O_3 – "х. ч."; GeO_2 – 99.999%) методом твердофазных реакций. Предварительно прокаленные оксиды в стехиометрических количествах смешивали в агатовой ступке, прессовали в таблетки без связую-

$pBI I U_{10-x} L U_x (OCO_4)_{2+x} (vO_4)_{4-x} (x - 0.1, 0.2, 0.3)$								
x	0.1	0.2	0.3					
Пр. гр.	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>					
<i>a</i> , Å	10.09108(4)	10.09120(4)	10.09127(4)					
<i>c,</i> Å	7.39024(3)	7.38495(4)	7.38038(4)					
<i>V</i> , Å ³	651.726(6)	651.274(6)	650.880(6)					
Ζ	1	1	1					
20, град	5-140	5-140	5-140					
$R_{wp}, \%$	5.24	4.91	4.82					
$R_{p}, \%$	4.15	3.87	3.80					
<i>R_B</i> , %	2.15	2.04	1.96					
$R_{exp}, \%$	2.70	2.73	2.73					
χ^2	1.94	1.80	1.77					
		•	•					

Таблица 1. Интервал съемки, основные рентгенометрические параметры и результаты уточнения структуры Pb_{10} "ЕЦ. (GeO₄)₂₊ "(VO₄)₄ " (x = 0.1, 0.2, 0.3)

Примечание. Факторы недостоверности: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_B – интегральный, R_{exp} – экспериментальный; χ^2 – качество подгонки.

щего и последовательно обжигали на воздухе при 773, 873, 973 К (по 10 ч) и 1073 К (100 ч). Для увеличения полноты протекания твердофазного синтеза, как и в работе [14], через каждые 10 ч обжига проводили перетирание образцов и прессование полученных порошков. Фазовый состав полученных образцов апатитов контролировали с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE, Cu K_{α} -излучение, шаг сканирования 0.016°, время экспозиции на каждом шаге 2 с). Уточнение кристаллической структуры соединений проведено методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [18].

Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофотометра Horiba-Jobin-Yvon T6400 при комнатной температуре. Спектры поглощения сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

Измерение теплоемкости синтезированных поликристаллических образцов апатитов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия)). Методика экспериментов описана ранее [19]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены данные рентгенофазового анализа полученных апатитов. Видно, что все синтезированные образцы являются однофазными (на разностных профилях рентгенограмм отклонения отсутствуют).

Все рефлексы на рентгенограммах полученных образцов проиндицированы в гексагональной ячейке (пр. гр. $P6_3/m$) с параметрами, близкими к $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ [2]. Поэтому структура этого соединения была взята в качестве стартовой модели уточнения. Согласно предполагаемой химической формуле, в обе независимые позиции (Pb1 и Pb2) были помещены ионы Pb/Eu с фиксированными значениями заселенностей позиций (рис. 2).

Для единственной позиции Ge/V было рассчитано соотношение Ge : V (также с учетом химической формулы), значения заселенности этих атомов были зафиксированы в ходе уточнения. Тепловые параметры всех атомов уточнены в изотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие значения *R*-факторов (табл. 1, рис. 1). Координаты атомов и основные длины связей $Pb_{10 - x}Eu_x(GeO_4)_{2 + x}(VO_4)_{4 - x}$ для x = 0.1, 0.2, 0.3 приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

На рис. 3 показано влияние содержания европия в апатитах $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ на параметры *a*, *c* и объем *V* элементарной ячейки, а также плотность. Видно, что с ростом замещения свинца европием *a* незначительно увеличивается, в то время как *c*, *d* и *V* уменьшаются.

Замещение атомов свинца на атом редкоземельного элемента возможно в обеих независимых позициях свинца (Pb1 и Pb2). Согласно [5], при замещении свинца празеодимом атомы последнего располагаются в основном в позиции Pb1, хотя эффективный заряд Pr^{3+} больше чем Pb^{2+} . Отметим, что в структуре гидроксиапатита при большем заряде замещающего иона он преимущественно заселяет меньшую по размерам позицию Ca2 [20].

Уменьшение объема элементарной ячейки и плотности апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ с ростом концентрации европия, очевидно, можно связать с различием ионных радиусов Pb^{2+} (1.35 Å) и Eu^{3+} (1.09 Å) [21] и атомных масс (207.2 и 151.964 а. е. м.).

Заметим, что из-за малого содержания Eu (x = 0.1-0.3) определить при помощи РФА степень замещения свинца в позициях Pb1 или Pb2 атомами Eu не удалось, поэтому были сняты спектры люминесценции анализируемых апатитов.

На рис. 4 представлены спектры люминесценции образцов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ для x = 0.1, 0.2, 0.3 при возбуждении на длине волны 464 нм, соответствующей переходу ${}^7F_0 - {}^5D_2$ иона Eu³⁺.

Спектры содержат вклад различных люминесцентных полос Eu³⁺, и в них преобладает полоса, соответствующая индуцированному кристаллическим полем электродипольному переходу ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ с максимумом при 612 нм, что указывает на нарушение инверсионной симметрии в позиции, занятой ионом Eu³⁺. Однако это нарушение достаточно умеренное, так как отношение максимумов



Рис. 1. Экспериментальный (*1*), расчетный (*2*) и разностный (*3*) профили рентгенограмм $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ после уточнения методом Ритвельда: *x* = 0.1 (a), 0.2 (б), 0.3 (в); штрихи указывают расчетные положения рефлексов.

полос электродипольного и магнитодипольного переходов составляет примерно 3.4.

Сравнительный анализ спектров люминесценции трех образцов с различным содержанием Еи показывает, что распределение интенсивностей отдельных полос и форма полос претерпевают незначительные изменения при увеличении содержания европия. Так, интенсивность полос ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ возрастает по сравнению с полосой ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$, в то время как интенсивности полос ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{0}$ и ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{3}$ остаются постоянными. Этот факт свидетельствует о том, что эффект реабсорбции люминесценции не влияет на спектры. Поэтому незначительные изменения формы спектров люминесценции следует приписать локальному изменению кристаллической структуры фаз, вызванному введением иона европия. Исследование формы полосы ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{0}$ с максимумом при 578 нм не выявило признаков присутствия иона европия Eu^{3+} в двух неэквивалентных позициях. Сравнение ожидаемого локального окружения иона Eu^{3+} в этих позициях показывает, что позиция, соответствующая иону Pb2, с последовательностью Вайкофа 6*h* и локальной симметрией C_{s} , сильно асимметрична, в то время как позиция Pb1 с последовательностью Вайкофа 4*f* и локальной симметрией C_{3} имеет умеренную асимметрию. Таким образом, люми-



Рис. 2. Кристаллическая структура $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$.

несцентные спектры указывают на то, что ионы Eu³⁺ преимущественно занимают позицию Pb1.

На рис. 5 представлены спектры возбуждения ионов Eu³⁺ в исследованных образцах (заметим, что все они совпадают между собой) при длине волны люминесценции 612 нм.

Наиболее эффективно ${}^{5}D_{0}$ возбуждается на переходе ${}^{7}F_{0}-{}^{5}D_{1}$, хотя возбуждение в синей части диапазона генерации GaN-светодиодов (на переходе ${}^{7}D_{0}-{}^{5}D_{2}$) также достаточно эффективно. Напротив, возбуждение в фиолетовом и ближнем УФ-диапазонах малоэффективно. Повышение эффективности возбуждения в районе 300 нм, обычно наблюдаемое для ионов европия в ряде матриц и связанное с возбуждением полосы переноса заряда, в исследованных апатитах очень мало. Как видно на вставке к рис. 5, возбуждение через уровень ${}^{5}L_{6}$, которое также эффективно в ряде матриц, присутствует, однако оно намного слабее, чем возбуждение через *D*-состояния. Возможное объяснение последнего факта – безызлучательные потери в процессах релаксации из высоколежащих состояний в состояние ${}^{5}D_{0}$. Ширина на полувысоте (FWHM – параметр full-width-on-half-maximum) спектральной линии перехода ${}^{7}F_{0}-{}^{5}D_{2}$ в спектре возбуждения PLE составляет порядка 2 нм и не имеет никаких признаков уширения, ожидаемых для неупорядоченного состояния [22]. Напротив, пик возбуждения при 533 нм характеризуется большой шириной, составляющей примерно 7 нм.

Для выяснения причин неэффективности коротковолновой части спектра возбуждения Eu^{3+} дополнительно выполнено измерение спектра поглощения (рис. 6) монокристалла $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ (выращен методом Чохральского по методике, описанной в работе [23]).



Рис. 3. Влияние состава апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}$ -(VO₄)_{4 - x} на параметры *a* (1), *c* (2), объем *V* (3) элементарной ячейки и плотность *d* (4).

Установлено, что кристалл $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$, не содержащий европия (матрица), прозрачен в диапазоне от 3.3 мкм приблизительно до 450 нм. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная графически по методу Тауца [24, 25] для непрямого разрешенного перехода (рис. 6, вставка), составляет примерно 2.49 эВ, а основное поглощение в области 400 нм, скорее всего, обусловлено группами VO. В таком случае потеря эффективности возбуждения иона Eu³⁺ в области 400 нм и ниже объясняется передачей энергии от Eu³⁺ к группам VO с последующей безызлучательной релаксацией в зоне проводимости с ее непрямым переходом в валентную зону.

Влияние температуры на молярную теплоемкость исследованных Eu-замещенных германатованадатов свинца иллюстрирует рис. 7. Обращает на себя внимание близость значений теплоемкости во всем изученном температурном интервале (350—1000 K) для замещенных апатитов с x = 0.1 и 0.2.

ДЕНИСОВА и др.

Атом	x	у	Ζ	B _{iso}	Осс		
x = 0.1							
Pb1	1/3	2/3	0.0049(4)	1.00(4)	0.99		
Eu1	1/3	2/3	0.0049(4)	1.00(4)	0.01		
Pb2	0.25243(13)	0.0022(2)	1/4	1.03(4)	0.99		
Eu2	0.25243(13)	0.0022(2)	1/4	1.03(4)	0.01		
Ge	0.3987(4)	0.3846(4)	1/4	0.30(7)	0.35		
V	0.3987(4)	0.3846(4)	1/4	0.30(7)	0.65		
01	0.3080(14)	0.4786(15)	1/4	2.2(2)	1		
O2	0.5912(13)	0.4987(13)	1/4	2.2(2)	1		
O3	0.3538(9)	0.2583(9)	0.0668(11)	2.2(2)	1		
			x = 0.2				
Pb1	1/3	2/3	0.0053(4)	1.14(4)	0.98		
Eu1	1/3	2/3	0.0053(4)	1.14(4)	0.02		
Pb2	0.25328(12)	0.0030(2)	1/4	1.14(4)	0.98		
Eu2	0.25338(12)	0.0030(2)	1/4	1.14(4)	0.02		
Ge	0.3994(3)	0.3838(4)	1/4	0.30(7)	11/30		
V	0.3994(3)	0.3838(4)	1/4	0.30(7)	19/30		
01	0.2993(13)	0.4707(14)	1/4	2.22(19)	1		
O2	0.5903(13)	0.4971(13)	1/4	2.22(19)	1		
O3	0.3533(9)	0.2599(9)	0.0711(10)	2.22(19)	1		
x = 0.3							
Pb1	1/3	2/3	0.0051(4)	1.17(4)	0.97		
Eu1	1/3	2/3	0.0051(4)	1.17(4)	0.03		
Pb2	0.25377(12)	0.0036(2)	1/4	1.12(4)	0.97		
Eu2	0.25377(12)	0.0036(2)	1/4	1.12(4)	0.03		
Ge	0.3999(3)	0.3844(4)	1/4	0.30(7)	23/60		
V	0.3999(3)	0.3844(4)	1/4	0.30(7)	37/60		
O1	0.3019(13)	0.4753(14)	1/4	2.25(19)	1		
O2	0.5898(12)	0.5001(12)	1/4	2.25(19)	1		
O3	0.3564(9)	0.2610(9)	0.0697(10)	2.25(19)	1		

Таблица 2. Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры (Å²) в структуре апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3)
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

	<i>x</i> =	0.1	
(Pb1/Eu1)–O1	2.542(9)	(Ge/V)-O1	1.615(9)
(Pb1/Eu1)–O2 ^I	2.861(9)	(Ge/V)-O2	1.692(9)
(Pb1/Eu1)–O3 ^I	2.904(8)	(Ge/V)-O3	1.756(8)
(Pb2/Eu2)–O1 ^{II}	2.810(13)		
(Pb2/Eu2)–O2 ^{III}	2.202(11)		
(Pb2/Eu2)-O3	2.630(8)		
(Pb2/Eu2)–O3 ^{IV}	2.553(8)		
	x =	0.2	
(Pb1/Eu1)-O1	2.572(9)	(Ge/V)–O1	1.635(8)
(Pb1/Eu1)–O2 ^I	2.855(9)	(Ge/V)-O2	1.678(9)
(Pb1/Eu1)–O3 ^I	2.919(8)	(Ge/V)-O3	1.716(8)
(Pb2/Eu2)–O1 ^{II}	2.733(12)		
(Pb2/Eu2)–O2 ^{III}	2.209(11)		
(Pb2/Eu2)-O3	2.621(8)		
(Pb2/Eu2)–O3 ^{IV}	2.577(7)		
	x =	0.3	
(Pb1/Eu1)–O1	2.546(8)	(Ge/V)-O1	1.652(8)
(Pb1/Eu1)–O2 ^I	2.878(8)	(Ge/V)-O2	1.673(8)
(Pb1/Eu1)–O3 ^I	2.890(8)	(Ge/V)-O3	1.723(8)
(Pb2/Eu2)–O1 ^{II}	2.768(12)		
(Pb2/Eu2)–O2 ^{III}	2.183(11)		
(Pb2/Eu2)-O3	2.627(8)		
(Pb2/Eu2)–O3 ^{IV}	2.578(7)		

Таблица 3. Основные длины межатомных связей (Å) в структуре апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3)

Примечание. Элементы симметрии: (I) -x + 1, -y + 1, -z; (II) -x + y, -x, -z + 1/2; (III) -y + 1, x - y, -z + 1/2; (IV) -y, -x + y, -z.

Для всех исследованных апатитов $Pb_{10} - {}_{x}Eu_{x}(GeO_{4})_{2 + x}(VO_{4})_{4 - x}$ молярные теплоемкости в зависимости от температуры хорошо описываются уравнением Праусница, Рида, Шервуда [26]

$$x = 0.1$$
:

$$C_{p} = (717.6 \pm 7.7) + (682.7 \pm 37.2) \times 10^{-3}T - (73.03 \pm 5.72) \times 10^{-5}T^{2} + (3.79 \pm 0.28) \times 10^{-7}T^{3},$$
 (1)
$$x = 0.2:$$

$$C_{p} = (684.9 \pm 10.4) + (925.7 \pm 5.02) \times 10^{-3}T - (121.4 \pm 7.68) \times 10^{-5}T^{2} + (6.72 \pm 0.37) \times 10^{-7}T^{3},$$

$$x = 0.3:$$

$$C_{p} = (778.8267 \pm 12.9) + (559.1 \pm 5.99) \times 10^{-3}T - (44.86 \pm 5.9) \times 10^{-5}T^{2} + (2.98 \pm 0.43) \times 10^{-7}T^{3}.$$
(3)

Коэффициенты корреляции для уравнений (1)-(3) равны соответственно 0.9992, 0.9988 и 0.9993. Используя эти выражения и уравнения

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021



Рис. 4. Спектры люминесценции апатитов $Pb_{10-x}Eu_x$ -(GeO₄)_{2 + x}(VO₄)_{4 - x}: x = 0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*).



Рис. 6. Спектр поглощения монокристаллического $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$; на вставке – график Тауца для непрямого разрешенного перехода (α – коэффициент поглощения).

для расчета термодинамических функций [26], рассчитали изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. В качестве примера в табл. 4 при-



Рис. 5. Спектры возбуждения ионов Eu^{3+} в $Pb_{10-x}Eu_x$ -(GeO₄)_{2+x}(VO₄)_{4-x}: x = 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3).



Рис. 7. Влияние температуры на молярную теплоемкость $Pb_{10 - x}Eu_x(GeO_4)_{2 + x}(VO_4)_{4 - x}$: x = 0.3 (*1*), 0.2 (*2*), 0.1 (*3*).

ведены значения C_P , $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(350 \text{ K})$, $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(350 \text{ K})$, $-\Delta G/T^*$, полученные для образца состава Pb_{9.7}Eu_{0.3}(GeO₄)_{2.3}(VO₄)_{3.7}.

<i>Т</i> , К	<i>С_р,</i> Дж/(моль К)	<i>H</i> ⁰(<i>T</i>) − <i>H</i> ⁰(350 K), кДж/моль	<i>S</i> °(<i>T</i>) — <i>S</i> °(350 K), Дж/(моль K)	<i>−∆G/Т</i> *, Дж/(моль К)
350	932.4	_	_	_
400	949.8	47.06	125.6	8.00
450	966.8	94.97	238.5	27.45
500	983.6	143.7	341.2	53.77
550	1000	193.3	435.8	84.25
600	1017	243.8	523.5	117.2
650	1035	295.1	605.6	151.7
700	1053	347.2	683.0	186.9
750	1072	400.3	756.2	222.4
800	1092	454.4	826.0	258.2
850	1113	509.6	892.9	293.4
900	1136	565.8	957.1	328.5
950	1161	623.2	1019	363.2
1000	1188	681.9	1079	397.5

Таблица 4. Термодинамические свойства Pb_{9 7}Eu_{0 3}(GeO₄)_{2 3}(VO₄)_{3 7}

* $\Delta G/T = [H^{o}(T) - H^{o}(350 \text{ K})]/T - [S^{o}(T) - S^{o}(350)].$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием в качестве исходных компонентов оксидов твердофазным синтезом получены Еи-замещенные германатованадаты свинца с различной концентрацией европия $Pb_{10-x}Eu_{x}(GeO_{4})_{2+x}(VO_{4})_{4-x}, x = 0.1, 0.2, 0.3.$ Рентгенографическим методом определены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры, основные длины межатомных связей, уточнена структура синтезированных апатитоподобных фаз с пр. гр. Р6₃/*m*. Установлены зависимости параметров элементарной ячейки и плотности соединений от концентрации европия. Изучены спектры люминесценции полученных образцов $Pb_{10 - x}Eu_x(GeO_4)_{2 + x}(VO_4)_{4 - x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3) и показано, что ионы Eu³⁺ преимущественно занимают позицию Pb1. По данным измерения теплоемкости образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные соединения являются термически стабильными во всем изученном температурном интервале (350-1000 К). Приведены численные значения C_P , $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(350 \text{ K})$, $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(350 \text{ K})$, $-\Delta G/T^*$, полученные для фазы состава $Pb_{9.7}Eu_{0.3}(GeO_4)_{2.3}(VO_4)_{3.7}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет". номер проекта FSRZ-2020-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Yano T., Nabeta Y., Watanabe A. A New Crystal Pb₅(GeO₄)(VO₄)₂ for Acousto-Optice Applications // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. № 12. P. 570-571.
- 2. Иванов С.А. Уточнение кристаллической структуры $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ по профилю порошковых рентгенограмм // Журн. структур. химии. 1990. T. 31. № 4. C. 80–84.
- 3. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al. Nomenclature of the Apatite Supergroup Minerals // J. Mineral. 2010. V. 22. P. 163–179. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022
- 4. Baikie T., Pramana S.S., Ferraris C. et al. Polysomatic
- Apatites // Acta Crystallog., Sect. B. 2010. V. 66. P. 1–16. https://doi.org/10.1107/S0108768109053981
- 5. Яблочкова Н.В. Синтез и уточнение кристаллической структуры Pb₈Pr₂(GeO₄)₄(VO₄)₂ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 871874. https://doi.org/10.7818/S0044457X1307026X
- 6. Ptáček P., Opravil T., Soukal F. et al. Formation of Atrontium-Yttrium Germanium Anionic Lacunar Apatite $(Sr_{2}+{}_{\delta}Y_{6.67}+{}_{(2\delta/3)}[GeO_4]_6O_{2\delta})$ as the Intermediate Phase of Oxygen-Rich Yttrium-Germanium Apatite $(Y_{9,333 + \epsilon}[GeO_4]_{2 + 3/2\epsilon})$ // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 7827–7838.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.097

7. Bulanov E.N., Korshak K.S., Lelet M.I. et al. Bi-Apatite: Synthesis, Crystal Structure and Low-Temperature Heat Capacity // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 124. P. 74-78. https://doi.org/10.1016/j/jct.2018.04.021

- Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
- Chakroun-Ouadhour E., Ternane R., Ben Hassen-Chekimi D. et al. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of a Lead Sodium Vanadate Apatite // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. P. 2451–2456. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.030
- 10. *Журавлев В.Д.*, *Великодный Ю.А*. Ванадатогерманаты свинца-лантана и стронция-лантана со структурой апатита и оксоапатита // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1626–1627.
- Savankova T.M., Akselrud L.G., Ardanova L.I. et al. Synthesis, Crystal Structure Refinement, and Electrical Conductivity of Pb_(8 - x)Na₂Sm_x(VO₄)₆O_(x/2) // J. Chem. 2014. P. 1–7. https://doi.org/10.1155/2014/263548
- Benmoussa H., Mikou M., Bensaoud A. et al. Electrical Properties of Lanthanum Containing Vanadocalcic Oxyapatite // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 369–375.
- Nakayama S., Higuchi Y., Kondo Y. et al. Effects of Cation- or Oxide Ion-defect on Conductivities of Apatite-Type La-Ge-O System Ceramics // Solid State Ionics. 2004. V. 170. P. 219–223. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.023
- 14. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Голубева Е.О. и др. Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов Pb_{10 - x}Pr_x(GeO₄)_{2+x}(VO₄)_{4-x} (x = 0, 1, 2, 3) в области 350-1000 К // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1081-1087. https://doi.org/10.31857/S0002337X20100036
- Denisova L.T., Golubeva E.O., Denisov V.M. et al. High-Temperature Heat Capacity of Pb₉R(GeO₄)₃(VO₄)₃ (R = La, Pr, Nd, Sm) Apatites // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 13. P. 46–50. https://doi.org/10.1134/S0036024420130099
- Иванов С.А., Заводник В.Е. Особенности кристаллической структуры Pb₅GeV₂O₁₂ // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 824–828.
- 17. Саванкова Т.М., Игнатов А.В., Уточкин Д.М. и др. Синтез и исследование твердых растворов

Рb_(8 – *x*)Eu_{*x*}Na₂(VO₄)₆O_(*x*/2) // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хім. хім. техн. 2014. Вип. 2(23). С. 78–82.

- Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. - User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
- Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства Tb₂Sn₂O₇ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. https://doi.org/10.doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.003
- Getman E.I., Yablochkova N.V., Loboda S.N. et al. Isomorphous Substitution of Europium for Strontium in the Structure of Synthetic Hudroxovanadate // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2386–2392. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.003
- Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Inter-atomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. A32. P. 751–767.
- Крутько В.А., Комова М.Г., Попов А.В. Синтез ИК-люминофоров на основе германатобората Gd₁₄Ge₂B₆O₃₄ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 153–159. https://doi.org/10.7868/S00044457X16020112
- Gospodinov M., Sveshtarov P. Growth of Large Pb₅GeO₄(VO₄)₂ // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. № 3. P. K58-K61.
- 24. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627–637. https://doi.org/10.1002/ pssb.19660150224
- 25. Домашевская Э.П., Ивков С.А., Аль Хайлани Хасан Исмаил Дамбос, Рябцев С.В. Особенности структуры и оптических свойств МоО₃, полученного в разных технологических условиях газотранспортного осаждения // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 52–61.
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.

УДК 546

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2021 г. О. П. Лазукина^{1, *}, Е. Н. Волкова¹, К. К. Малышев¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

> *e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru Поступила в редакцию 02.07.2021 г. После доработки 07.07.2021 г. Принята к публикации 08.07.2021 г.

В статье обсуждается уровень чистоты щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и их соединений, производимых в России и за рубежом. Рассмотрен примесный состав массива ЩЗМ, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты, и вклад отдельных групп примесей.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые щелочноземельные металлы, бериллий, магний, кальций, стронций, барий

DOI: 10.31857/S0002337X21110099

введение

Данная работа посвящена современному состоянию получения высокочистых веществ 2-й группы Периодической системы (ПС) элементов Д.И. Менделеева и ее отражению в материалах Выставки-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 г. Состояние вопроса на конец XX века детально представлено в монографии [1]. За последние 20 лет произошло заметное повышение уровня чистоты производимых в мире простых веществ и их соединений, в том числе и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) – на порядок по содержанию примесей металлов [1, 2].

В статье рассмотрен примесный элементный состав массива ШЗМ, представленных в настоящее время на Выставке-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава образцов по неполным данным анализа использован метод максимального правдоподобия для функции логнормального распределения примесей по концентрации без разбиения [1] и с разбиением всей совокупности примесных элементов на классы [3]. Метод позволяет получить уточненную информацию о наиболее вероятном ожидаемом среднем и суммарном содержании примесей каждого класса и всех примесей в массиве образцов. Классификация примесей зависит от природы изучаемого массива образцов и в данной работе соответствует следующему разбиению:

– газообразующие и легкие *p*-элементы (ГО и легкие) – H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S;

– р-элементы – 13 остальных стабильных элементов 13–16-й групп ПС;

переходные металлы (ПМ) – 26 стабильных элементов 4–12-й групп ПС;

– щелочные металлы (ЩМ) – 5 стабильных элементов 1-й группы ПС;

 — ЩЗМ – 5 стабильных элементов 2-й группы ПС;

 редкоземельные металлы (РЗМ) – 16 стабильных элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом в настояшее время уровне чистоты ШЗМ и их соединений в России и мире. Уровень чистоты представлен числом девяток (6N = 99.9999 мас. % основы, 5N5 = 99.9995 мас. % основы и т.д.). Содержание основы для промышленных марок определяется как (100— $Sum_{m,b}$) мас. %, где $Sum_{m,b}$ измеренное суммарное содержание ограниченного набора лимитируемых примесей металлов (metals basis). С целью более корректного сравнения промышленных марок и образцов Выставкиколлекции для последних приводится уровень чистоты по всем примесям металлов: указана величина (100-Sum_{met.theor}), мас. %, где Sum_{met.theor} теоретическая оценка суммарного содержания примесей металлов, являющаяся частью от общего содержания примесей.

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время 9 образцов ЩЗМ, основная часть образцов поступила до 2000 года; в XXI веке поступили образцы кальция и магния. Образцы получены методами вакуумной дистилляции, направленной перекристаллизации и зонной плавки. Сопоставительный анализ образцов проводился в аналитических центрах ИХВВ РАН, ИПТМ РАН, АО "Гиредмет", НИИМВ. Применялись атомно-абсорбционный метод, лазерная масс-спектрометрия, искровая масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой.

Бериллий. На Выставке-коллекции один образец бериллия (ХФТИ НАН Украины). Образец описан в [1]. Суммарное содержание примесей составляет 2 × 10⁻³ ат. %. Основной вклад вносит примесь свинца (7 × 10⁻⁴ ат. % или 1.6 × 10⁻² мас. %), определяя степень чистоты образца на уровне 3N8. Суммарное содержание остальных примесей металлов не превышает 5 × 10⁻³ мас. %.

Магний. На Выставке-коллекции 3 образца магния: один из МИЭТ [1] и два из ХФТИ ННЦ Украины (последнее поступление в 2013 г.). Уровень чистоты более ранних образцов по примесям металлов составляет 4N. В образце ХФТИ 2013 г. из 71 проконтролированной примеси установлено содержание 8, их сумма равна 2×10^{-3} ат. %. Основной вклад вносят примеси хлора и цинка – по 7×10^{-4} ат. %. Оценка суммарного содержания всех примесей составляет 6×10^{-3} ат. %. Оценка суммарного содержания примесей металлов – 3×10^{-3} ат. % (5×10^{-3} мас. %), что соответствует уровню чистоты образца 4N5.

Кальций. На Выставке-коллекции 3 образца кальция, поступившие из Института химии АН Таджикистана [1], ХФТИ ННЦ Украины и ОАО "Чепецкий механический завод" (поступление в 2011 г.). Уровень чистоты более ранних образцов по примесям металлов составляет 4N и 3N5 соответственно. В образце ОАО ЧМЗ содержание 15 примесей, на которые проводился анализ, ниже пределов обнаружения, находится в интервале от 2.5×10^{-1} ат. % (примесь кислорода) до 1×10^{-4} ат. % (или от 1×10^{-1} до 2×10^{-5} мас. %). Содержание примесей 12 металлов <9 × 10^{-2} мас. %, что соответствует уровню чистоты >3N.

Стронций. На Выставке-коллекции один образец стронция (Институт химии АН Таджикистана) [1]. Оценка суммарного содержания примесей, найденная как сумма классов примесей, составляет 9×10^{-2} ат. % (6 × 10^{-2} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси ЩЗМ. Степень чистоты образца составляет 3N4.

Барий. На Выставке-коллекции один образец бария (Институт химии АН Таджикистана) [1]. В образце проконтролирована 21 примесь металлов. Суммарное содержание примесей составляет 2×10^{-3} ат. % (1 × 10⁻³ мас. %). Степень чистоты образца 5N.

Соединения ЩЗМ. На Выставке-коллекции шесть образцов галогенидов ЩЗМ: MgCl₂, SrCl₂, SrI₂, BaF₂, BaI₂, BaBr₂. Образцы поступили из AO "Гиредмет", ИХВВ РАН и ООО "Ланхит" (4 образца в 2011 г.). Их примесный состав детально описан в [4], суммарное содержание примесей в образцах $10^{-3}-2 \times 10^{-2}$ мас. % без учета примесей кислорода и водорода. Уровень чистоты по металлам составляет 3N8–5N.

Характеристики примесного состава массива ЩЗМ. Обследованность массива 9 образцов ЩЗМ на примеси составляет 54% (общая) и 19% для примесей с измеренной концентрацией.

На рис. 1 приведена оценка среднего содержания 40 примесей с измеренной концентрацией для массива образцов ЩЗМ. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале 7×10^{-7} —1 × 10^{-2} ат. %; наиболее высокое значение концентрации установлено для примесей азота, кислорода и углерода. Для 35 примесей установлены средние пределы обнаружения, составляющие 1×10^{-6} — 1×10^{-4} ат. %. Таким образом, в образцах определялись фактически все примеси (кроме водорода и примесей инертных газов).

В табл. 1 приведены оценки (–lg) среднего суммарного содержания *Sum* и содержания различных классов примесей в массиве ЩЗМ. Уточненная оценка среднего (–lg) суммарной концентрации примесей во всем массиве образцов ЩЗМ, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет 1.84 ± 0.17 и значимо ниже, чем оценка во всем массиве образцов, полученная без разбиения примесей на классы (1.03 ± 0.28).

Примеси классов "ГО и легкие" и ПМ вносят основной вклад в суммарное содержание примесей в ЩЗМ, равный 8.5×10^{-3} и 5×10^{-3} ат. % соответственно. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса ЩЗМ (аналогов) составляет 7×10^{-4} ат. %, примесей класса ЩМ 2.5×10^{-4} ат. %, *р*-элементов – 1×10^{-4} ат. %. Класс примесей РЗМ представлен пределами обнаружения; верхняя граница содержания примесей данного класса составляет 2×10^{-4} ат. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса в "типичном" образце ЩЗМ равна 1.5×10^{-2} ат. % (1.4×10^{-2} мас. %). Среднее суммарное содержание



Рис. 1. Среднее содержание примесей в образцах ЩЗМ, для которых есть измеренные значения концентрации; оценки приведены с доверительными интервалами; для 11 примесей указано единственное измеренное значение концентрации.

примесей всех металлов составляет 8×10^{-3} мас. % (60% от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты массива образцов ЩЗМ Выставки-коллекции по металлам 4N2.

Среднее измеренное содержание примесей \overline{X} для различных классов изменяется в пределах от 5 × 10⁻⁴ ат. % для примесей ЩЗМ (аналогов) до $n \times 10^{-5}$ ат. % для примесей щелочных металлов и

p-элементов. Величина \overline{X} для примесей переходных металлов 1 × 10⁻⁴ ат. %.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РОССИИ И МИРЕ

Достигнутый мировой уровень чистоты ЩЗМ и их соединений в настоящее время составляет

Таблица 1. Интегральные характеристики примесного состава массива образцов ЩЗМ. Разложение на классы примесей, (–lg) концентрации, ат. %

Примеси	\overline{X}	S_X	\overline{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-lgSum_X$	$-\lg Sum_Y$	-lg <i>Sum</i>	$\pm \Delta \lg Sum$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	3.93	0.98	4.78	1.35	138	255	1.87	1.99	1.03	0.28
ГО и легкие	3.55	0.99	3.31	1.73	45	14	2.26	2.64	2.07	0.21
ПМ	4.07	0.84	4.95	1.16	56	93	2.67	3.51	2.29	0.31
ЩЗМ	3.26	1.08	4.23	1.54	12	16	2.82	3.12	3.18	0.54
ЩМ	4.15	0.42	4.17	1.48	3	23	3.93	3.28	3.60	
Остальные <i>р</i> -элементы	4.69	0.68	4.87	0.93	22	48	4.05	3.90	3.93	0.24
РЗМ			5.17	1.41	0	61		3.71	>3.71	
Сумма классов примесей									1.84	0.17

Примечание. \overline{X} , S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси); \overline{Y} , S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения); N_X – число примесей с установленной концентрацией; N_Y – число примесей с установленным пределом обнаружения; $-\lg Sum_X$ – (–lg) среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией; $-\lg Sum_Y$ – (–lg) средней суммы пределов обнаружения примесей; $-\lg Sum$, $\pm \Delta \lg Sum$ – оценка (–lg) среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

ЩЗМ	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Зарубежные фирмы	5N 5N*	6N 5N	5N 6N	5N 5N	5N 6N
Россия	2N	3N5 5N	3N 5N	4N5	4N8
Выставка-коллекция	3N8	4N5 <i>3N8</i>	4N	3N4 4N7	5N 5N

Таблица 2. Достигнутый максимальный уровень чистоты ЩЗМ и их соединений в России и мире

* Соединения ЩЗМ (курсив).

5N-6N. Значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой 3N-4N (табл. 2).

Разработки научно-исследовательских институтов СССР и СНГ. В СССР и затем в СНГ в конце XX века разработки ХФТИ НАН Украины позволили получить бериллий, магний и кальций чистотой 5N–6N [5–7]; Институтом химии АН Таджикистана были получены кальций, стронций и барий чистотой 4N4–5N4 [8]. В ИРЕА были разработаны методы получения карбонатов кальция и бария, нитратов кальция, бария и стронция чистотой до 5N, используемых для производства оптического стекла и волоконных световодов [9– 11]. В АО ВНИИХТ разрабатывались технологии получения особо чистых фторидов, в том числе ЩЗМ, с содержанием примесей 10⁻⁴–10⁻⁷ мас. % [12].

В АО "Гиредмет" и затем в ООО "Ланхит" были разработаны способы получения и глубокой очистки методами кристаллизации и дистилляции высокочистых галогенидов металлов [13, 14]; в настоящее время выпускаются высокочистые соединения ЩЗМ чистотой до 5N.

В течение последних 20 лет рядом научно-исследовательских институтов (АО ВНИИХТ, НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА, НПК "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", ИНХ СО РАН и др.) были продолжены работы по развитию методов получения высокочистых и особо чистых ЩЗМ и их соединений [15-18]. Разработаны технологии получения метилсиликатов, формиатов и других соединений ЩЗМ с содержанием отдельных примесей металлов 10⁻⁴-10⁻⁷ мас. %. Организован выпуск партий фторидов бериллия, кальция, стронция, бария чистотой 2N-3N, метилсиликатов кальция, стронция, бария ОСЧ 7-4 для оптического стекловарения, карбоната бария для волоконной оптики ОСЧ 7-5а и др.

Бериллийсодержащую продукцию (фольгу, пластины, проволоку и др.) с пониженным содержанием примесей производят АО "ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара" и ВЭТЦ ВИАМ [19, 20]. ОАО "Всероссийский институт легких сплавов" (ОАО ВИЛС) изготавливает по технологии бесфлюсовой плавки в инертной атмосфере слитки из магниевых сплавов чистотой 2N-2N8 [21].

Современные технологии производства бериллия из отечественного сырья в последнее десятилетие разработаны Томским политехническим университетом [22] и АО ВНИИХТ (головной исполнитель) [23].

Производство щелочноземельной продукции чистотой ≥2N в России и СНГ. Предприятия России и СНГ производят кальций и магний чистотой до 3N-3N5.

Производство бериллия, стронция, бария в форме простого вещества из собственного сырья в России в настоящее время отсутствует [24–26].

ООО "Ланхит" производит соединения ЩЗМ чистотой до 5N. Ряд предприятий выпускает соединения ЩЗМ квалификации "ос. ч." для оптического стекловарения и волоконной оптики. Выпускается востребованная номенклатура соединений ЩЗМ чистотой 2N-3N.

Бериллий поставляется в Россию в основном из Казахстана. Остальная часть бериллия производится путем переработки вторичного бериллийсодержащего сырья на базе ФГУП "Базальт" [24]. Чистота слитков в обоих случаях, по данным производителей, составляет 2N-2N5 [27, 28]. Стратегией развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года планируется создание полного цикла бериллиевого производства на базе Малышевского изумрудно-бериллиевого месторождения в Свердловской области [24].

Магний в России производят в основном два предприятия: ОАО "Соликамский магниевый завод" и АВИСМА – филиал ОАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА" [25]. Основной вид сырья для производства магния – карналлит, добываемый на Соликамском месторождении. Оба предприятия, по данным производителей, выпускают магний чистотой 3N-3N5 [29].

В настоящее время ОАО "Чепецкий механический завод" — один из крупнейших мировых производителей *кальция* и единственный в России и Европе [25]. Завод производит металлический кальций в виде слитков, кусков, стружки, крупки и гранул. Освоено производство кальциевой инжекционной проволоки. На Выставке-коллекции имеется образец кальция производства ОАО ЧМЗ чистотой ≥3N.

Основным предприятием по выпуску *стронция* в СССР и СНГ был Тамохуш-Исфаринский гидрометаллургический завод в Таджикистане; здесь же производилась вся номенклатура стронциевой продукции (SrCO₃, SrSO₄, Sr(NO₃)₂, SrCrO₄ и др.) [26,30]. Уровень чистоты стронция составлял 2N, соединений – до 2N7.

В СССР и СНГ *барий* чистотой 2N6 производили Тамохуш-Исфаринский гидрометаллургический завод [30], "Уральский завод химических реактивов" (Свердловская область, Верхняя Пышма).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР и затем России и СНГ были разработаны методы получения ЩЗМ в форме простого вещества и соединений ЩЗМ чистотой 5N-6N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N [1, 2].

В XXI веке российскими институтами продолжена разработка методов получения широкой гаммы соединений ЩЗМ чистотой ~5N.

В настоящее время в России выпускаются соединения ЩЗМ чистотой 5N, соответствующие современному мировому уровню. Чистота элементарных бериллия, магния и кальция не выше 2N, 3N5 и 3N соответственно; стронций и барий в форме простых веществ не производятся.

Чистота образцов ЩЗМ Выставки-коллекции в форме простых веществ, поступивших в основном в последней четверти XX века, в целом соответствует достигнутому в то время мировому уровню. Структура примесного состава образцов свидетельствует о сопоставимом вкладе газообразующих примесей и примесей металлов в суммарное содержание.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках темы № 0095-2019-0002 "Развитие Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты. Базы данных по высокочистым веществам и материалам для микроэлектроники и фотоники" государственного задания ИХВВ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставкаколлекция веществ особой чистоты М.: Наука, 2003. 236 с.
- 2. Karpov Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High Purity Substances – Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1357–1366. https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205

- Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366.
- Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362.
- 5. Зеленский В.Ф., Тихинский Г.Ф., Ажажа В.М. Получение особочистых редких и редкоземельных металлов и некоторые их свойства // Высокочистые вещества.1994. № 3. С. 66-75.
- Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Крюков В.Б., Тихинский Г.Ф. Получение высокочистого кальция и исследование некоторых его свойств // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: ФРП и РМ. 1994. Вып. 3(63). С. 129.
- Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов В.Е. Получение и свойства особо чистых редких металлов // Тез. докл. XIII Всероссийской конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". Нижний Новгород, 2007. С. 15–18.
- Вахобов А.В., Вигдорович В.Н., Худайбердиев В.Г., Насырова М.К., Дусматова М.З. Получение кальция, стронция и бария высокой чистоты комбинированными методами // Вопросы атомной науки и техники. Сб. "Материалы совещания по вопросам получения и исследования свойств чистых металлов" Харьков: ХФТИ АН УССР. 1977. С. 17–22.
- Факеев А.А., Князева А.Н., Родимцева И.Ю., Козачок А.И., Савельева Л.В. Исследование в области получения карбонатов кальция и бария особой чистоты // Получение веществ для волоконной оптики. ГГУ, 1980. С. 106–108.
- Серебреникова Г.М., Тараненко Н.П., Степин В.Д., Мазепова Н.П. Эффективность очистки нитрата бария от анионных примесей методом кристаллизации из раствора // Получение веществ для волоконной оптики. ГГУ, 1980. С. 111–113.
- Факеев А.А., Князева А.Н., Козачок А.И., Родимцева И.Ю. Использование процессов соосаждения в технологии продуктов для волоконной оптики// Получение веществ для волоконной оптики. ГГУ, 1980. С. 104–105.
- Федоров В.Д. Разработка технологий получения чистых соединений редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сборник трудов. 2001. С. 284– 295.
- Нисельсон Л.А., Третьякова К.В., Гасанов А.А., Чувилина Е.Л. Неорганические галогениды высокой чистоты. Из опыта получения // Тез. докл. XI Всерос. Конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". ижний Новгород, 2000. С. 8–9.
- 14. Чувилина Е.Л., Гасанов А.А. Получение безводных неорганических галогенидов для выращивания монокристаллов // Сб. тр. XIII Российско-китайского симп. "Новые материалы и технологии". Т. 2. М.: Интерконтакт Наука, 2015. С. 762–766.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

- Факеев А.А., Сухановская А.И. Исследование и разработка метода получения формиата кальция особой чистоты // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 1. С. 3–7.
- 16. Стрельникова И.Е., Гринбере Е.Е., Беляков А.В., Ивлева Ю.В., Левин Ю.И., Иванов С.В., Жариков Е.В. Получение высокочистого форстерита методом алкоксотехнологии // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № S1-2. С. 97-100.
- 17. *Коцарь М.Л., Таланов А.А*. Термодинамика процессов получения кальция высокой чистоты // Журн. неорган. химии. 2016 Т. 61. № 3. С. 362–368.
- Матясова В.Е., Коцарь М.Л., Ананьев А.В., Алекберов З.М., Быков А.Д. Ионообменные процессы переработки сульфатных растворов и пульп с получением высокочистых соединений бериллия // Атомная энергия. 2015 Т. 119. № 6. С. 331–335.
- 19. http://bochvar.ru/products/berillievye-folgi-i-rentgenovskie-okna/
- 20. http://vetc.viam.ru/products_vetc
- 21. https://oaovils.ru/production/product/146/147/
- 22. https://news.tpu.ru/news/2017/01/01/26563/
- 23. ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2021 годы". Комплексный проект ПНИЭР: "Разработка инноваци-

онной технологии получения бериллийсодержащих концентратов и гидроксида бериллия из минерального и техногенного сырья", 2015–2017 гг. Головной исполнитель – АО "ВНИИХТ". http://fcpir.ru/participation in program/contracts/14.582.21.0008/

- 24. Стратегия развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года. https://minpromtorg.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_ i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_ period_do_2035_goda
- 25. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24-20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
- 26. Левченко Е.Н., Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Стронций России: нереализованные возможности // Минеральные ресурсы России: экономика и управление. 2007. № 6. С. 13–19.
- 27. www.ulba.kz.
- 28. www.sarbazalt.ru.
- 29. www.смз.рф.
- https://www.tajik-gateway.org/wp/industry/himicheskaya-promyshlennost/aoot-tamohush-isfarinskijgidrometal/

УДК 546.621548.3

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ И КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА $[B_{10}R_{10}]^{2-}$ (R = H, Cl)

© 2021 г. В. К. Скачкова^{1, *}, Е. А. Малинина², Л. В. Гоева², А. В. Грачев¹, В. В. Авдеева², И. В. Козерожец², А. Ю. Шаулов¹, А. А. Берлин¹, Н. Т. Кузнецов²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ver.skachkova@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 06.07.2021 г.

Принята к публикации 07.07.2021 г.

Исследованы супрамолекулярные ассоциаты, полученные при взаимодействии силикатов натрия жидкого стекла с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Результаты электронной микроскопии продуктов взаимодействия в сочетании с данными ТМА позволили предположить, что размер, форма и состав супрамолекулярных ассоциатов в силикатной матрице зависят от природы аниона.

Ключевые слова: жидкое стекло, кластерные анионы бора, композиты, электронная микроскопия **DOI:** 10.31857/S0002337X21110129

введение

Супрамолекулярная химия — относительно новый, интенсивно развивающийся раздел химии, рассматривающий молекулярные ансамбли и ассоциаты, компоненты которых связаны между собой межмолекулярными (невалентными) взаимодействиями. Супрамолекулярная самосборка и самоорганизация заключается в спонтанной ассоциации двух или более компонентов, приводящей к образованию или дискретных супермолекул, или полимолекулярных ансамблей за счет направленных межмолекулярных сил, причем в качестве основных взаимодействий между компонентами могут быть водородные связи, электростатические и донорно-акцепторные взаимодействия [1].

В настоящей статье исследованы супрамолекулярные ассоциаты, сформированные за счет катион-анионных взаимодействий в полифункциональных системах: силикаты жидкого стекла/кластерные анионы бора $[B_{10}R_{10}]^{2-}$, где R – H или Cl, далее LG/An [2, 3]. В данных структурах происходит капсулирование An в силикатной матрице, что приводит и повышению его термоокислительной стабильности за счет ограниченной диффузии кислорода и, как следствие, к повышению деформационной устойчивости систем LG/An вплоть до $t = 600^{\circ}$ C [4, 5]. Композиты на основе LG/An перспективны для разработки обогащенных бором нейтронопоглощающих материалов, эксплуатируемых в экстремальных температурных условиях [6].

Цель настоящей работы – с помощью электронной микроскопии исследовать прямым методом размеры, форму и характер распределения в силикатной матрице супрамолекулярных ассоциатов LG/An.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: 30%-ный раствор натриевого жидкого стекла (LG) (силикатный модуль 2.9, pH 10) [7]; декагидро-*клозо*-декаборат триэтиламмония (Et_3 NH)₂[B₁₀H₁₀], синтезированный из декаборана-14 через стадию образования 1,6-*бис*(триэтиламин)декаборана по методике [8], декахлоро-*клозо*-декаборат триэтиламмония (Et_3 NH)₂[B₁₀Cl₁₀], синтезированный по методике [9, 10] из Li₂[B₁₀Cl₁₀] · *n*H₂O.

Композиты LG/An получали растворением соответствующей триэтиламониевой соли в водном растворе жидкого стекла на воздухе при комнатной температуре по методике, описанной в [2]. Растворы исходных смесей композиций выдерживали при 95–100°С в течение 3–4 ч для удале-



Рис. 1. Предполагаемая супрамолекулярная структура LG/An.

ния воды и образующегося в ходе реакции триэтиламина. Исследованы композиты при соотношении компонентов LG : An = 95 : 5 мас. %, An = = $[B_{10}H_{10}]$ (I) или $[B_{10}Cl_{10}]$ (II).

Термомеханические свойства исследовали на воздухе на приборе TMA-420 фирмы Netzsch (Германия) со сферическим индентером диаметром 3 мм при нагрузке 50 г и скорости нагрева 10°С/мин. Для исследования использовали спрессованные образцы высотой ~1 мм.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на приборе Jem-1001, ускоряющее напряжение 80 кВ. Материал наносили на углеродные пленки путем распыления в ультразвуке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез, структурные особенности и свойства супрамолекулярной системы LG/An были исследованы авторами ранее в работах [2–5, 11]. Синтез осуществляли при взаимодействии силикатов LG, содержащих силанольные группы, с водорастворимыми триэтиламмониевыми солями кластерных анионов бора (Et_3NH)₂An (An = [B₁₀H₁₀]^{2–} или [B₁₀Cl₁₀]^{2–}). Реакция протекает в присутствии NaOH, который входит в состав LG, и сопровождается выделением триэтиламина с заменой катионов [Et_3NH]⁺ на ионы Na⁺ согласно уравнению (1):

$$(Et_3 NH)_2 An + 2NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_2 An + 2Et_3 N\uparrow + 2H_2O.$$
(1)

Как показано в работах [2, 3], образующиеся в ходе реакции свободные анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ участвуют в формировании супрамолекулярных структур за счет специфических многоцентровых контактов $B-H^{\delta-}....H^{\delta+}-O-Si$ и $B-Cl^{\delta-}....H^{\delta+}-O-Si$. О гидрат-гидридном взаимодействии свидетельствует расщепление полосы v(B-H) в ИК-спектрах системы LG/ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (диапазон 2400–2500 см⁻¹) [2]. Структурные особенности композита LG/ $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ рассмотрены в [3]. Следует подчеркнуть, что данные процессы протекают при $t = 20-100^{\circ}$ С. Предполагаемый фрагмент супрамолекулярной структуры LG/An представлен на рис. 1.

Реагенты, участвующие в формировании супрамолекулярных структур, имеют функциональность >2. что является предпосылкой для формирования пространственно-разветвленных структур – полимолекулярных ассоциатов LG/An. О формировании супрамолекулярных ассоциатов LG/An при t ~ 100°C свидетельствуют данные ИК-спектроскопии в области v(Si-O), показывающие высокую степень структурирования в силикатной матрице. В работе [11] установлено, что для LG/An полоса, характеризующая валентные колебания v(Si-O) в области 1300-700 см⁻¹, смещена в высокочастотную область по сравнению с исходным LG и занимает такое же положение, как для силикатов LG после термообработки при t = 200-500°С (условия полной реализации силоксановых групп в реакциях поликонденации) [12], аналогичное положение занимает данная полоса для полисилоксана с молекулярной массой 10⁶, полученного при конденсации мета-силиката [13]. Следует отметить, что термообработка при $t \sim 100^{\circ}$ C не приводит к заметным структурным изменениям исходного LG. Разница в температурных условиях процессов поликонденсация силикатов LG ($t \ge 185^{\circ}$ С) и формирования супрамолекулярных ассоциатов LG/An при $t \sim 100^{\circ}$ С приводит к ингибированию конденсации силикатов в присутствии An [11]. Таким образом, данные о процессе структурирования в силикатной матрице системы LG/[B₁₀H₁₀]²⁻ при $t \sim 100^{\circ}$ С, наряду с идентификацией в тех же условиях гидрат-гидридного взаимодействия (B-H^{δ-}....Н^{δ+}-O-Si) методом ИК-спектроскопии, позволяют предположить "супрамолекулярную самосборку" согласно терминологии Лена [1], которая приводит к формированию ассоциатов LG/An.

Особый интерес для исследования структурных особенностей ассоциатов LG/An представляют системы с малым содержанием An, в которых возможно распределение ассоциатов в силикатной матрице в виде индивидуальных частиц, определяемых методом ПЭМ. Для исследования данных композитов наряду с ПЭМ использовали термо-

Образец	An	(<i>Et</i> ₃ NH) ₂ An, моли (исходная смесь)	LG : An, мас. % (после удаления <i>Et</i> ₃ NH) ₂	<i>dL/L</i> ₀ при 350°С, %
LG/I	$[B_{10}H_{10}]^{2-}$	0.015	98.1 : 1.9	13.5
LG/II	$[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$	0.0075	96.4 : 3.6	7

Таблица 1. Данные ТМА для композитов LG/An

Примечание. Соотношение композитов в исходной смеси LG : $(Et_3NH)_2$ An = 95 : 5 (мас. %); для LG $\Delta L/L_0$ = 23.

механический анализ (ТМА), характеризующий зависимость деформационной устойчивости образца dL/L_0 от температуры. ТМА обладает высокой чувствительностью к процессу пластификации силикатов водой, выделяющейся за счет конденсации при $t > 185^{\circ}$ C силанольных групп силикатов, не участвующих в формировании супрамолекулярных структур. Вода является временным пластификатором системы LG/An, частично растворяя силикаты, что приводит к повышению значений dL/L_0 . Изменение значений dL/L_0 характеризует участие силикатов в формировании супрамолекулярных ассоциатов LG/An: чем меньше величина dL/L_0 по сравнению с контрольным образцом исходного LG, тем бо́льшая часть силанольных групп участвует в процессе образования супрамолекулярных систем LG/An [3, 11, 12]. В табл. 1 приведены результаты ТМА (dL/L_0) для исходного LG и композитов I и II при $t = 350^{\circ}$ С (выше данной температуры значения dL/L₀ изменяются несущественно). Видно, что в композитах с перхлорированным An в формировании супрамолекулярных структур



Рис. 2. ПЭМ-изображение для образца I (LG : $: (Et_3NH_2)_2[B_{10}H_{10}] = 95:5).$

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образует большее число контактов с силикатами по сравнению с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при мольном содержании An в 2 раза меньше.

ПЭМ позволяет прямым методом оценить размеры и форму супрамолекулярных ассоциатов LG/An. На рис. 2 приведены данные ПЭМ для композита I, а на рис. 3 – диаграмма распределения в нем частиц. На рис. 2 зафиксированы изолированные частицы вытянутой формы размером 12.5–47.5 нм.

Форма частиц для супрамолекулярных систем LG/II с перхлорированным An не имеет выраженной вытянутой формы (рис. 4). На ПЭМизображении частицы размером 5–40 нм образуют агломераты, распределенные в силикатной матрице. Их образование, по-видимому, обусловлено реакционноспособными атомами Cl на периферии кластерного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Известно, что соединения, содержащие кластерный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, характеризуются высокой энергией межмолекулярных контактов [3].



Рис. 3. Диаграмма распределения размеров частиц для образца I (LG : $(Et_3NH_2)_2[B_{10}H_{10}] = 95:5$).



Рис. 4. ПЭМ-изображение для образца II (LG : $: (Et_3NH_2)_2[B_{10}Cl_{10}] = 95:5).$



Рис. 5. Строение декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Можно предположить, что вытянутая форма частиц для системы $LG/[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 2) определяется неравномерным распределением электронной плотности по борному каркасу кластерного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Структура клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^2$ представляет собой двухшапочную Архимедову антипризму (рис. 5), построенную из атомов бора, каждый из которых связан с экзо-полиэдрическим атомом водорода. В составе полиэдра присутствуют два типа вершин: апикальные (B1 и B10 с координационным числом 5) и экваториальные (B2–B9, координационное число 6), последние образуют два экваториальных пояса. Повышенная электронная плотность для гидридных атомов при апикальных вершинах борного кластера $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, возможно, является определяющим фактором, влияющим на вытянутую форму супрамолекулярных структур LG/ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (рис. 2). Замена гидридных атомов кластерного аниона на более электроотрицательный Cl делает взаимодействие с LG менее избирательным, что может оказывать влияние на форму частиц супрамолекулярных ассоциатов LG/ $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Согласно данным табл. 1, в продуктах взаимодействия, образующих ассоциаты LG/ $[B_{10}Cl_{10}]$, содержание силикатов выше, что также может быть связано с более высокой активностью атомов Cl.

Сравнение размеров исходных кластерных анионов бора с размерами ассоциатов LG/An, обнаруженных в силикатной матрице методом ПЭМ, указывает на участие в формировании ассоциатов достаточно большого количества An. Так, расстояние между двумя апикальными атомами хлора в анионе $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ составляет $R(Cl_1-Cl_{10}) \sim 7.25$ Å [10], тогда как расстояние между двумя апикальными атомами водорода в $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ составляет $R(H_1-H_{10}) \sim 5.94$ Å [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс проведенных исследований показал, что при взаимодействии силикатов натриевого жидкого стекла (LG) с $(Et_3NH)_2An$ (An = $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$) формируется супрамолекулярная структура LG/An в виде ассоциатов, форма которых и характер распределения в силикатной матрице зависят от природы An.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования России (Тема 45.11, ГЗ № 0082-2019-0008, АААА-А20-120030590042-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С. 271.
- 2. Гоева Л.В., Скачкова В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие натриевого жидкого стекла с декагидро-клозо-декаборатом триэтиламмония (*Et*₃NH)₂B₁₀H₁₀ // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 2. С. 238– 242.
- Malinina E.A., Skachkova V.K., Goeva L.V., Grachev A.V., Lyubimova G.V., Avdeeva V.V., Kozerozhets I.V., Shaulov A. Yu., Berlin A.A., Kuznetsov N.T. Thermomechanical Properties of Compositions Based on Polysilicates Modified with Boron Cluster Anions or SiO₂ Nanoparticles // Bol. Soc. Esp. Cer. Vidrio. 2020. V. 59. № 5. P. 201–208. Doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.10.001.

- Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Особенности термоокисления декагидроклозо-декаборатного аниона В₁₀H²⁻₁₀ в силикатной матрице // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 554–558.
- Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Термические и термоокислительные свой-2-

ства декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в силикатной матрице // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. №7. С. 803–807.

- Гоева Л.В., Малинина Е.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т., Скачкова В.К., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Борсодержащий нейтронозащитный материал // Патент РФ № 2550156. 11.11.2015.
- Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, 1996. С. 216.
- Miller H.C., Miller N.E., Mueterties E.L. Sinthesis of Polyhedral Boranes // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 23. P. 3885.
- Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C., Balthis J.H., Chia Y.T., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. IX. Halogenation of B₁₀H²⁻₁₀ and B₁₂H²⁻₁₂ // Inorg. Chem. 1964. № 3. P. 159.

- Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Ulitin E.O., Kuznetsov N.T. Secondary Interactions in decachlorocloso-decaborates R₂[B₁₀Cl₁₀] (R = Et₃NH⁺, Ph₄P⁺, and [Ag(NH₃)₂]⁺): ³⁵Cl NQR, PW-DFT, and X-ray Studies // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 447. P. 22–31.
- 11. Скачкова В.К., Малинина Е.А., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Поликонденсация силикатов натриевого жидкого стекла в присутствии кластерных анионов бора $[B_nX_n]^{2-}$ (n = 10, 12; X = H, Cl) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 690–695. https://doi.org/10.31857/S0002337X20060147
- Скачкова В.К., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Неорганические полимеры на основе силикатов натриевого жидкого стекла. Особенности поликонденсации силикатов // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 78–82. https://doi.org/10.1134/S0207401X19090115
- Beard W.C. Infrared Studies of Aqueous Silicate Solutions // Adv. Chem. Ser. 1973. V. 121. P. 162.
- Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Reactivity of Boron Cluster Anions [B₁₀H₁₀]²⁻, [B₁₀Cl₁₀]²⁻ and [B₁₂H₁₂]²⁻ in cobalt(II)/cobalt(III) Complexation with 1,10-phenanthroline // Inorganica Chimica Acta. 2015. V. 428. P. 154–162.

УДК [546.244-31+546.47-31+546.776+546.562]:666.247.2

ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИОНАМИ МЕДИ(II) В МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕМ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2021 г. О. А. Замятин^{1,} *, Д. А. Лексаков¹, З. К. Носов¹

¹Национальный исследовательский нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: xef7@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 21.06.2021 г. Принята к публикации 22.06.2021 г.

Для стеклообразной матрицы состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO₃)_{0.10}, легированной ионами меди(2+) в диапазоне концентраций от 0.008 до 0.250 мас. %, исследовано оптическое пропускание в интервале длин волн от 0.45 до 2.80 мкм. На спектрах пропускания образцов присутствует одна интенсивная полоса поглощения с максимумом при ~819 нм. На основании концентрационной зависимости поглощения для серии легированных медью(2+) образцов стекол вычислен удельный коэффициент поглощения ионами Cu²⁺, который при 819 нм составил 4070 ± 83 дБ/(км ppm), и выявлена его спектральная зависимость в исследуемом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: теллуритное стекло, примесное поглощение, ионы Cu²⁺, удельный коэффициент поглощения

DOI: 10.31857/S0002337X21110142

введение

В последние десятилетия теллуритные стекла рассматриваются как привлекательный материал для технологических приложений по изучению спектроскопических свойств ионов редкоземельных элементов в фотонных и нанофотонных устройствах [1]. Обладая высокими значениями показателя преломления, низкой энергией фононов [2] и повышенной химической стойкостью, теллуритные стекла также имеют небольшие коэффициенты поглощения, что является их заметным преимуществом в сравнении со стеклами других систем для изготовления оптоволоконных усилителей [3] и твердотельных лазеров [4]. Детальный обзор свойств данного типа стекол, в особенности механических, оптических, термических и электрических, приведен в работах [1, 5, В данной статье примесное поглощение изучено в матрице теллуритно-цинкатного стекла, содержащей триоксид молибдена. Эта трехкомпонентная система обладает широкой областью стеклообразования [7, 8], приемлемыми температурами синтеза стекол и относительно низкими значениями температур стеклования образцов, что делает ее особо привлекательной для изготовления волоконных световодов и изделий для фотоники [8]. Однако, несмотря на все описанные достоинства, широкому применению данных материалов до сих пор препятствует высокий уровень оптических потерь, обусловленный наличием гидроксильных групп и ионов переходных элементов. Исследования, направленные на повышение оптической прозрачности и однородности стекол, в настоящее время являются актуальным научным направлением и проводятся достаточно интенсивно [9–14].

С другой стороны, присутствие атомов 3*d*-элементов в матрице стекла способствует возникновению дополнительных оптических и магнитных эффектов, делая эти материалы пригодными в качестве компонентов магнитных фотонных кристаллов [15]. К тому же, наличие в стекле ионов переходных элементов приводит к возникновению в спектрах пропускания в видимой и ближней ИК-областях широких полос поглощения, что может быть использовано для создания оптических фильтров. Все это требует тщательного изучения свойств теллуритных стекол, содержащих 3*d*-элементы, и влияния ионов этих элементов на оптические характеристики образцов. Среди переходных элементов больший интерес представляют ионы меди(2+), обладающие весьма высокой поглощающей способностью [12] и интересными оптическими характеристиками.

Целью данной работы было исследование оптического пропускания стекол системы TeO₂-ZnO-MoO₃,



Рис. 1. Спектры пропускания стекол состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$ толщиной 1.5 мм, легированных ионами Cu²⁺ (ppm): 1 - 0, 2 - 80, 3 - 150, 4 - 300, 5 - 600, 6 - 1200, 7 - 2500.

легированных ионами меди(2+), в видимой и ближней ИК-областях спектра и установление спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения Cu²⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теллуритные стекла состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO₃)_{0.10} получали путем охлаждения расплава, используя в качестве исходных макрокомпонентов ортотеллуровую кислоту H₆TeO₆, гептамолибдат аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O и нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O_3$, смешанные в заданном мольном соотношении. Легирование ионами Cu²⁺ осуществлялось введением в шихту рассчитанного объема раствора нитрата меди(II) с концентрацией 34.62 ммоль/л. Полученная смесь нагревалась до полного растворения всех веществ, упаривалась с образованием твердого остатка, далее прокаливалась на воздухе при 500°С для удаления летучих продуктов, а затем перетиралась в фарфоровой ступке до однородного состояния. Образовавшийся порошок плавили в муфельной печи в фарфоровом тигле при температуре 800°С в течение 15 мин. Стеклообразующий расплав разливался на воздухе в подогретую стальную форму. Сформировавшееся стекло отжигалось при температуре 310°C в течение 1 ч с последующим охлаждением в режиме "выключенной печи". Из полученных стеклянных цилиндров диаметром 9 и длиной 70 мм изготавливались диски толщиной от 0.7 до 2.5 мм с плоскопараллельными полированными гранями.



Рис. 2. Зависимость абсорбционности от толщины стекла на длине волны 819 нм в образце, содержащем 300 ppm ионов Cu²⁺.

Спектры пропускания стекол были зарегистрированы на спектрофотометре Shumadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.45–2.80 мкм с шагом сканирования 0.5 нм. Толщина образцов стекла измерялась при помощи электронного микрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры пропускания полученных стекол толщиной ≈ 1.5 мм с различным содержанием ионов меди(2+) изображены на рис. 1. В интервале длин волн от 450 до 2800 нм присутствует одна интенсивная полоса поглощения с максимумом при 819 нм. Ее интенсивность возрастает пропорционально увеличению концентрации ионов Cu²⁺ в стекле.

Абсорбционность (*A*) во всем диапазоне прозрачности была рассчитана по экспериментальным значениям пропускания (*T*) на основании закона Бугера–Ламберта–Берра:

$$A = -\ln\left(\frac{T}{100\%}\right)$$

Ее зависимость на длине волны 819 нм от толщины образца, содержащего 0.3 мас. % меди, представлена на рис. 2. Тангенс угла наклона прямой, описывающей экспериментальные точки, выражает коэффициент объемного поглощения образца стекла, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой вклад в общее снижение пропускающей способности материала вследствие отражения и рассеяния. Аналогичные расчеты были выполнены для всех образцов, и показано, что дан-



Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения ионов Cu^{2+} от их концентрации в стекле состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$ на длине волны 819 нм.

ная линейная зависимость подтверждает равномерность распределения ионов меди по всему слитку.

Удельный коэффициент поглощения меди(II) при каждой длине волны был рассчитан как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах поглощение—концентрация и изображен на рис. 3 при 819 нм.

Общий вид спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения для ионов меди(II) в стеклах состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$ представлен на рис. 4.

Атомы меди могут проявлять несколько степеней окисления, находясь в стеклообразной матрице. Применение в качестве прекурсоров ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и меди зарекомендовало себя как достаточно эффективный способ формирования шихты, способный подавить восстановление меди(II) до низших состояний окисления. На начальном этапе синтеза восстановлению иона Cu²⁺ способствовали выделяющиеся диоксид азота и кислород за счет разложения гексагидрата нитрата цинка [16, 17], а также гексагидрата нитрата меди(II) [18, 19], находящихся в исходной смеси. На заключительном этапе окисляющее действие оказывала ортотеллуровая кислота, разлагающаяся с выделением кислорода [20-23]. Конечным продуктом разложения указанных исходных веществ в индивидуальном состоянии являются со-



Рис. 4. Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов меди(II) в стекле состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$ от длины волны.

ответствующие бинарные оксиды. Кроме того, данные вещества взаимодействуют между собой с образованием устойчивых соединений, в том числе теллуритов и теллуратов цинка [24] и меди [24–27], способных сохранить атомы меди в двухвалентном состоянии. Такие сложные оксиды, по-видимому, и являются основными компонентами стеклообразующего расплава и способны проявляться при кристаллизации стекол [28]. В данной работе не обнаружено восстановление Cu²⁺ до других состояний окисления.

В видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра для всех легированных ионами меди образцов наблюдалась одна широкая полоса поглощения с максимумом при 819 нм, обусловленная суперпозицией трех электронных переходов: ${}^{2}B_{1g} \rightarrow {}^{2}B_{2g}$ [29–32], ${}^{2}B_{1g} \rightarrow {}^{2}E_{g}$ [33, 34] и ${}^{2}B_{1g} \rightarrow {}^{2}A_{1g}$ [35, 36] иона Cu²⁺, имеющего электронную конфигурацию d^{9} и находящегося в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением.

По мере увеличения концентрации Cu^{2+} в стекле происходит пропорциональное увеличение интенсивности полосы с сохранением ее формы, что говорит об одинаковом вхождении этих ионов в сетку стекла при всех изученных концентрациях. Близкое значение максимума полосы поглощения было зарегистрировано в спектрах теллуритноцинкатных [37] и теллуритно-молибдатных стекол [12, 37]. Положение максимумов поглощения иона Cu^{2+} указывает на то, что присутствие атомов тяжелых элементов, таких как молибден, вольфрам, цинк, в оксидных стеклах смещает максимум полосы поглощения в сторону больших длин

ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИОНАМИ МЕДИ(II)

Состав стекла	Положение максимума интенсивной полосы поглощения, нм	Источник
SiO ₂	≈500	[38]
(Na ₂ O) _{0.22} (CaO) _{0.03} (SiO ₂) _{0.75}	800	[39]
$\frac{(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{SiO}_2)_{0.44}}{(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}}$	780	[40]
TeO ₂ -GeO ₂ -WO ₃	806-839	[36]
TeO ₂ -Ag ₂ O-WO ₃	794-808	[30]
50% альбит-50% диопсид	800	[41]
ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF - PbF_2	1000	[42]
(MoO ₃) _{0.20} (TeO ₂) _{0.80}	830	[12]
$(ZnO)_{0.30}(TeO_2)_{0.70}$	820	[43]
$(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$	819	Данная работа

Таблица 1. Сравнение положения максимумов полос поглощения иона Cu²⁺ в стеклах различных систем

Таблица 2. Сравнение значений удельного коэффициента поглощения Cu²⁺ в окрестности максимума полосы поглощения при ~819 нм в стеклах различных систем

Состав стекла	Удельный коэффициент поглощения, дБ/(км ppm) при ~819 нм	Источник
SiO ₂	0.01	[38]
(Na ₂ O) _{0.22} (CaO) _{0.03} (SiO ₂) _{0.75}	≈640	[39]
$\frac{(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{SiO}_2)_{0.44}}{(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}}$	≈200	[40]
TeO ₂ –GeO ₂ –WO ₃	_	[36]
TeO ₂ -Ag ₂ O-WO ₃	_	[30]
50% альбит-50% диопсид	≈300	[41]
ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃ -NaF-PbF ₂	≈250	[42]
(MoO ₃) _{0.20} (TeO ₂) _{0.80}	4830	[12]
$(ZnO)_{0.30}(TeO_2)_{0.70}$	4460 ± 40	[43]
(TeO ₂) _{0.72} (ZnO) _{0.18} (MoO ₃) _{0.10}	4070 ± 83	Данная работа

волн по сравнению с кварцевыми или силикатными (табл. 1).

Относительно резкое увеличение интенсивности поглощения на коротковолновом крае области пропускания стекол, зависящее от концентрации примесных ионов Cu^{2+} , связано, по-видимому, с полосой переноса заряда с иона меди на ион кислорода $Cu^{2+} \rightarrow O^{2-}$ [36], лежащей вне области прозрачности данного материала.

Знание коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения при 819 нм позволяет из спектров, приведенных на рис. 1, рассчитать спектральную зависимость этого коэффициента во всем исследованном диапазоне длин волн (рис. 4). Обращает на себя внимание достаточно широкий разброс значений удельного коэффициента поглощения для стекол различного состава на одной и той же длине волны (табл. 2). В то же время для составов, макрокомпоненты которых содержат атомы тяжелых элементов, значения удельных коэффициентов поглощения наиболее близки.

Полученная спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения позволяет оценить минимальную концентрацию ионов меди(II) для заданного уровня оптических потерь на них. В диапазоне длин волн от 0.45 до 2.80 мкм для достижения оптических потерь в 100 дБ/км, обусловленных ионами меди(II), ее содержание в стекле не должно превышать ~25 ppbwt. На основании этого ионы Cu^{2+} следует отнести к числу сильно поглощающих примесей и их поступление в стекло необходимо тщательно контролировать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многокомпонентные теллуритные стекла состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$, легированные ионами меди(II), получены при использовании в качестве исходных прекурсоров ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и меди(II). Оптическое пропускание образцов исследовано в видимой и ближней ИК-областях спектра: установлено наличие одной широкой полосы поглощения с максимумом при ~819 нм, обусловленной электронными переходами в ионе Cu²⁺.

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения в исследованном интервале длин волн была рассчитана на основании серии стекол с различным содержанием меди(II). Найдено, что в максимуме полосы поглощения на длине волны ~819 нм он равен $4070 \pm 83 \, {\rm дБ}/({\rm км} \, {\rm ppm}).$

Оценено минимальное содержание ионов меди(II) в стеклах исследованной системы и установлено, что для достижения избыточных оптических потерь в 100 дБ/км на данных ионах Cu^{2+} их содержание в матрице стекла не должно превышать 25 ppbwt.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-2020-0039 в рамках базовой части государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rivera V.A.G., Manzani D. Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications. Cham: Springer, 2017. P. 344.
- Khatir S., Bolka J., Capoen B., Turrell S., Bouazaoui M. Raman Spectroscopic Characterization of Er³⁺-Doped Tellurite-Based Glasses // J. Mol. Struct. 2001. V. 563–564. № 5. P. 283–287. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00440-9
- Strutynski C., Desevedavy F, Lemière A., Jules J.-C., Gadret G., Cardinal T., Smektala F, Danto S. Tellurite-Based Core-Clad Dual-Electrodes Composite Fibers // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. № 5. P. 1503–1508. https://doi.org/10.1364/OME.7.001503

 Himamaheswara Rao V., Syam Prasad, Mohan Babu M., Venkateswara Rao P., Satyanarayana P., Santos L.F.T., Veeraiah N. Spectroscopic Studies of Dy³⁺ ion Doped Tellurite Glasses for Solid State Lasers and White LEDs // Spectrochim. Acta, Part A. 2018. V. 188. P. 516–524. https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.013

5. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond. Cham: Springer, 2018.

- 6. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data. Boca Raton: CRC Press, 2011. P. 532.
- Zhang W., Halasyamani P.S. Top-Seeded Solution Crystal Growth of Noncentrosymmetric and Polar Zn₂TeMoO₇ (ZTM) // J. Solid. State. Chem. 2015. V. 236. P. 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.08.044
- Liu J.L., Wang W.C., Xiao Y.B., Huang S.J., Mao L.Y., Zhang Q.Y. Nd³⁺-Doped TeO₂-MoO₃-ZnO Tellurite Glass for a Diode-pump 1.06 μm Laser // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 506. P. 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.030
- Снопатин Г.Е., Плотниченко В.Г., Волков С.А., Дорофеев В.В., Дианов Е.М., Чурбанов М.Ф. Коэффициент экстинкции Ni²⁺ в стекле (TeO₂)_{0.78}(WO₃)_{0.2} // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 8. С. 1016–1019.
- Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Сибиркин А.А., Горева И.Г. Удельный коэффициент поглощения никеля в стекле (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 328–332. https://doi.org/10.7868/S0002337X15030185
- Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Харахордин А.В., Сибиркин А.А., Федотова И.Г. Удельный коэффициент поглощения кобальта(II) в стекле (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 693–696. https://doi.org/10.7868/S0002337X15060196
- Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Сибиркин А.А., Федотова И.Г., Гаврин С.А. Удельный коэффициент поглощения меди в стекле (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} // Неорган. материалы. 2015. T. 51. № 12. С. 1380–1384. https://doi.org/10.7868/S0002337X15110160
- Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Lobanov A.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M. High-Purity TeO₂-WO₃-(La₂O₃,Bi₂O₃) Glasses for Fiber-optics // Opt. Mater. 2011. V. 33. № 12. P.1911-1915. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.032
- Moiseev A.N., Dorofeev V.V., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Churbanov M.F., Kotereva T.V., Pimenov V.G., Snopatin G.E., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Kosolapov A.F., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Production and Properties of High Purity TeO₂-ZnO-Na₂O-Bi₂O₃ and TeO₂-WO₃-La₂O₃-MoO₃ Glasses // Opt. Mater.

2011. V. 33. № 12. P.1858–1861. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.02.042

 Lyubchanskii I.L., Dadoenkova N.N., Lyubchanskii M.I., Shapovalov E.A., Rasing T. Magnetic Photonic Crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. № 18. P. R277– R287.

https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/18/R01

- Kozak A.J., Wieczorek-Ciurowa K., Kozak A. The Thermal Transformations in Zn(NO₃)₂ · H₂O (1 : 6) System // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. V. 74. № 2. P.497–502. https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000005186.15474.be
- Małecki A., Gajerski R., łabuś S., Prochowska-Klisch B., Wojciechowski K.T. Mechanism of Thermal Decomposition of d-metals Nitrates Hydrates // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 60. № 1. P. 17–23. https://doi.org/10.1023/A:1010155931266
- Živković Ž.D., Živković D.T., Grujičić D.B. Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of M(NO₃)₂ · nH₂O (M = Cu, Co, Ni) // J. Therm. Anal. Calorim. 1998. V. 53. № 2. P. 617–623. https://doi.org/10.1023/A:1010170231923
- Nikolic R., Zec S., Maksimovic V., Mentus S. Physicochemical Characterization of Thermal Decomposition Course in Zinc Nitrate-copper Nitrate Hexahydrates // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 86. № 2. P. 423–428. https://doi.org/10.1007/s10973-005-7237-z
- Ahmed M.A.K., Fjellvåg H., Kjekshus A. Synthesis, Structure and Thermal Stability of Tellurium Oxides and Oxide Sulfate Formed from Reactions in Refluxing Sulfuric Acid // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. № 24. P. 4542–4549. https://doi.org/10.1039/B005688J
- Rosick J., Loub J., Pavel J. Ber die Thermische Zersetzung der Orthotellurs ure und die Verbindung Te₂O₅ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1965. V. 334. № 5–6. P. 312–320. https://doi.org/10.1002/zaac.19653340512
- Bart J.C.J., Bossi A., Perissinoto P., Castellan A., Giordano N. Some Observations on the Thermochemistry of Telluric Acid // J. Therm. Anal. 1975. V. 8. № 2. P. 313–327. https://doi.org/10.1007/BF01904009
- 23. *Bayer G*. On the Polymorphism of Orthotelluric Acid, H₆TeO₆ // J. Less.-Common. Met. 1968. V. 16. № 3. P. 215–222. https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90017-9
- 24. Feger C.R., Schimek G.L., Kolis J.W. Hydrothermal Synthesis and Characterization of M₂Te₃O₈ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn): A Series of Compounds with the Spiroffite Structure // J. Solid State Chem. 1999. V. 143. № 2. P. 246–253. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8101
- Pertlik F. Dimorphism of Hydrothermal Synthesized Copper Tellurite, CuTeO₃: The Structure of a Monoclinic Representative // J. Solid State Chem. 1987. V. 71. № 2. P. 291–295. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90236-2
- 26. *Stavrakeva D., Ivanova Y., Pyrov Y.* New Data on the Composition of the Crystalline Phases in the Cu–Te–

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

O System // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. № 4. P. 2175– 2180. https://doi.org/10.1007/BF01045785

- Zhu X., Wang Z., Su X., Vilarinho P.M. New Cu₃TeO₆ Ceramics: Phase Formation and Dielectric Properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 14. P. 11326–11332. https://doi.org/10.1021/am501742z
- Yoshida T., Hirashima H., Kato M. Electrical Conductivity of Glass and Crystallized Glass of System CuO-V₂O₅-TeO₂ // J. Ceramic Association. 1985. V. 93. № 1077. P. 244–251. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.93.1077_244
- 29. Gayathri Pavani P., Vijaya Kumar R., Chandra Mouli V. Characterization of ZnO Based Boro Tellurite Glass System // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.Part B. 2016. V. 57. № 2. P. 104–110. https://doi.org/10.13036/17533562.57.2.013
- 30. Upender G., Devi C.S., Kamalaker V., Mouli V.C. The Structural and Spectroscopic Investigations of Ternary Tellurite Glasses, Doped with Copper // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 19. P. 5887–5892. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.001
- 31. Sreedhar B., Rao J.L., Lakshman S.V.J. Electron Spin Resonance and Optical Absorption Apectra of Cu²⁺ Ions in Alkali Zinc Borosulphate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 124. № 2–3. P. 216–220. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90265-N
- Narendra G.L., Sreedhar B., Rao J.L., Lakshman S.V.J. Electron Spin Resonance and Optical Absorption Spectra of Cu²⁺ Ions in Na₂SO₄-ZnSO₄ Glasses // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. № 19. P. 5342–5346. https://doi.org/10.1007/BF01143231
- Ramadevudu G., Shareefuddin M., Sunitha Bai N., Lakshmipathi Rao M., Narasimha Chary M. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies of Cu²⁺ Spin Probe in MgO–Na₂O–B₂O₃ Ternary Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 278. № 1–3. P. 205–212. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00255-6
- 34. Rayan D.A., Elbashar Y.H., Rashad M.M., El-Korashy A. Optical Spectroscopic Analysis of Cupric Oxide Doped Barium Phosphate Glass for Bandpass Absorption Filter // J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 382. P. 52–56. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.002
- 35. Stefan R., Culea E., Pascuta P. The Effect of Copper Ions Addition on Structural and Optical Properties of Zinc Borate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. № 4. P. 839–846. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.079
- 36. Upender G., Prasad M., Mouli V.C. Vibrational, EPR and Optical Spectroscopy of the Cu²⁺ Doped Glasses with (90 - x)TeO₂-10GeO₂-xWO₃ (7.5 ≤ x ≤ 30) composition // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. № 3. P. 903-909. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.001

https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.001

37. *Kamalaker V., Upender G., Prasad M., Mouli V.C.* Infrared, ESR and Optical Absorption Studies of Cu²⁺ Ions

Doped in TeO_2 -ZnO-NaF Glass System // Ind. J. Pure Appl.Phys. 2010. V. 48. \mathbb{N} 10. P. 709-715.

- Schultz P.C. Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 7. P. 309–313. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x
- 39. Newns G.R., Pantelis P., Wilson J.L., Uffen R.W.J., Worthington R. Absorption Losses in Glasses and Glass Fibre Waveguides // Opto-electronics 1973. V. 5. № 4. P. 289–296. https://doi.org/10.1007/BF02057128
- Spierings G.A.C.M. Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. № 10. P. 2519–2521. https://doi.org/10.1007/BF00737045

- 41. *Keppler H*. Crystal Field Spectra and Geochemistry of Transition Metal Ions in Silicate Melts and Glasses // Am. Mineral. 1992. V. 77. № 1–2. P. 62–75.
- France P.W., Carter S.W., Williams J.R. Effects of Atmosphere Control on the Oxidation States of 3d Transition Metals in ZrF₄ Based Glasses // Mater. Sci. Forum. 1985. V. 5–6. P. 353–359. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.5-6.353
- Zamyatin O.A., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F., Zamyatina E.V., Karzanov V.V. Optical Properties of Zinc Tellurite Glasses Doped with Cu²⁺ Ions // J. Non-Cryst. Solids 2018. V. 480. P. 81–89. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.025

УДК 544.6

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Gd₂Zr₂O₇, ДОПИРОВАННОГО БЕРИЛЛИЕМ

© 2021 г. А. В. Шляхтина^{1,} *, Н. В. Горшков¹, И. В. Колбанев¹, К. И. Шефер^{2, 3}, А. В. Касьянова^{4, 5}, Д. А. Медведев^{4, 5}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,

ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук,

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

³Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

⁴Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,

ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620219 Россия

⁵Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина,

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

**e-mail: annashl@inbox.ru* Поступила в редакцию 27.05.2021 г. После доработки 21.07.2021 г. Принята к публикации 23.07.2021 г.

Впервые с использованием метода механической активации исходных оксидов и последующего отжига сырых прессовок при 1500°С синтезирована плотная керамика на основе $Gd_2Zr_2O_7$ с гетеровалентным замещением циркония бериллием состава $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$. Установлено, что использование метода механической активации позволило получить плотную керамику уже после 5-минутного отжига (гидростатическая плотность 88%) и газоплотную керамику после 4 ч отжига (гидростатическая плотность 97.3%). $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ имеет чисто кислород-ионную проводимость 4.0 × 10⁻³ См/см при 800°С, а основным преимуществом введения бериллия в циркониевую подрешетку $Gd_2Zr_2O_7$ явилось получение материала, в котором какая-либо значимая электронная или дырочная проводимость отсутствовала в широком интервале парциальных давлений кислорода и температур.

Ключевые слова: пирохлор, импеданс, кислородная проводимость, протонная проводимость **DOI:** 10.31857/S0002337X21110117

введение

Известно, что для практических применений величина кислород-ионной проводимости электролитов твердотельных топливных элементов должна быть не ниже 8.4×10^{-3} См/см при 700°С [1]. Высокие значения кислород-ионной проводимости вплоть до 7.4×10^{-2} См/см при 700°С показывают твердые электролиты: 8YSZ (ZrO₂, стабилизированный 8 мол. % Y₂O₃) [2, 3]; оксид церия, допированный гадолинием GDC (Се_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}) [4, 5] и ZrO₂, допированный скандием ScSZ [6, 7].

Среди серии цирконатов РЗЭ наиболее перспективным для получения высоких значений кислород-ионной и протонной проводимости является цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$. Собственная кислород-ионная проводимость цирконата гадолиния максимальна среди $Ln_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора [8–11]. В связи с этим предпринимались многочисленные попытки увеличить кислород-ионную проводимость цирконата гадолиния путем легирования [12–17], и, без сомнения, интересно было бы получить протонный проводник на его основе. Однако до сих пор не удавалось получить твердые растворы с протонной проводимостью на основе $Gd_2Zr_2O_7$ в связи с его низкой гидрофильностью, в отличие, например, от цирконатов самария, неодима и лантана.

На наш взгляд, интересна работа [14], где исследована проводимость $Gd_2Zr_{2-x}Nb_xO_7$ ($0 \le x \le \le 0.4$). Максимальная проводимость обнаружена у $Gd_2Zr_{2-x}Nb_xO_{7.1}$ (x = 0.1). Авторы полагают, что эта керамика обладает протонным вкладом, поскольку ее проводимость в водородной атмосфере была несколько выше, чем на воздухе. Твердые растворы на основе $Gd_2Zr_2O_7$, легированные кальцием, демонстрируют объемную кислород-ионную проводимость во всем температурном интервале измерений. Это отличает их от твердых растворов на основе пирохлора $Sm_2Zr_2O_7$, у которых была установлена протонная составляющая объемной и зернограничной проводимости при температурах ниже 600°С [17, 18]. Следует отметить, однако, что небольшой вклад протонной проводимости наблюдали недавно авторы [19] во влажном воздухе при допировании магнием гадолиниевой подрешетки Gd₂Zr₂O₇.

Среди элементов II группы бериллий имеет наименьший ионный радиус $R_{\rm ky=6}$ Be²⁺ = 0.45 Å, тогда как ионный радиус циркония $R_{\rm ky=6}$ Zr⁴⁺ = = 0.72 Å. Циркониевая позиция, таким образом, является наиболее предпочтительной для легирования малыми катионами. Гетеровалентное замещение в сложных оксидах нередко приводит к увеличению ионной проводимости [20–27].

Известно, что ВеО имеет высокую температуру плавления – 2470°С. Летучесть ВеО незначительна, а именно: давление пара оксида бериллия при 2000°C составляет 0.003 атм [28]. Таким образом, в отсутствие паров воды это наименее летучий из всех тугоплавких оксидов II А подруппы (CaO, SrO, BaO). Оксид бериллия легко взаимодействует с MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂. Прокаленный ВеО химически инертен. Очевидно, что это связано с его структурой: ВеО кристаллизуется в структурном типе вюрцита, тогда как остальные оксиды II А подруппы имеют структуру типа NaCl [28]. При хранении на воздухе ВеО не поглощает воду и CO_2 , в отличие от остальных оксидов II А подруппы. Закономерно, что теплота гидратации оксидов M²⁺O в ряду BeO, MgO, CaO, SrO, BaO растет, и для BaO ее величина в пять раз выше, чем для BeO [28]. Гидроксид бериллия является слабым и скорее даже амфотерным основанием, склонным к полимеризации с образованием гидроксильных "оловых" мостиков, в результате чего мономер $n[Be(OH)_2]$ превращается в полимер $[Be(OH)_2]_n$ [28]. Образование мостиков Be^{2+} -ОН⁻-Ве²⁺ во влажном воздухе допированного бериллием цирконата гадолиния может способствовать появлению протонного вклада у твердого раствора $Gd_2Zr_{19}Be_{0,1}O_{6,9}$, исследуемого во влажной среде. Вследствие низкой летучести ВеО можно ожидать, что вводимый на стадии механоактивации оксид бериллия полностью войдет в состав сложного оксида Gd₂Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9} после высокотемпературного синтеза.

В настоящей работе впервые предпринята попытка легирования циркониевой позиции пирохлора Gd₂Zr₂O₇ бериллием с целью получения кислород- и протонпроводящего материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керамики проводили с использованием механически активированной смеси оксидов Gd_2O_3 (99.9%, GdO-I, TУ 48-4-200-72, Россия), ZrO₂ (Aldrich Cem. Com. Inc. 99% ZrO₂), BeO (для люминофоров, TУ 6090131575), взятых в соответствующей пропорции. Отжиг предварительно спрессованных в таблетки порошков (давление 680 MПа) проводили при 1600°С в течение 4 ч для $Gd_2Zr_2O_7$, при 1500°С в течение 5 мин и 4 ч для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$. Для отжига на воздухе использовали высокотемпературную муфельную печь F46100 (Barnstead International). Тип нагревателей Super Kanthal 33 (MoSi₂).

Более низкая температура для синтеза легированного бериллием образца была выбрана в связи с нежелательной возможностью внедрения бериллия в обе подрешетки – Gd и Zr, что наблюдали ранее при легировании Nd₂Zr₂O₇ кальцием в подрешетку неодима при 1600°C [29].

Керамику растирали в порошок и анализировали методом РФА на приборе ДРОН-3М (Cu K_{α} излучение, $2\theta = 10^{\circ} - 75^{\circ}$, шаг 0.1, $\tau = 3$ с).

Микроструктура керамики исследована методом СЭМ на микроскопе JEOL JSM-6390LA.

Образцы для импедансных измерений представляли собой таблетки диаметром 8.8-9.6 и толщиной 2.0-3.6 мм. В качестве электродов на торцы образцов было нанесено платиновое пористое покрытие. Импедансные измерения кислород-ионной проводимости в сухой воздушной атмосфере для $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$, синтезированного в течение 5 мин, были проведены с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN в диапазоне температур от 300 до 800° С в режиме ступенчатого нагрева с шагом 50° С и выдержкой 2 ч. Частотный диапазон импедансных измерений менялся от 0.1 Гц до 1 МГц, амплитуда переменного сигнала варьировалась от 50 до 500 мВ.

Общая проводимость цирконатов была оценена также с применением 4-зондового метода на постоянном токе. Измерения проводились с использованием микропроцессорной системы Zirconia-M при температурах 500–900°C в сухом воздухе, а также во влажных окислительной и восстановительной атмосферах. Влажные атмосферы ($p_{\rm H_{2O}} = 0.02$ атм) получали пропусканием газов через водяной барботер, термостатированный при температуре 25°C. Кроме того, для оценки ионного и электронного вкладов в общую проводимость была исследована проводимость как функция парциального давления кислорода $p_{\rm O_2}$ при температурах от 700 до 900°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и микроструктура керамики $Gd_2Zr_{2-x}Be_xO_{7-x/2}$ (x = 0, 0.1). Данные рентгеновской дифракции исследуемых образцов представлены на рис. 1. Параметр решетки изменяется следующим образом: 10.515(3), 10.533(2),





Рис. 1. Дифрактограммы $Gd_2Zr_2O_7$ (синяя кривая), $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при 1500°С) (красная кривая) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 4 ч при 1500°С) (черная кривая) (а); сравнение экспериментальной дифрактограммы $Gd_2Zr_2O_7$ (красная кривая) с теоретической, полученной в результате уточнения по Ритвельду (синяя кривая) (б); сравнение экспериментальной дифрактограммы $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при 1500°С) (красная кривая) с теоретической, полученной в результате уточнения то Ритвельду (синяя кривая) с теоретической, полученной в результате уточнения по Ритвельду (синяя кривая) с теоретической, полученной в результате уточнения по Ритвельду (синяя кривая) (в).

10.541(4) Å для Gd₂Zr₂O₇, Gd₂Zr₁₉Be_{0.1}O_{6.9} (отжиг 5 мин при 1500°С) и Gd₂Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9} (отжиг 4 ч при 1500°С) соответственно. Подобный необычный эффект увеличения параметра элементарной ячейки при легировании малым катионом был обнаружен для Gd₂Zr_{1.7}Li_{0.3}O_{6.55} при введении лития в циркониевую подрешетку, когда параметр кубической ячейки увеличился от 10.5346(2) Å для чистого Gd₂Zr₂O₇ до 10.5708(2) Å для Gd₂Zr_{1.7}Li_{0.3}O_{6.55} [15]. Тем не менее, увеличение параметра в этом случае оказалось закономерным, поскольку радиус 6-координированного лития (0.76 Å) чуть больше радиуса 6-координированного Zr (0.72 Å). При замещении бериллием ионный радиус допанта в любой позиции будет меньше, чем ионный радиус катионов решетки $Gd_{2}Zr_{2}O_{7}$. Поэтому для более точной оценки параметра и распределения катионов был использован метод рентгеноструктурного анализа (РСА) с уточнением по Ритвельду. В качестве модельной структуры использовалась структура пирохлора из базы данных ICSD, № 165816. Результаты анализа представлены на рис. 16 для $Gd_2Zr_2O_7$ и на рис. 1в для Gd₂Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9} (отжиг 5 мин при 1500°С). В ходе уточнения структуры чистого пирохлора занятость основных позиций гадолиния и циркония уменьшалась, доля разупорядоченности структуры за счет перехода катионов в позиции соседней катионной подрешетки росла (табл. 1). При уточнении

(a)

по Ритвельду состава допированного бериллием образца (ион бериллия помещался в подрешетку циркония) отношение количества гадолиния к количеству циркония в лантаноидной подрешетке увеличивалось. Рост параметра решетки в данном случае можно объяснить, прежде всего, повышением в ней доли более крупных ионов гадолиния (1.053 Å для 8-координированного иона, характерного для его основной подрешетки) по сравнению с долей ионов циркония (0.72 Å для 6-координированного иона. характерного для его основной подрешетки). В целом, занятость позиций в катионной подрешетке уменьшалась. Наличие вакансий в структуре в результате уменьшения занятости атомных позиций может также приводить к расширению решетки за счет электростатических сил отталкивания между ионами одного заряда. При помещении иона бериллия в подрешетку гадолиния занятость этой позиции стремилась к нулю. Занятость позиции бериллия в подрешетке циркония при уточнении увеличивалась. Этот результат подтверждает включение ионов бериллия именно в подрешетку циркония.

Относительная плотность образцов изменялась в следующем порядке: 89.3% для $Gd_2Zr_2O_7$, 85.5% для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при 1500° С) и 95% для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 4 ч при 1500° С). Последующее гидростатическое взвешивание в толуоле показало, что плотность состав-

Образец	Формула по результатам уточнения	ПЭЯ**, нм	Занятость позиций	$R_{\exp}, R_p, \text{GoF}$
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Gd _{1.82} Zr _{1.82} O ₇ ($\rho = 7.18 \text{ r/cm}^3$)	10.5212(8)	Gd1 0.66(2) Zr1 0.36(2) Gd2 0.36(2) Zr2 0.66(2) O1 1.00(2) O2 1.00(2) O3 0.83(7)	9.22 12.12 3.00
Gd ₂ Zr _{1.9} Be _{0.1} O _{6.9}	$Gd_{1.62}Zr_{1.52}Be_{0.39}O_7$ ($\rho = 6.34 \text{ r/cm}^3$)	10.5387(6)	Gd1 0.686(6) Zr1 0.189(1) Gd2 0.202(4) Zr2 0.655(6) Be 0.21(8) O1 1.00(2) O2 1.00(4) O3 0.685(4)	10.05 13.07 3.16

Таблица 1. Уточнение структуры Gd₂Zr₂O₇ и Gd₂Zr₁₉Be_{0.1}O_{6.9} (отжиг 5 мин при 1500°С) по Ритвельду

Примечание. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) 1000 нм; ПЭЯ – параметры элементарной ячейки.

ляет 88 и 97.3% для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$, синтезированного в течение 5 мин и 4 ч соответственно. Следует отметить, что механическая активация позволила получить плотную керамику после 5-минутного отжига, что свидетельствует об эффективности данного метода при синтезе сложных оксидов. Данные СЭМ подтвердили высокие значения плотности для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ с разным временем спекания. На рис. 2а показана микроструктура поверхности керамики $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$, синтезированной в течение 5 мин, а на рис. 26 – микроструктура той же керамики, но после 4-часового отжига. Видно, что зерна в плотной керамики подросли до 2 мкм, то-

гда как в менее плотной они в среднем имели величину ~ 0.5 мкм.

Общая проводимость $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$. Частотные зависимости проводимости $Gd_2Zr_2O_7$ (рис. 3а) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$, полученного в результате 5-минутного отжига при 1500°С (рис. 36) имеют плато при низких значениях частот. Зависимости σ_{tot} , полученные из низкочастотного плато, для различных температур описываются уравнением Аррениуса

$$\sigma_{tot}T = \sigma_{0tot} \exp(-E_a/k_B T), \qquad (1)$$



Рис. 2. Микроструктура $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$, синтезированного при 1500°С кратковременным 5-минутным отжигом (а) и в течение 4 ч (б).



Рис. 3. Частотные зависимости электропроводности $Gd_2Zr_2O_7(a)$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}(6)$ при различных температурах.

где σ_{0tot} — предэкспоненциальный фактор, E_a — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Для $Gd_2Zr_2O_7 \sigma_{tot}$ (рис. 4) выше, чем для допированного Ве образца: так, при 800°С для чистого цирконата гадолиния – 6.5×10^{-3} См/см, а для легированного – 1.7×10^{-3} См/см. При этом значения энергии активации общей проводимости исследованных образцов имеют близкие значения: 1.16 эВ для чистого и 1.17 эВ для легированного.

Годографы импеданса для исследованных образцов (рис. 5) имеют вид трех полуокружностей и могут быть интерпретированы эквивалентной схемой (вставка на рис. 5а) из трех последовательных участков: (R_b CP E_b), R_{gb} CP E_{gb} , R_e CP E_e , где R_b – сопротивление объема зерен, \tilde{R}_{gb} – сопротивление границы зерен и R_e – сопротивление границы электрод/керамика, а CPE_b , CPE_{ab} и CPE_e – элементы постоянной фазы. Полуокружность, обусловленная объемным вкладом зерен ($R_b CPE_b$) с емкостью в диапазоне $\sim 10^{-11} \, \Phi$, наблюдалась на высоких частотах для температур 300-550°С у Gd₂Zr₂O₇, 300-550°С у Gd₂Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}. Полуокружность $R_{gb}CPE_{gb}$ соответствует вкладу границ зерен с емкостью в диапазоне $\sim 10^{-9} - 10^{-8} \Phi$, затем следует полуокружность $R_e CPE_e$, соответствующая электродным процессам. Процессы на границе электрод/электролит можно отнести к переносу заряда (e^{-}) между цирконатом и электродом, а также к переносу заряда (О²⁻) между образцом и газовой фазой.

Проводимость объема и границ зерен σ_b и σ_{gb} была рассчитана из значений соответствующих сопротивлений (R_b и R_{gb}) по уравнению

$$\sigma_{b,gb} = l/R_{b,gb}S, \qquad (2)$$

где *l* – толщина образца, *S* – площадь электрода.

Значения $\sigma_{b,gb}$, полученные из соответствующих сопротивлений, для различных температур описываются уравнением Аррениуса в следующем виде:



Рис. 4. Общая электропроводность в координатах Аррениуса для $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$.



Рис. 5. Годографы импеданса для различных температур $Gd_2Zr_2O_7$ (а, б) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (в, г) (вставка на рис. 5а – эквивалентная схема импеданса).



Рис. 6. Электропроводность объема (а) и границ (б) зерен в координатах Аррениуса для $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$.

$$\sigma_{b,gb}T = \sigma_{0b,gb} \exp(-E_a/k_B T).$$
(3)

Зависимости проводимости объема зерен σ_b в координатах Аррениуса (рис. 6а) имеют два участка: 300–550 и 550–800°С, что соответствует различным значениям энергий активации. Так, энергии активации проводимости объема зерен Gd₂Zr₂O₇ и Gd₂Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9} для температур ниже 550°С одинаковы (1.24 эВ), при этом для темпера-

тур выше 550°С у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ энергия активации $E_a = 0.91$ эB, а у $Gd_2Zr_2O_7 E_a = 0.94$ эB (табл. 2). Значения проводимости объема зерен во всем температурном диапазоне для $Gd_2Zr_2O_7$ незначительно выше, чем для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$.

Проводимость границ зерен σ_{gb} в координатах Аррениуса (рис. 6б) у $Gd_2Zr_2O_7$ значительно выше, чем у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$. При этом значение энергии активации проводимости границ зерен $Gd_2Zr_2O_7$ меньше, чем у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (1.24 и 1.31 эВ соответственно).

Уменьшение значений межзеренной проводимости, сопровождающееся увеличением энергии активации, для легированного цирконата может свидетельствовать о затруднении миграции кислородных вакансий в границах зерен по механизму

$$O_{O}^{\times}(48f) \leftrightarrow V_{O}^{"}(48f) + O_{i}^{"}(8b).$$
(4)

В результате легирования $Gd_2Zr_2O_7$, наряду с образованием дополнительных кислородных вакансий, происходит формирование акцепторных дефектов по механизму: $Be'''_{Zr} + V'_{O} \leftrightarrow \{Be'''_{Zr} \cdot V'_{O}\}$. Взаимодействие этих дефектов структуры наиболее сильно влияет на электропроводность и энер-

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ можно рассчитать из известных зависимостей [30]:

гию активации межзеренной границы.

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{j\varepsilon_0 \omega S} Z^{*-1}, \qquad (5)$$

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) = \frac{l}{S}Z^{*-1},$$
 (6)

$$tg\delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)},$$
(7)

где $\omega = 2\pi f$, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, z^* – комплексный импеданс; *s* и *l* – площадь электрода и толщина образца. Температурные зависимости диэлектрической проницаемо-

Таблица 2. Энергия активации проводимости объема зерен, межзеренной границы и общей проводимости

Образен	t °C	<i>Е</i> _{<i>a</i>} , эВ			
Образец	ι, υ	σ_b	σ_{gb}	σ_{tot}	
$Gd_2Zr_2O_7$	300-550	1.24	1.24	1 16	
	550-800	0.94	1.24	1.10	
$Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$	300-550	1.24	1 21	1 17	
	550-800	0.91	1.31	1.17	

сти $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ от частоты представлены на рис. 7а и 76 соответственно. Видно, что для обоих образцов в интервале температур 400–800°С на низких частотах реализуется "плавающий максимум", положение которого меняется с частотой. Такое поведение характеризует процессы релаксации кислородных вакансий кислород-ионных проводников [31]. Отсутствие частотно-независимого максимума диэлектрической проницаемости означает, что данные материалы стабильны в исследуемом интервале температур и процессы окисления и фазовые переходы в исследуемом температурном интервале в них отсутствуют [32].

Электрофизические свойства Gd₂Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9} при высоких температурах. Исследование электрофизических свойств проводили для двух образцов Gd₂Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9} – низкоплотного и высокоплотного. На рис. 8 представлены Аррениусовские зависимости общей проводимости газоплотной кера-



Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для $Gd_2Zr_2O_7$ (а) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (б) на низких частотах 0.5–250 Гц.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021



Рис. 8. Аррениусовские зависимости общей проводимости $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ в различных атмосферах; на вставках показаны примеры сопоставления проводимостей, измеренных в различных атмосферах.

мики $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ в различных атмосферах, которые отличаются по парциальному давлению как кислорода, так и паров воды, оказывающих влияние на протонную проводимость. Согласно представленным данным, керамика $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ обладает полупроводниковым типом проводимости, энергия активации попадает в диапазон 0.99 \pm 0.05 эВ для всех рассмотренных атмосфер. Эти данные согласуются со значением энергии активации объемной проводимости, измеренной двухзондовым методом (табл. 2).

Протонный транспорт в оксидах возникает при их контакте с водородсодержащими компонентами газовой атмосферы. При этом концентрация протонов снижается с увеличением температуры вследствие экзотермической природы реакции гидратации. Поскольку для исследуемых материалов даже в условиях низких температур (500– 600° C) не наблюдается существенных различий между значениями проводимости, измеренными в сухом (0.1 об. % H₂O) и влажном (3 об. % H₂O) воздухе (вставка I на рис. 8), можно утверждать, что в материалах отсутствует значимый протонного транспорт.

Электронная проводимость *p*-типа проявляется в материалах при высоких температурах в окислительных атмосферах, а *n*-типа — в восстановительных (т.е. при низких парциальных давлениях кислорода). При анализе данных на вставке II к рис. 8 не установлено сильных различий проводимости, измеренной во влажной воздушной и влажной азотной атмосферах, отличающихся парциальным давлением кислорода, даже при очень высоких температурах. Это указывает на отсутствие значимой электронной проводимости исследуемых образцов.

С целью оценки электролитических свойств была также измерена электропроводность керамики с разной продолжительностью отжига в зависимости от парциального давления кислорода (рис. 9). Сравнение общей проводимости образцов с разной продолжительностью отжига показывает чуть более высокую проводимость образца, полученного 4-часовым отжигом при 1500°С (рис. 9б), что, очевидно, связано с его более высокой плотностью. Полученные данные указывают на формирование широкой электролитической области, соответствующей ионной проводимости материалов. Величина ионной проводимости была определена на горизонтальном плато представленных зависимостей и составила 0.4×10^{-3} .



Рис. 9. Общая проводимость $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ как функция парциального давления кислорода при различных температурах и различной продолжительности отжига: 5 мин (а), 4 ч (б).

 0.95×10^{-3} , 4.0×10^{-3} и 6.5×10^{-3} См/см при 600, 700, 800 и 900°С соответственно. Значения проводимости, измеренные при различных p_{O_2} , находятся в полном соответствии с данными, пред-

Кислород-ионная проводимость плотного образца $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ оказалась выше, чем у Gd_{1.55}Li_{0.45}Zr₂O_{6.55} [33], Gd₂(Zr_{0.9}Mo_{0.1})₂O_{7.2} [34], но ниже, чем у твердого раствора $Gd_{17}Li_{03}Zr_2O_{67}$ $(\sim 3.0 \times 10^{-2} \text{ См/см при } 800^{\circ} \text{C})$, полученного при легировании литием гадолиниевой подрешетки [15]. Однако, в отличие от Li-допированных материалов на основе $Gd_2Zr_2O_7$, в $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ отсутствуют значимые электронная и лырочная проводимости в широком интервале парциальных давлений кислорода. Это достаточно редкий случай реализации чисто кислород-ионной проводимости, которая сохраняется в широком интервале температур (600-900°С) и парциальных давлений кислорода, что является благоприятным фактором для применения полученных цирконатов в качестве электролитов электрохимических устройств, в которых потенциально возможно достижение высокой эффективности из-за отсутствия паразитного электронного тока [35].

ставленными на вставке II к рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием механической активации оксидов и последующего высокотемпературного отжига при температуре 1500°С в течение 5 мин и 4 ч синтезированы образцы $Gd_2Zr_{2-x}Be_xO_{6.9}$ (x = = 0.1) со структурой пирохлора. Хотя проводимость $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ оказалась ниже (4 × 10⁻³ См/см при 800° С), чем у Gd₂Zr₂O₇, следует подчеркнуть, что у твердого раствора $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ отсутствовала какая-либо значимая электронная или дырочная проводимость в широком интервале парциальных давлений кислорода и температур (600-900°С). Эта особенность, т.е. широкая область чисто ионной проводимости, выделяет его из ряда других материалов на основе $Gd_2Zr_2O_7$, допированных малыми катионами [15, 33, 34]. Протонная проводимость у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ не найдена.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на низких частотах позволяет предположить устойчивость этого материала в окислительных условиях при высоких температурах (до 800°С). Несомненным преимуществом метода механоактивации является получение достаточно плотного материала (гидростатическая плотность 88%) после кратковременного 5-минутного отжига при 1500°С.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦХФ РАН (№АААА-А20-120013190076-0).

Уточнение структуры проведено в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4).

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы А.В. Шляхтина, И.В. Колбанев придумали и разработали эксперимент, синтезировали образцы и провели их структурное исследование. Авторы Н.В. Горшков, А.В. Касьянова провели исследования керамики методом импедансной спектроскопии. Автор К.И. Шефер проводила уточнение структуры образцов. Авторы А.В. Шляхтина, Н.В. Горшков, Д.А. Медведев участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang J., Lenser C., Menzler N.H., Guillon O. Comparison of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Electrolyte Materials for Operation at 500°C // Solid State Ionics. 2020. V. 344. P. 115138. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115138
- Yeh T.-H., Hsu W.-C., Chou C.-C. Mechanical and Electrical Properties of ZrO₂ (3Y) Doped with RENbO₄ (RE = Yb, Er, Y, Dy, YNd, Sm, Nd) // J. Phys. IV. 2005. V. 128. P. 213–219.
- Yoon S., Noh T., Kim W., Choi J., Lee H. Structural Parameters and Oxygen-Ion Conductivity of Y₂O₃-ZrO₂ and MgO-ZrO₂ at High Temperature // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 9247–9251. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.032
- 4. *Xia C., Liu M.* Microstructures, Conductivities, and Electrochemical Properties of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ and GDC–Ni Anodes for Low-Temperature SOFCs // Solid State Ionics. 2002. V. 152. P. 423–430.
- Li B., Wei X., Pan W. Improved Electrical Conductivity of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} and Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95} by Co-Doping // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 35. P. 3018–302. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.002
- Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. A Perspective on Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. № 5. P. 1602–1644. https://doi.org/10.1039/C5EE03858H
- Lee D.S., Kim W.S., Choi S.H., Kim J., Lee H.W., Lee J.H. Characterization of ZrO₂ Co-Doped with Sc₂O₃ and CeO₂ Electrolyte for the Application of Intermediate Temperature SOFCs // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 1–2. P. 33–39.
- Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K., Nomura K. Electrical Conductivity Anomaly around Fluorite-Pyrochlore Phase Boundary // Solid State Ionics. 2003. V. 158. № 3–4. P. 359–365.

- 9. Nishino H., Yamamura H., Arai K., Kakinuma K., Nomura K. Effect of Cation Radius Ratio and Unit Cell Free Volume on Oxide-Ion Conductivity in Oxide Systems with Pyrochlore-Type Composition // Ceram. Soc. Japan. 2004. V. 112. P. 541-546.
- 10. Shlyakhtina A.V., Pigalskiy K.S. Tolerance Factor as the Basic Criterion in Searching for Promising Oxygen-Ion and Proton Conductors among $Ln_{2-x}D_xM_2O_{7-\delta}$ (Ln = La - Lu; M = Sn, Ti, Zr, Hf; D = Sr, Ca, Mg; x =0, 0.1) 3+/4+ Pyrochlores // Mater. Res. Bull. 2019. V. 116. P. 72–78. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.021
- 11. Shlvakhtina A.V., Shcherbakova L.G. New Solid Electrolytes of the Pyrochlore Family // Russ. J. Electrochem. 2012. № 1. P. 1-25. https://doi.org/10.1134/S1023193512010144
- 12. Liu Z.G., Ouyang J.H., Zhou Y., Xia X.L. Effect of Sm Substitution for Gd on the Electrical Conductivity of Fluorite-Type Gd₂Zr₂O₇ // J. Power Sources. 2008. V. 185. № 2. P. 876–880.
- 13. Moreno K.J., Fuentes A.F., Garcia-Barriocanal J., Leon C., Santamaria J. Mechanochemical Synthesis and Ionic Conductivity in the $Gd_2(Sn_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ($0 \le y \le 1$) Solid Solution // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 1. P. 323-330.
- 14. Xia X.L., Gao S., Liu Z.G., Ouvang J.H. The Influence of Pentavalent Nb Substitution for Zr on Electrical Property of Oxide-Ion Conductor Gd₂Zr₂O₇ // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 19. P. 5301-5306. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.086
- 15. Anokhina I.A., Animitsa I.E., Voronin V.I., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Molchanova N.G., Vylkov A.I., Dedyukhin A.E., Zaikov Y.P. The Structure and Electrical Properties of Lithium Doped Pyrochlore Gd₂Zr₂O₇ // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1949-1961. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.025
- 16. Moreno K.J., Guevara-Liceaga M.A., Fuentes A.F., García-Barriocanal J., León C., Santamaría J. Room-Temperature Synthesis and Conductivity of the Pvrochlore Type $Dy_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ($0 \le y \le 1$) Solid Solution // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 3. P. 928-934.
- 17. Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Gomes E., Lyskov N.V., Konysheva E.Yu., Kharitonova E. P., Karyagina O.K., Kolbanev I.V., Shcherbakova L.G. Evolution of Oxygen-Ion and Proton Conductivity in Ca Doped Ln₂Zr₂O₇ (Ln = Sm, Gd) Zirconates, Located Near Pyrochlore– Fluorite Phase Boundary // Materials. 2019. V. 12. № 15. P. 2452. https://doi.org/10.3390/ma12152452
- 18. Eurenius K.E.J., Ahlberg E., Knee C.S. Role of B-Site Ion on Proton Conduction in Acceptor-Doped $Sm_2B_2O_{7-\delta}$ (B = Ti, Sn, Zr and Ce) Pyrochlores and C-Type Compounds // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 3946-3954.
- 19. Sadykov V., Shlyakhtina A., Lyskov N., Sadovskaya E., Cherepanova S., Eremeev N., Kharitonova E. Oxygen Diffusion in Mg-Doped Sm and Gd Zirconates with Pyrochlore Structure // Ionics. 2020. V. 26. P. 4621-

4633.

https://doi.org/10.1007/s11581-020-03614-5

- 20. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Воротников В.А. Протонная проводимость акцепторно допированного Sr₂CeO₄ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. C. 1235–1240. https://doi.org/10.1134/S0002337X19110058
- 21. Тарасова Н.А., Галишева А.О., Анимица И.Е. Проводимость новых сложных оксидов BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_{3.9} (M = Mg, Zn) со структурой Раддлесдена–Поппера // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. С. 63-70.
- 22. Агаркова Е.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицина И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Музина В.А., Осико В.В., Табачкова Н.Ю. Структурные, механические и транспортные свойства кристаллов оксида циркония, частично стабилизированного скандием и иттрием // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. C. 793–798. https://doi.org/10.1134/S0020168519070021
- 23. Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю. Приготовление и свойства стабильных суспензий порошков ZRO₂-Y₂O₃ с различным размером частиц для электрофоретического осаждения // Неорган. материалы. 2020. T. 56. № 9. C. 993–1000. https://doi.org/10.1134/S0020168520090095
- 24. Морозова Л.В., Калинина М.В., Дроздова И.А., Шилова О.А. Приготовление и характеристика нанокерамики для твердооксидных топливных ячеек // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 85-93. https://doi.org/10.1134/S0020168518010107
- 25. Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Политова Е.Д. Фазообразование, микроструктура и ионная проводимость керамики (La,Sr)(Ga,Ge,Mg)O₃₋₆ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 775-780. https://doi.org/10.1134/S002016851707010X
- 26. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Высокотемпературные и композиционные протонпроводящие электролиты // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. C. 335–346. https://doi.org/10.1134/S002016851707010X
- 27. Тарасова Н.А., Анимица И.Е., Галишева А.О., Анохина И.А. Структура и электрические свойства нового Zn-замещенного кислородного проводника на основе BaLaInO₄ // Журн. неорган. химии. 2021. T. 66. C. 108-112.
- 28. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия элементов. Книга I. М.: Издательство Химия, 2001. 472 с.
- 29. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Konysheva E.Yu., Chernyak S.A., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Shcherbakova L.G. Gas-Tight Proton-Conducting $Nd_2 - {}_xCa_xZr_2O_7 - \delta$ (x = 0, 0.05) Ceramics // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 7. P. 1475-1486.
- 30. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Canada: Wilev, 2005. P. 129–204.
- 31. Shlyakhtina A.V., Pygalskiy K.S., Belov D. A., Lyskov N.V., Kharitonova E.P., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Kary-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ 2021 том 57 № 11

agina O.K., Sadovskaya E.M., Sadykov V.A., Eremeev N.F. Proton and Oxygen Ion Conductivity in the Pyrochlore/Fluorite Family of $Ln_{2-x}Ca_xScMO_{7-\delta}$ (Ln = = La, Sm, Ho, Yb; M = Nb, Ta; x = 0, 0.05, 0.1) Niobates and Tantalates // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2018. V. 47. No 7. P. 2376–2392. https://doi.org/10.1039/C7DT03912C

Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N., Kolbanev I.V., Chernyak S.A., Konysheva E. Yu. Valence State of Europium and Samarium in Ln₂Hf₂O₇ (Ln = Eu, Sm) Based in Oxygen – Ion Conductors // Ceram. Int. 2021.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.099

33. *Liu Z.-G., Gao S., Ouyang J.-H., Xia X.-L.* Influence of MoO₃ Doping on Structure and Electrical Conductiv-

ity of Defect Fluorite-Type $Gd_2Zr_2O_7$ // J. Alloys Compd. 2010. V. 506. No 2. P. 868–871. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.101

- Anokhina I.A., Animitsa I.E., Buzina A.F., Voronin V.I., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Zaikov Y.P. Synthesis, Structure and Electrical Properties of Li⁺-Doped Pyrochlore Gd₂Zr₂O₇ // Chim. Techno Acta. 2020. V. 7. № 2. P. 51–60. https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.2.02
- 35. Pikalova E.Yu., Kalinina E.A. Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceramic Membranes with Mixed Conductivity: Improving Efficiency // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 703–749.

УДК 539.21

СТРУКТУРА, ТЕКСТУРА И СУБСТРУКТУРА ФОЛЬГИ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПРОКАТКИ СПЛАВА Cu-36.4Pd (AT. %)

© 2021 г. В. М. Иевлев^{1, 2, *}, А. И. Донцов^{2, 3, 4}, С. В. Горбунов², Т. Н. Ильинова^{2, 5}, С. В. Канныкин⁴, А. С. Прижимов^{2, 4}, Н. Р. Рошан², К. А. Солнцев²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

³Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия

⁴Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

⁵Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,

Студенческая ул., 10, Воронеж, 394036 Россия

*e-mail: rnileme@mail.ru Поступила в редакцию 20.05.2021 г. После доработки 29.06.2021 г. Принята к публикации 30.06.2021 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии и дифракции электронов исследованы фазовый состав, текстура и субструктура фольги твердого раствора Cu-36.4 Pd (ат. %) после прокатки до 320, 220, 180, 100 и 30 мкм и последующей термообработки в вакууме до температуры, превышающей максимальную температуру существования упорядоченной структуры. Установлено, что общие для фольги всех толщин закономерности превращений текстуры как в процессе деформации, так и в последующих циклах термообработки контролируются процессами упорядочения по модели Бейна и разупорядочения с учетом роли деформации при прокатке и рекристаллизации при последующей термообработке. Для образцов всех толщин наблюдаются уменьшение параметра кристаллической решетки α-фазы и увеличение для β-фазы при термообработке деформированных образцов, характеризующие повышение содержания Pd в β-фазе и понижение в α-фазе. Малое изменение параметра ра α-фазы обеспечивает возможность полного α → β-превращения.

Ключевые слова: сплав Cu–36.4 Pd (ат. %), фольга, прокатка, упорядочение, текстура, субструктура **DOI:** 10.31857/S0002337X21110051

введение

В перечне направлений развития водородной энергетики [1] одно из определяющих — разработка методов создания устройств очистки водорода. Широкий перечень металлических мембран глубокой очистки газообразного водорода от сопутствующих примесей включает сплавы на основе палладия. Один из наиболее перспективных — твердый раствор системы Pd—Cu в широком интервале концентраций, упорядочивающийся с образованием структуры типа CsCl (β-фаза) [2].

В фундаментальном аспекте интерес к ним не ослабевает в течение ряда десятилетий в связи с ограниченностью сведений о механизме процессов упорядочения ($\alpha(\Gamma \amalg K) \rightarrow \beta$) и разупорядочения ($\beta \rightarrow \alpha$), о субструктуре β -фазы, включая и возможные отклонения от эквиатомного состава.

В прикладном аспекте – в связи с особенностью свойств: многократное изменение электропроводности при $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращениях [3]; высокие механические характеристики фольги со структурой β-фазы [4, 5], ее преимущество в водородопроницаемости в сравнении с α-фазой, с чистым и легированным палладием (энергия активации диффузии водорода в β-фазе существенно меньше) [6]. Фольга упорядоченного твердого раствора перспективна в изготовлении эффективных мембран глубокой очистки водорода благодаря возможности кратного повышения производительности, отсутствию гидридизации, свойственной образцам из чистого и легированного палладия, малой величине энергии активации диффузии водорода в упорядоченной структуре.

В развитие представлений о кинетике процесса упорядочения и субструктуре образцов разного элементного состава и разной морфоло-

1265

гии (проволока, порошки, фольга, тонкие пленки) достигнуты следующие результаты. Установлена зависимость скорости упорядочения от состава, исследована кинетика процессов $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращений [7–10]. Показана эффективность методики оценки кинетики, основанной на характерной температурной зависимости удельного сопротивления этих твердых растворов [11, 12]. Минимальная скорость упорядочения, характеризуемая изменением удельного сопротивления с изменением температуры, свойственна твердым растворам эквиатомного состава. Показана зависимость кинетики процесса упорядочения от предварительной деформации образцов разного состава [13].

В [14] обоснована необходимость отклонения от эквиатомного состава в сторону увеличения концентрации меди исходя из множественного дискретного зарождения β-фазы, т.е. образования структуры типа CsCl, с учетом электронной структуры Pd. Установлены ориентационные соотношения между α- и β-фазами [15], соответствующие превращению по модели Бейна [16]. Методом молекулярной динамики показан возможный механизм сопряжения структур В- и α-фаз [17].

В [18] установлен эффект быстрой фотонной обработки (ФО) тонкой фольги со структурой β-фазы, проявляющийся в многократном ускорении процесса разупорядочения. Полное превращение в α-фазу позволило оценить твердость образцов одного состава со структурой β- или α-фазы. При неполном превращении $\beta \rightarrow \alpha \Phi O$ дает возможность создавать образцы с градиентной структурой по толщине фольги.

Поскольку основной способ получения мембранной фольги – прокатка,¹ целесообразно исследование наследственности фазовых и субструктурных характеристик сильно деформированных образцов фольги на последовательных стадиях прокатки (т.е. разной толщины) и в процессах последующей термообработки, проводимой перед прокаткой до очередной толщины: нагревание выше максимальной температурной границы существования В-фазы—охлаждение до комнатной температуры.

Цель настоящей работы — установить природу и закономерности формирования текстуры α-и β-фаз в фольге толщиной от 320 до 30 мкм в циклах: деформация до заданной толщины-термическая обработка (ТО); оценить изменение элементного состава β и α-фаз в результате ТО после прокатки; предложить обоснованный вариант ТО для получения тонкой вакуумноплотной фольги.

Из электронограммы (рис. 2а) и ПЭМ-изображения (рис. 2б) поперечного среза фольги толщиной 180 мкм следует, что в результате интенсивной деформации происходит фрагментация субструктуры, хорошо проявляющаяся на муаре смешанного типа перекрывающихся областей {0<u>1</u>}α и {100}β.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс прокатки проводили по схеме, описанной в [20], прокатку от 2 мм проводили последовательно до толщин 320, 220, 180, 100 и 30 мкм. Для прокатки был изготовлен слиток состава Cu-36Рd (ат. %), соответствующего максимальной температуре существования β-фазы около 550°С, т.е. на границе $\beta - (\beta + \alpha)$ диаграммы состояния [2], что обеспечило формирование двухфазных структур и решение второй задачи.

После прокатки на всех стадиях и после проведения циклов ТО фольгу исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре APL-XTRA. Ориентационные соотношения межлу α- и β-фазами и дисперсность субструктуры определяли по картинам дифракции электронов и интерференционному контрасту (муару) в пределах областей перекрытия α- и β-фаз тонких поперечных срезов фольги (просвечивающий электронный микроскоп (**ПЭМ**) Carl Zeiss Libra- 120^2).

Элементный состав исходного сплава определяли методами энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе (JSM-6510LV) и оже-электронном спектрометре (анализатор DESA-100).

Механические свойства пленок исследовали методом наноиндентирования на приборе Nano Hardness Tester (максимальная нагрузка 20 мН, скорость нагружения и разгрузки 10 мН/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖЛЕНИЕ

Фазовый состав, текстуру и субструктуру фольги разной толщины после прокатки характеризуют дифрактограммы на рис. 1: двухфазный состав; уширение отражений от β-фазы, подтверждающее положение о множественном ее зарождении в пределах зерен α-фазы; α-фаза имеет текстуру (101), характерную для прокатки металлов с ГЦК-структурой, β-фаза – текстуру (010), ожидаемую по модели Бейна для $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения зерен α -фазы с текстурой (101) как следствие активации в процессе большой деформации при прокатке (табл. 1). Из дифрактограммы 3 следует, что возможно преимущественное упорядочение зерен с текстурой прокатки и, соответственно, образование текстуры $\langle 010 \rangle \beta$.

В [19] показано, что сверхтонкую вакуумноплотную однофазную (β-фаза) фольгу заданного состава можно получить в процессе магнетронного распыления мишени из соответствующего сплава.

 $^{^{2}}$ ЦКПНО, ФГБОУ ВО "ВГУ".

Толщина,	щина, Состояние		Фазовый состав		Текстура	
мкм		осн.	доп.	осн.	доп.	
220	П	α	β	$\langle 101 \rangle \alpha$	$\langle 110\rangle\beta + \langle 010\rangle\beta$	
520	ТО	$\alpha_{\rm och}$	β	$\langle 110 \rangle \beta$	$\langle 010 \rangle \beta + \langle 112 \rangle \beta + \langle 111 \rangle \alpha_{\rm och}$	
	П 1-я сторона	α	β	$\langle 101 \rangle \alpha$	$\langle 111 \rangle \alpha + \langle 010 \rangle \beta + \langle 110 \rangle \beta_{\rm och}$	
	П 2-я сторона	β	α	$\langle 010 \rangle \beta$	$\langle 111 \rangle \alpha + \langle 101 \rangle \alpha + \langle 110 \rangle \beta$	
220	ТО (900°С, 5 ч)					
220	1-я сторона	β	α	$\langle 110 \rangle \beta$	$\langle 010 \rangle \beta + \langle 111 \rangle \alpha_{\rm och}$	
	2-я сторона	β	α	$\langle 110 \rangle \beta$	$\langle 010\rangle\beta+\langle 110\rangle\beta+\langle 113\rangle\alpha+\langle 111\rangle\alpha_{_{\rm OCH}}+\langle 101\rangle\alpha_{_{\rm OCH}}$	
	ТО (900°С, 40 мин) + (350°С, 7 ч)	β	_	$\langle 110 \rangle$	(010)	
180	П	β		$\langle 010 \rangle$	(110)	
180	ТО	β		$\langle 110 \rangle$	[010]	
100	П	α	β	$\langle 101 \rangle \alpha$	(010)β	
100	ТО	β		$\langle 110 \rangle$	(010)	
	П	α	β_{och}	$\langle 101 \rangle \alpha$	$\langle 111 \rangle \alpha + \langle 010 \rangle \beta_{\rm och}$	
20	ТО(700°С, 1 ч)	α	β_{och}	$\langle 111 \rangle \alpha$	$\langle 010 \rangle \beta_{\rm och}$	
50	ТО (700°С, 2 ч)	β		$\langle 110 \rangle$	⟨010⟩	
	ТО (700°С, 1ч + 380°С, 8 ч)	β		$\langle 110 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	

Таблица 1. Фазовый состав (основная фаза (осн.) и дополнительная фазы) и текстура α- и β-фаз фольги разной толщины: после прокатки (Π) и после термообработки (ТО)

Из дифрактограмм на рис. 3 следует, что при последующей ТО (нагревание в вакууме до 700–900°С-охлаждение до комнатной температуры)

сохраняется двухфазная структура, но происходит увеличение доли β-фазы. Характерное для нагревания деформированных образцов немоно-



Рис. 1. Дифрактограммы образцов после прокатки до 320 (1), 220 (2), 180 (3), 100 (4) и 30 мкм (5).
(a)







Рис. 2. Электроннограмма (а) и ПЭМ-изображение (б) участка поперечного среза фольги толщиной 180 мкм; в – схема элементарной ячейки β-фазы, сопряженной с кристаллической решеткой α-фазы: *1* – атом Pd, *2* – атомы Cu в структуре β-фазы, *3* – атомы Pd(Cu) в структуре α-фазы, *4* – прежние позиции атомов Cu (до упорядочения).

тонное изменение удельного сопротивления [21] отражает три стадии: частичное упорядочение в интервале 300–350°С; полное разупорядочение

при достижении предельной температуры существования β -фазы, вполне возможны частичная рекристаллизация α -фазы с проявлением тексту-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021



Рис. 3. Дифрактограммы образцов толщиной 320 (1), 220 (2), 180 (3), 100 (4) и 30 мкм (5) после ТО.

ры $\langle 111 \rangle \alpha$ и частичное восстановление текстуры прокатки $\langle 101 \rangle \alpha$ при разупорядочении зерен текстуры $\langle 010 \rangle \beta$.

Конечная текстура фольги перед очередной прокаткой определяется полным или частичным упорядочением при охлаждении: основная текстура $\langle 101 \rangle \beta$ -фазы и дополнительная $\langle 010 \rangle \beta$ как результат упорядочения зерен рекристаллизованной α -фазы в соответствии с ориентационным соотношением, близким к соотношению Nishiyama и Wassermann [15, 22], и зерен текстуры про-катки.

В субструктурном аспекте сильное отклонение от эквиатомного состава в сторону увеличения содержания меди должно приводить к неизбежному замещению узлов Pd атомами Cu и, соответственно, к уменьшению параметра порядка β-фазы в сравнении с параметром для эквиатомного состава. В табл. 2 приведены параметры кристаллической решетки α- и β-фаз исследованных образцов разных толшин: после прокатки и после разных циклов ТО. Общая закономерность - увеличение параметра β-фазы и уменьшение параметра α-фазы в итоге превращений, происходящих в циклах ТО, приводящих к упорядочению структуры. Средние величины параметра кристаллической решетки после деформации 0.37401(6) и 0.29381(4) нм, после ТО – 0.37312(4) и 0.29604(1) нм. Малое изменение параметров, т.е. малое изменение состава, обеспечивает необходимое условие для упорядочения всего объема раствора.

Параметр кристаллической решетки α-фазы в двухфазных структурах остается близким к определенному (0.37240 нм) для заданного состава исходного сплава по графику зависимости параметра от состава твердого раствора [23]. Это служит основанием для упорядочения всего объема, что и происходит в образцах всех толщин при соответствующих TO.

Неизбежная малая величина параметра порядка, обусловленная большим отклонением от стехиометрии PdCu должна проявляться в кинетике процесса упорядочения, в физических свойствах упорядоченного твердого раствора, в водородопроницаемости, что может быть задачей дальнейших исследований.

Установленная авторами [8] предельно малая скорость упорядочения эквиатомного твердого раствора отражает меньшую вероятность образования зародышей β-фазы. Поскольку предельно однородным является только упорядоченный твердый раствор, для "однородного" неупорядоченного раствора такого же состава можно предположить энергетически выгодную субструктуру из малоатомных кластеров каждого компонента, возможность существования которых не исключалась при рассмотрении субструктуры твердых растворов [24]. Экспериментально наблюдаемая колоколообразная концентрационная зависимость электросопротивления в металлических двойных системах с неограниченной растворимостью не противоречит такой субструктуре с учетом рассеяния носителей на границах раздела малых кластеров (размерный эффект электропроводности). Такая субструктура может уменьшать вероятность образования зародышей необходимой координации (атом Pd, окруженный во-

Толщина, мкм	П		ТО	
	α	β	β	α
320	0.37481(2)	0.29315(7)	800°С, 1 ч	
			0.296065(4)	0.37332(5)
220	0.37349(6)	0.29439(9)	900°С, 40 мин	
			0.29588(1)	0.37340(8)
			900°C, (2/3 ч	и + 350°C, 7 ч
			0.29759(1)	—
180	0.374848(4)	0.295355(5)	950°С, 1 ч	
			0.295956(9)	—
100	0.373250(8)	0.294708(8)	2 цикла 700°С, 1 ч	
			0.29586(2)	—
			900°С, 2/3 ч + 350°С, 7 ч	
			0.29583(2)	0.37323(1)
100	_	0.296229(4)	Быстрое охлаждение от 800°С	
			_	0.373333(2)
30	0.37350(8)	0.28996(2)	700°С, 1 ч + 380°С, 4 ч	
			0.29537(3)	0.37235(6)
			700°С, 1 ч	+ 380°С, 8 ч
			0.29579(1)	-

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки фаз β и α: после прокатки (Π) и после термообработки (ТО)

семью атомами меди) исходя из электронной структуры Pd [18].

Используемый вариант ТО (нагревание и отжиг за пределами максимальной температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения-охлаждение) и при исследуемом составе твердого раствора обеспечивает полное превращение в β-фазу. Возможность ее множественного зарождения в пределах зерен α -фазы при переходе границы $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения предполагает образование высокодисперсной зеренной субструктуры. Большая твердость фольги с такой субструктурой осложняет получение на финальной стадии прокатки тонкой вакуумноплотной мембранной фольги. Это подтверждает сделанная из диаграмм 1 и 2 (рис. 4) оценка твердости исходной фольги после прокатки до толщины 200 мкм (1), после цикла ТО при 800°С в течение 1 ч (2): $HV = 315 \pm 10$ и 280 ± 15 ГПа соответственно.

Исходя из возможности сохранения упорядоченной структуры при нагревании образцов до 500°С и собирательной рекристаллизации высокодисперстных структур при температуре выше $1/3T_{SL}$ [25] (для данного состава $1/3T_{SL} \approx 673$ K) проведен второй цикл ТО при 350°С в течение 7 ч. Оценка твердости из диаграммы (3) дает величину $HV = 215 \pm 10$ ГПа. При сохранении упорядоченной структуры этот результат показывает целесообразность двухступенчатой ТО: нагревание при 900°С в течение 1ч—охлаждение до комнатной температуры и нагревание при 350—380°С продолжительностью не менее 7 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе деформации образцов в разной степени происходит упорядочение структуры зерен формирующейся текстуры прокатки (101)α.

Формирующиеся в итоге проведения последующего цикла ТО (нагревание и отжиг при температуре, превышающей границу $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения—охлаждение до комнатной температуры) фазовый состав и текстура отражают процессы разупорядочения, рекристаллизации и упорядочения с реализацией ориентационных соотношений, близких к соотношениям Nishiyama и Wassermann.

В процессе цикла ТО происходит увеличение параметра кристаллической решетки β -фазы и уменьшение параметра α -фазы в пределах, еще



Рис. 4. Диаграмма нагрузка—глубина погружения наноиндентора для образцов фольги толщиной 220 мкм после прокатки (*1*); ТО 900°С, 1 ч (*2*); ТО 900°С, 1 ч + + 350°С, 7 ч (*3*).

сохраняющих возможность полного $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения.

Сохранение в подвергнутой двум циклам TO фольге однофазной структуры (β-фаза) до 500°C позволяет реализовывать в этом интервале длительный отжиг, уменьшающий твердость упорядоченной структуры перед проведением очередного цикла прокатки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00232).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643. https://doi.org/10.1070/RCR5014
- Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium) // J. Phase Equilib. 1991. V. 12. P. 231–243.
- 3. Сенченко А.А., Зеленин Л.П., Сачков И.Н., Башкатов А.Н., Котов А.П., Гельд П.В. Влияние температурного фазового состояния на электрическое сопротивление сплавов Pd, Си и Pd, Си, In // ФММ. 1989. Т. 67. № 1. С. 122–128.
- Телегин А.Б., Сюткин Н.Н., Шашков О.Д. Структура и механические свойства упорядоченного сплава медь-палладий // ФММ. 1981. Т. 52. № 3. С. 627–633.
- Голикова Н.Н., Лаптевский А.С., Сюткина В.И. Электрические и механические свойства упорядоченных сплавов на основе палладий – медь со сверхструктурой В2 // ФММ. 1996. Т. 82. № 3. С. 150–160.

- Алефельд Г., Фелькль М. Водород в металлах. М.: Мир, 1991. Т. 1. 475 с.
- Балина Е.А., Гельд П.В., Андреева Л.П., Зеленин Л.П. Кинетика процессов упорядочения и разупорядочения двойных сплавов Cu-Pd // ФММ. 1990. № 2. C. 144–148.
- Новикова О.С., Волков А.Ю. Кинетика атомного упорядочения сплава Си–49 ат. % Рd после интенсивной пластической деформации // ФММ. 2013. Т. 114. С. 179–188. https://doi.org/10.7868/S0015323013020101
- Novikova O.S., Volkova E.G., Glukhova A.V., Antonova O.V., Kostina A.E., Antonov B.D., Volkov A.Yu. Evolution of the Microstructure, Electrical Resistivity and Microhardness During Atomic Ordering of Cryogenically Deformed Cu-47 at. % Pd alloy // J. Alloys Compd. 2020. V. 838. P. 155591. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155591
- Волков А.Ю., Бараз В.Р., Новикова О.С., Половникова Е.И. Кинетика превращения беспорядок → порядок в сплаве Си–47 ат. % Рd // Изв. высших учебных заведений. Физика. 2012. Т .55. № 11. С. 17–23.
- Shiraishi T. Ordering Process in CuPd Alloys during Continuous Heating // J. Jpn. Inst. Met. 1982. V. 46. № 3. P. 245–252.
- Volkov A. Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The Kinetics of Ordering in an Equiatomic CuPd alloy: A Resistometric Study // J. Alloys Compd. 2013. V. 581. P. 625– 631.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132

- 13. Волков А.Ю., Кругликов Н.А. Влияние пластической деформации на кинетику фазовых превращений в сплаве Cu-47Pd // ФММ. 2008. Т. 105. № 2. C. 215-224.
- Иевлев В.М., Донцов А.И., Максименко А.А., Рошан Н.Р. Обратимость β ↔ α-превращений в твердом растворе системы Pd-Cu // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 486-490. https://doi.org/10.7868/S0002337X17050098
- Nishiyama Z. X-ray Investigation of the Mechanism of the Transformation from Face-Centered Cubic Lattice to Body-Centered Cubic // Sci. Rep. Tohoku Imperial Univ. 1934. V. 23. P. 637–664.
- Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
- Иевлев В.М., Донцов А.И., Прижимов А.С., Сербин О.В., Рошан Н.Р., Горбунов С.В., Синецкая Д.А., Солнцев К.А. Активируемые быстрой фотонной обработкой структурные превращения в фольге твердого раствора системы Pd-Cu // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 609-614. https://doi.org/10.31857/S0002337X20060068
- Иевлев В.М., Солнцев К.А., Сербин О.В., Донцов А.И., Синецкая Д.А., Рошан Н.Р. Эффект быстрой фотонной обработки фольги твердого раствора РdСи состава, близкого к эквиатомному // Докл. Академии наук. 2019. Т. 489. № 3. С. 258–261. https://doi.org/10.31857/S0869-56524893258-261
- 19. Ievlev V.M., Maksimenko A.A., Kannykin S.V., Dontsov A.I., Solntsev K.A., Belonogov E.K., Roshan N.R. Formation of Thin Foil of the Ordered Pd–Cu Solid Solution with a

1270

CsCl-type lattice During Magnetron Sputtering // Doklady Physical Chemistry. 2014. V. 457. P. 127–130. https://doi.org/10.1134/S0012501614080041

- 20. Миронова Е.Ю., Донцов А.И., Морозова Н.Б., Горбунов С.В., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б. Эффект фотонной обработки поверхности мембранной фольги РdCu: водородопроницаемость и мембранный катализ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 89–828.
- Готтитейн Г. Физико-химические основы материаловедения / пер. с англ. Золотовой К.Н., Чаркина Д.О. под ред. Зломанова В.П. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2009. 400 с.
- Wassermann G. Influence of the α-γ-Transformation of an Irreversible Ni Steel onto Crystal Orientation and Tensile Strength // Arch. Eisenhüttenwes. 1933. V. 16. P. 647.
- Иевлев В. М., Донцов А. И., Белоногов Е.К., Канныкин С.В., Солнцев К.А. Превращения α ⇒ β в фольге твердого раствора Pd-57Cu (ат. %), полученной способом прокатки// Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1181-1188. https://doi.org/10.7868/S0002337X17110082
- 24. Агеев Н.В. Природа химической связи в металлических сплавах. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 120 с.
- 25. Точицкий Э.И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск: Наука и техника, 1976. 311 с.

УДК 536.46539.26

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ Ті–Al–Si

© 2021 г. П. А. Лазарев^{1, 2,} *, А. Е. Сычев¹, О. Д. Боярченко¹, А. В. Аборкин²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Российская академия наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ²Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия

> **e-mail: lazarev@ism.ac.ru* Поступила в редакцию 26.05.2021 г. После доработки 20.06.2021 г. Принята к публикации 20.06.2021 г.

Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) получены легкие интерметаллидные сплавы в системе Ti–Al–Si (мас. %): 37Ti–50Al–13Si, 74.1Ti–6.3Al–19.6Si и 41.53Ti–16.71Al–41.76Si. Из смеси состава (мас. %): 74.1Ti + 6.3Al + 19.6Si получен однофазный образец Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25}. Его прочность на сжатие составила 19 МПа, среднее значение микротвердости $HV_{\rm u}$ – 10690 МПа, пористость – 41.5%, гидростатическая плотность – 2.3 г/см³.

Ключевые слова: интерметаллиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, система Al–Ti–Si, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X21110087

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные конструкционные материалы с низкой плотностью и улучшенными механическими свойствами представляют большой интерес для автомобильной и авиакосмической промышленностей [1]. Интерметаллические соединения на основе системы Ti—Al сочетают в себе хорошие механические свойства, высокое сопротивление ползучести, стойкость к окислению и низкую плотность [2, 3].

Сплавы на основе титана с другими легкими элементами (алюминием, кремнием) благодаря превосходной стойкости к окислению при температурах до 800°С, очень хорошей стойкости к ползучести и правильному соотношению механических свойств и плотности могут заменить используемые в настоящее время никелевые или железные сплавы в аэрокосмической или автомобильной промышленности [3].

Кремний является привлекательным кандидатом как армирующая составляющая Ti_5Si_3 в композите на основе TiAl [4–7]. Это связано с тем, что фаза Ti_5Si_3 обладает высокими твердостью и прочностью, а также хорошо совместима с матрицами на основе алюминида титана благодаря близости коэффициентов теплового расширения TiAl. Кроме того, кремний имеет низкую плотность (2.34 г/см³). Для системы Ti–Al Si является одним из наиболее привлекательных элементов, повышающих сопротивление ползучести сплавов за счет фазы Ti_5Si_3 в качестве упрочняющей составляющей.

В системе Ti–Al–Si могут образоваться тройные соединения: Ti₂AlSi₃ (τ_2), Ti₆AlSi₃, Ti₄AlSi₇, Ti₇Al₅Si₁₂ (τ_1) и Ti₅Al₁₂Si₃ [8, 9]. В богатом алюминием углу тройной системы Al–Si–Ti существуют следующие фазы [10]:

1) TiAl₃, до 15 ат. % Al может быть заменено Si в решетке — Ti(AlSi)₃;

2) $Ti_7A_{15}Si_{12}$ (фаза τ_1) стабильна ниже 900°С и может содержать от 17 до 42 ат. % Si;

3) Ti(AlSi)₂ (фаза τ_2) содержит больше кремния — от 38 до 46 ат. %.

Предел растворимости Ті составляет около 0.1 ат. % во всех трех сплавах Al–Si и практически не зависит от содержания Si в диапазоне от 4.5 до 9.5 ат. %. Растворимость Тi в тройной системе Al–Si–Ti ниже, чем в бинарной системе Al– Ti, где она составляет 0.12–0.15 ат. % [11]. Когда концентрация Ti в расплаве меньше предела растворимости, интерметаллические частицы TiAlSi со временем растворяются и дальнейшего измельчения зерен не происходит.

Существуют различные способы получения интерметаллидных сплавов на основе Ti–Al–Si: плавление, механическое легирование, реакци-

Смесь	С, мас. %			
CMCCD	Ti	Al	Si	
1	37.0	50.0	13.0	
2	74.10	6.30	19.60	
3	41.53	16.71	41.76	

Таблица 1. Составы исходных реакционных смесей

онное спекание [5–7]. Получение сплавов на основе Si, содержащих TiAl, методом металлургии ограничено эвтектическими и доэвтектическими сплавами на основе α_2 -Ti₃Al, поскольку они чрезвычайно хрупки из-за первичных силицидов, образующихся при затвердевании [11]. В связи с этим актуальны разработка и применение новых способов синтеза интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al–Ti–Si, которые позволят получить легкий материал с новыми свойствами. Одним из таких способов является самораспространими из таких способов является синтез (**CBC**) [5–7].

Целью настоящей работы является получение тройных сплавов на основе системы Ti–Al–Si методом CBC и исследование их структуры и свойств.



Рис. 1. Кривые нагревания СВС в системе Ti-Al-Si.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза сплавов применялись порошки металлов: Si (кремний полупроводниковый (солнечный), ~100 мкм, не менее 99 мас. %), Ti (ПТМ, <100 мкм, 99.2 мас. %) и Al (АСД-4, ~10 мкм, 99.2 мас. %). Из порошков готовились реакционные смеси (табл. 1).

Порошковые смеси получали сухим смешиванием в барабанной мельнице со стальными шарами в течение 1 ч. Из каждой смеси прессовались образцы массой 3 г, диаметром 12 мм с относительной плотностью 0.55-0.65. Эксперименты проводились в нагревательной печи с внутренним диаметром 15 и высотой 70 мм в среде аргона при давлении 1 атм. Изменение температуры образца регистрировалось WRe5/WRe20-термопарой. Для точной регистрации температуры в нижней части образца делалось отверстие, в которое вводился спай термопары. Установка для проведения экспериментов предварительно вакуумировалась и затем заполнялась аргоном до давления 1 атм. Образцы нагревались в печи до инициирования СВС-реакции, сразу после начала горения питание печи отключалось. Образцы оставались в печи до полного ее остывания.

Синтезированные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 и электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. РФА проводился в программе Crystallographica Search-Match [12] с использованием базы данных ICDD PDF2 [13]. Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Испытания на прочность при сжатии проводились на установке INSTRON-1195. Микротвердость HV_{μ} измерялась на приборе микро-комби-тестер CSM по стандартной методике на шлифованных образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные кривые нагревания CBC-процессов для образцов различного состава (табл. 1). Для всех исследованных составов CBC-процесс протекал в режиме теплового взрыва. При нагревании до температуры инициирования CBC-реакции (точки *A*) образец мгновенно загорался, а его температура резко поднималась до максимального значения (точки *B*). В табл. 2 приведены температуры инициирования, максимальные температуры горения и скорости нагрева образца до момента инициирования CBC-реакции.

Интересно отметить, что в зависимости от состава меняется время нагрева образца до момента инициирования СВС-реакции. Для образца 1 время нагрева составляет 141 с, для образца 2 – 140 с,

Смесь	Температура инициирования CBC-реакции (точка A), °C	Максимальная температура CBC-реакции (точка <i>B</i>), °C	Скорость нагрева образца °C/с
1	677	1143	4.7
2	399	1259	2.7
3	479	979	3.7

Таблица 2. Параметры СВС

а для образца 3 – 123 с. Скорее всего, это может быть связано с теплопроводностью образцов различного состава, морфологией исходных реагентов и скоростью прогрева их до момента инициирования реакции. Подход, основанный на анализе теплопроводности спрессованных металлических порошковых материалов, подобии их механических и теплофизических свойств. а также на результатах контактной теории прессования, был использован для СВС-систем в [14]. Так, при температуре инициирования СВС-реакции удельная теплоемкость реакционных компонентов сильно различается и составляют 630-640 Дж/(кг К) для Ti, 1100-1200 Дж/(кг K) для Al и 880-920 Дж/(кг K) для Si [15, 16]. Величина теплопроводности λ также значительно различается для Ті, Аl и Si. Полученный результат требует дополнительного изучения.

Фазовый состав синтезированных сплавов представлен на рис. 2. Рентгенофазовый анализ образца 1 показал (рис. 2а), что в продуктах CBC-реакции присутствуют интерметаллидные фазы Ti(Al_{2.4}Si_{0.6}) (PDF-01-071-4039), Ti₂AlSi₃, силицид титана Ti₅Si₃ и непрореагировавший Al. Фаза Ti(Al_{2.4}Si_{0.6}) имеет тетрагональную решетку с параметрами a = 3.80034(85) Å, c = 8.56866(238) Å. Синтезированный сплав 2, по результатам РФА (рис. 26), однофазный, основным продуктом реакции является фаза Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25} (PDF-01-079-2701), которая впервые описана в [18]. Фаза Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25} имеет гексагональную решетку, a = 7.493 Å, c = 5.175 Å, что полностью совпадает с результатам и [17, 18].

Сплав 3 содержит (рис. 2в) тройную фазу Ti_2AlSi_3 (PDF-00-056-1144), силицид титана TiSi и непрореагировавшие Si и Al, являющиеся результатом большого содержания кремния в исходной смеси [19]. Фаза Ti_2AlSi_3 обладает орторомбической решеткой с параметрами a = 3.600(1) Å, b = 13.521(2) Å, c = 3.599(1) Å [20]. Результаты определения параметров кристаллических решеток в сравнении с литературными данными приведены в табл. 3.

Синтезированные образцы имеют однородную структуру с высокой остаточной пористостью, что, скорее всего, связано с примесным газовыделением, различной скоростью диффузии в объем Ti, Si, и Al и с изменением молярного объема в процессе реакции, что также отмечалось в [5].

Устранения этого недостатка можно достичь применением дополнительного CBC-прессования/уплотнения горячего продукта синтеза [21]. Энергодисперсионный анализа сплава 1 (рис. 3) показал, что кроме обнаруженных РФА фаз (рис. 2а) в материале присутствуют вторичные фазы окси-



Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и исходной смеси Ti + Al + Si (г).

	Параметры решетки, Å			
Фаза	настоящая работа	литературные данные		
Ti(Al _{2.4} Si _{0.6})	a = 3.80034	<i>a</i> = 3.639 [19]		
	b = 3.80034	b = 3.601		
	c = 8.56866	c = 7.004		
		a = 3.780 [17]		
		b = 3.780		
		c = 8.520		
Ti ₅ Al _{0.75} Si _{2.25}	<i>a</i> = 7.493	a = 5.170		
	—	b = 7.552		
	c = 5.175	c = 13.051 [18]		
Ti ₂ AlSi ₃	a = 5.175	a = 3.597 [19]		
-	b = 13.521	b = 13.532		
	c = 3.599	c = 3.597		

Таблица 3. Параметры решетки полученных фаз

да алюминия Al_2O_3 (рис. 3, точки 11–13) и силицида титана Ti_5Si_4 (рис. 3, точки 7, 8), находящегося в основном на поверхности пор. Максимальное содержание кремния соответствует фазе Ti_2AlSi_3 , зерна которой имеют пластинчатую форму (рис. 3, точки 4–6), имеющей средний состав (ат. %): 17.1 Al, 49.6 Si и 33.3 Ti.

Синтезированный сплав 2 также имеет высокую остаточную пористость с размерами макропор и полостей сферической формы от 200 до 1500 мкм. На рис. 4 представлена микроструктура поверхности излома сплава 2. Поверхность излома соответствует хрупкому внутризеренному характеру разрушения с однородной плотноупакованной микроструктурой. Поверхности скола плоские и гладкие. Наблюдаются относительно ровные участки разрушения, ориентационно не



Рис. 3. Микроструктура и результаты энергодисперсионного анализа сплава 1.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

связанные с плоскостями скола. Наряду с признаками хрупкого разрушения имеются признаки пластической деформации.

Энергодисперсионный анализ образца 2, содержащего наибольшее количество Ті, показал, что основой данного сплава являются глобулярные частицы размером около 8–10 мкм, состав которых соответствует фазе $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ (Ti – 62.2 ат. %, Al – 7.7 ат. %, Si – 30.1 ат. %), окруженные матрицей на основе TiAl_x (рис. 5).

На рис. 6 представлена микроструктура поверхности излома сплава 3 (табл. 1). Поверхность излома также имеет хрупкий внутризеренный характер разрушения. Сплав 3 имеет неоднородную структуру. Наблюдается высокая остаточная пористость. Энергодисперсионный анализ показал, что интерметаллидные зерна Ti_2AlSi_3 (рис. 7, точки 6—8) имеют включения на основе TiSi и TiSi_2 (рис. 7, точки 9—11). Между зернами Ti_2AlSi_3 располагаются зерна карбида кремния SiC и частицы непрореагировавшего кремния. На поверхности пор также обнаружены зерна карбида кремния SiC.

Вследствие высокой остаточной открытой и закрытой пористости синтезированные сплавы весьма хрупкие и имеют низкую прочность. Прочность на сжатие сплава 1 имеет среднее значение 20.4 МПа. Микрответдость HV_{μ} сплава лежит в диапазоне 2070—6970 МПа. Большой разброс значений твердости может быть связан с замещением кремния в алюминиде титана и образованием мелких частиц силицидов титана в матрице Ti—Al [22]. Гидростатическая плотность сплава 3 составила 3.1 г/см³.

Интерметаллидный сплав $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ (состав 2) имеет прочность на сжатие 19.0 МПа и среднее значение микротвердости HV_{μ} 10690 МПа. В работе [22] близкие значения имел силицид титана Ti_5Si_3 в тройном сплаве сплаве Ti-Al-Si. Гидростатическая плотность составила 2.3 г/см³, что сильно отличается от теоретической 3.68 г/см³ ввиду высокой пористости образца – 41.5%.

Сплав 3 с относительно равным весовым содержанием элементов Ті и Si (табл. 1) имел плотность 2.4 г/см³ и пористость 42.7%. Предел прочности на сжатие — 20.7 МПа. Вследствие высокой пористости измерить микротвердость не удалось.

На основе приведенных результатов можно сделать вывод о том, что наиболее оптимален состав сплава 2. Можно предположить следующий механизм его формирования. При повышении температуры происходит твердотельная диффузия кремния в титан. Согласно равновесной фазовой диаграмме [23], при твердотельной диффузии Si в Ti первой образуется фаза Ti_3Si , затем фазы Ti_5Si_3 и $TiSi_2$. Однако фаза Ti_3Si является нестабильной при температурах выше 1170°С и распадается на β -Ti и Ti_5Si_3 . Поэтому, скорее всего, иницииро-



Рис. 4. Микрофотография (а) и микроструктура поверхности излома (б, в) сплава 2.



Рис. 5. Микрофотография образца 2.

вание CBC-реакции происходит при температуре образование жидкой фазы алюминия, который плавится и смачивает частицы Ті и Si. Титан, растворяясь в расплаве Al, образует интерметаллидную фазу TiAl₃. Титан также с большей вероятностью реагирует с Si с образованием интерметаллических соединений Ti–Si. Согласно [23, 24], в двойном соединении TiAl₃ вплоть до 15 ат. % происходит замещение алюминия кремнием с образованием тройного интерметаллида Ti(Al, Si)₃. При насыщении TiAl₃ атомами Si на поверхности Ti(Al,Si)₃ создается высокая концентрация атомов Si, Ti и расплава Al, что приводит к образованию τ_2 -фазы Ti(AlSi)₂ [8, 10]. В нашем случае в богатом титаном углу соотношение исходных компонентов в смеси 2 (табл. 1) приводит к формированию термодинамически стабильной фазы Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25}, что, скорее всего, является следствием полной растворимости атомов Siв соединении TiAl₃.

На рис. 8 представлена диаграмма состояния Ti–Al–Si, изотермический разрез при 1200°С [25], на которую нанесены точки, соответствующие тройным фазам: $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ (точка 1), $Ti(Al_{2.4}Si_{0.6})$ (точка 2) и Ti_2AlSi_3 (точка 3), синтезированным в данной работе.



Рис. 6. Микроструктура поверхности излома (а) и микрофотография фрагмента скола сплава 3 (б).



Рис. 7. Микрофотография и результаты энергодисперсионного анализа сплава 3.



Рис. 8. Диаграмма состояния Ti–Al–Si, изотермический разрез при 1200°С [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты показывают, что легкие сплавы на основе системы Ti–Al–Si составов (мас. %): 37Ti–50Al–13Si, 74.1Ti–6.3Al–19.6Si и 41.53Ti–16.71Al–41.76Si могут быть успешно получены методом CBC.

Из смеси 74.1 мас. % Ті + 6.3 мас. % АІ + + 19.6 мас. % Si был получен однофазный продукт состава Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25}. Прочность на сжатие данного материала составила 19 МПа со средним значением микротвердости HV_{μ} 10690 МПа, его пористость составила 41.5%, а гидростатическая плотность 2.3 г/см³.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.Д. Ковалева за проведение рентгенофазового анализа и О.В. Белоусову за измерение пористости и плотности образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Leyens C., Peters M.* Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications / Eds. Leyens C., Peters M. Weinheim: Wiley, 2003. P. 532.
- Kothari K., Radhakrishnan R., Wereley N.M. Advances in Gamma Titanium Aluminides and Their Manufacturing Techniques // Prog. Aerospace Sci. 2012. V. 55. P. 1–16.

https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.04.001

- 3. *Mondolfo L.F.* Aluminium Alloys: Structure and Properties. London: Butterworths. 1976. P. 385–387.
- 4. *Koch C.C.* Intermetallic Matrix Composites Prepared by Mechanical Alloying a Review // Mater. Sci. Eng., A. 1998. V. 244. № 1. P. 39–48.
- 5. Knaislova A., Novak P., Cabibbo M., Prusa F., Paoletti C., Jaworska L., Vojtech D. Combination of Reaction Synthesis and Spark Plasma Sintering in Production of Ti– Al–Si Alloys // J. Alloys Compd. 2018. V. 752. № 5. P. 317–326.
 - https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.187
- Lee J.-H., Park H.-K., Kim J.-H., Jang J.-H., Hong S.-K., Oh I.-H. Constitutive Behavior and Microstructural Evolution in Ti–Al–Si Ternary Alloys Processed by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. V. 2. P. 2247–2258. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.056
- Wang Y.J., Chen T.J., Zhang S.Q., Qin Y.H., Zhang X.Z. Effects of Partial Remelting on Microstructure of Al– Si–Ti Bulk Alloy Prepared by Cold Pressing Mixed Powders // Mater. Trans. 2016. V. 57. № 7. P. 1124– 1133.

https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016070

- Brukl C., Nowotny H., Schob O., Benesovsky F Die Kristallstruckturen von TiSi, Ti(Al, Si)₂ und Mo(Al, Si)₂// Monatsh. Chem. 1961. V. 92. S. 781–788. https://doi.org/10.1007/BF00918638
- Petzow G., Effenberg G. Ternary Alloys A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. // N. Y.: VCH, 1990. V. 8. P. 283–290.
- Perrot P. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series? Group IV: Physical Chemistry. Berlin: Springer, 2006. V. 11 (A). Pt. 4.
- Lee J.-H., Park H.-K., Jang J.-H., Hong S.-K., Oh I.-H. Amorphization Crystallization Behaviors of Ti₅₀Al₄₅Si₅ Multi-Component Powder Treated by Mechanical Alloying and Subsequent Heat Treatment // J. Alloys Compd. 2019. V. 797. P. 612–621. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.047
- Siegrist T. Crystallographica a software Toolkit for Crystallography // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. P. 418–419. http://www.crystallographica.co.uk.

- 13. International Centre for Diffraction Data. http:// www.icdd.com/
- Александров В.В., Груздев В.А., Коваленко Ю.А. Теплопроводность некоторых СВС-систем на основе алюминия // Физика горения и взрыва. 1985. № 1. С. 98–104.
- 15. Зиновьев Е.В. Теплофизические свойства материалов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. С. 221.
- Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник / Под ред. Симина Н.А. 1992. С. 29.
- Raman A., Schubert K. On The Constitution of Some Alloy Series Related to 3 TiAl. II. Investigation on Some Systems Ti–Al–Si // Z. Metallk. 1965. V. 56. P. 44–52.
- 18. https://materialsproject.org/materials/mp-1217242/
- Knaislová A., Novák P., Kopeček J., Průša F. Properties Comparison of Ti–Al–Si Alloys Produced by Various Metallurgy Methods // Materials. 2019. V. 12. № 19. P. 3084.
 https://doi.org/10.2200/me.12102084

https://doi.org/10.3390/ma12193084

- 20. https://materialsproject.org/materials/mp-1217089/
- 21. Ратников В.И., Боровинская И.П., Прокудина В.К. Опытное оборудование для процессов СВС. Без-

опасность и стандартизация // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 1. С. 34–41. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-1-34-41

- 22. Novak P., Michalcova A., Serak J., Vojtech D., Fabian T., Randakova S., Prusa F., Knotek V., Novak M. Preparation of Ti–Al–Si Alloys by Reactive Sintering. // J. Alloys Compd. 2009 V. 470. № 1–2. P. 123–126. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.046
- Raghavan V. Al–Si–Ti (Aluminum–Silicon–Titanium) // J. Phase Equilb. Diffus. 2009. V. 30. № 1. P. 82–83.
- Pauling File // Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database) / Ed. Villars P. Al–Si–Ti Isothermal Section of Ternary Phase Diagram. Heidelberg: Springer, 2016. https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0976531
- Liu S., Weitzer F., Schuster J.C., Krendelsberger N., Du Y. On the Reaction Scheme and Liquidus Surface in the Ternary System Al–Si–Ti // Int. J. Mater. Res. 2008. V. 99. V. 7. P. 705–711. https://doi.org/10.3139/146.101702
- 26. Вадченко С.Г., Пономарев В.И., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пористых материалов на основе Ti–Si–Al–C // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С. 53–60.