# СОДЕРЖАНИЕ

# Том 58, номер 9, 2022

Исследование состава гептасульфида рения, полученного различными способами	
Н. Б. Егоров, Е. А. Исаева	931
Механические напряжения в пленках $\mathrm{SiN}_x$ при химическом осаждении из газовой фазы в плазме высокой плотности	
Н. С. Ковальчук, С. А. Демидович, Л. А. Власукова, И. Н. Пархоменко, Ф. Ф. Комаров	938
Синтез композиционных порошков ${ m B_4C/ZrB_2}$ методом карбидоборного восстановления для изготовления керамики	
Т. С. Гудыма, Ю. Л. Крутский, Е. А. Максимовский, А. В. Ухина, А. И. Апарнев, А. И. Смирнов, Н. Ф. Уваров	945
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе ${ m Ti-}{ m B-}{ m Fe}$ с добавкой ${ m AlN}$	
Д. Ю. Ковалев, А. В. Болоцкая, М. В. Михеев	956
Прямой синтез наночастиц меди и ее оксидов из объемного образца методом индукционной потоковой левитации	
А. А. Капинос, А. Н. Марков, А. Н. Петухов, К. В. Отвагина, О. В. Казарина, А. В. Воротынцев	965
Высокотемпературный синтез материалов на основе ${ m Mo_3Al_2C}$ при горении порошковых смесей ${ m MoO_3}+{ m Al}+{ m C}+{ m Al_2O_3}$	
Д. Ю. Ковалев, В. А. Горшков, О. Д. Боярченко	973
Исследование влияния способа получения легированной шихты на условия выращивания монокристаллов LiNbO3:B:Mg и их свойства	
И. В. Бирюкова, И. Н. Ефремов, С. М. Маслобоева, М. Н. Палатников	982
Эволюция структуры и магнитных свойств ВТСП ${ m YBa_2Cu_3O_{6.92}}$ в процессе золь—гель-синтеза	
Н. Г. Трусевич, А. А. Вишнёв, К. С. Пигальский, Л. Г. Мамсурова, Л. И. Трахтенберг	990
Кинетика фазообразования и кристаллизации пирохлоров ${\rm Ln_2Ti_2O_7}$ ( ${\rm Ln=Gd, Lu}$ ) из наноразмерных прекурсоров	
А.В.Шляхтина, Г.А.Воробьева, А.В.Леонов, А.Н.Щеголихин, С.А.Черняк, Е.Д.Балдин, А.Н.Стрелецкий	998
Получение кадмия, цинка и теллура квалификации 6N5 (99.99995%) кристаллизационными методами	
В. Н. Абрютин, Н. А. Потолоков, И. И. Марончук, М. Н. Бреховских, Т. К. Менщикова, В. А. Федоров	1017
Аналитическое сопровождение процесса получения теллура Т 000	
О. В. Лундовская, А. Р. Цыганкова, Н. А. Орлов, Ф. В. Яцунов	1024
Получение объемных слитков спин-поляризованного бесщелевого полупроводника ${ m Ti}_2 { m MnAl}$	
Д. Н. Борисенко, Э. В. Девятов, В. Д. Есин, Н. Н. Колесников, О. Ф. Шахлевич	1033
Особенности структуры и фазообразования сплава на основе Ti–Al–Si, полученного методом CBC-компактирования	
П. А. Лазарев, М. Л. Бусурина, А. Н. Грядунов, А. Е. Сычев, О. Д. Боярченко, А. В. Карпов	1039

УЛК 546.719:661.225.1:543.621:543.442.2:543.428.4

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

© 2022 г. Н. Б. Егоров<sup>1, \*</sup>, Е. А. Исаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия
\*e-mail: egorov@tpu.ru
Поступила в редакцию 01.04.2022 г.
После доработки 18.06.2022 г.
Принята к публикации 21.06.2022 г.

Синтезированы образцы  $Re_2S_7$  тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным способами. Определено, что по составу они практически не отличаются. Состав установлен по данным химического анализа, ИК-спектроскопии и  $P\Phi$ ЭС. Согласно химическому анализу, образцы содержат избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом  $Re_2S_7$ . Результаты ИК-спектроскопии показали, что полученные образцы  $Re_2S_7$  содержат воду, гидросульфат-ионы, а также тиоперренат-ионы. Методом  $P\Phi$ ЭС установлено, что на поверхности  $Re_2S_7$  содержатся сульфид-ионы, дисульфид-ионы и сульфат-ионы. Также показано, что рений в полученных образцах имеет нечетную степень окисления. Обсуждены возможные причины различия в структурных моделях  $Re_2S_7$ , предлагаемых в литературе.

Ключевые слова: гептасульфид рения, тиосульфат, сульфид, тиоацетамид

**DOI:** 10.31857/S0002337X22090044

# **ВВЕДЕНИЕ**

Изучение состава и свойств гептасульфида рения ( $Re_2S_7$ ) представляет интерес из-за его применения в промышленности в качестве катализатора селективного гидрирования [1] и в медицине в качестве реагента для лимфосцинтиграфии [2]. Кроме этого,  $Re_2S_7$  является осаждаемой формой в гидрометаллургии и аналитической химии рения, где предъявляются высокие требования к степени осаждения  $Re_2S_7$  и его химической чистоте [3, 4].

Для получения  $Re_2S_7$  чаще всего используют взаимодействие растворенных в воде перренатов с сероводородом или тиосульфатом натрия [5, 6]. Для аналитических целей в качестве сульфидирующих реагентов используют сульфид натрия или тиоацетамид [4, 7]. Осаждение  $Re_2S_7$  проводят в сильно кислотной среде. При этом параллельно с его образованием в растворе происходит разложение сульфидирующих реагентов с накоплением элементарной серы [8, 9] и различных ее кислородсодержащих соединений [10, 11], что в дальнейшем приводит к лишним затратам на очистку  $Re_2S_7$  и усложняет технологический процесс его получения [12, 13].

Известно [14—16], что при разных способах и условиях приготовления  $Re_2S_7$  на его поверхности наблюдаются различия в химическом составе, что влияет на его физико-химические свойства.

Цель работы — сравнение состава  $Re_2S_7$ , полученного тиосульфатным, сульфидным или тиоацетамидным способами.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $NaReO_4$  "ч. д. а.",  $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$  "ч. д. а.",  $Na_2S\cdot 9H_2O$  "ч. д. а." и  $CH_3CSNH_2$  (Sigma-Aldrich). Получение  $Re_2S_7$  в солянокислой среде осуществляли тиосульфатным способом по методике, описанной в [17], сульфидным и тиоацетамидным способами — по методикам, описанным в [4].

После получения из всех образцов  $Re_2S_7$  экстрагировали элементарную серу (S), пятикратно обрабатывая их толуолом (по 10 мл), при комнатной температуре. После экстракции толуол из образцов удаляли в вакууме.

Полученные образцы  $Re_2S_7$  растворяли в аммиачном растворе пероксида водорода, удаляли избыток последнего при нагревании и анализировали на содержание рения и серы на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 (в каждом образце  $Re_2S_7$  не менее трех раз).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ( $\nu \sim 9.4 \, \Gamma$ Гц) Spinscan X (ADANI) в интервале магнитных полей

Способ получения $Re_2S_7$	Среднее значение $\Sigma S/R$ е в объеме $Re_2S_7$	Значение $\Sigma S/Re$ на поверхности $Re_2S_7$ (РФЭС)
Тиосульфатный	3.59	2.88
Сульфидный	3.86	2.50
Тиоацетамидный	3.74	3.18
Сероводородный [15]	3.80	3.85
Тиомочевинный [15]	3.00	2.83

**Таблица 1.** Результаты количественного соотношения между рением и серой в образцах  $Re_2S_7$ , полученных различными способами

от 50 до 550 мТл при амплитуде модуляции 0.3 мТл и мощности 0.3 мВт.

ИК-спектры отражения снимали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы перетирали с бромидом калия.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре D8 DISCOVER (Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.154056$  нм).

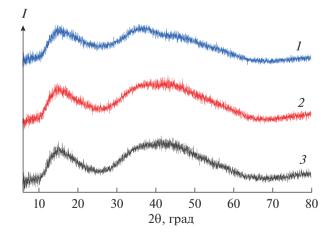
Размер и распределение частиц  $Re_2S_7$  определяли с помощью анализатора DelsaMax PRO.

Рентгенофотоэлектронные спектры (**РФЭС**) получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом  $AlK_{\alpha}$  (1486.74 эВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы  $Re_2S_7$  представляли собой порошки черного цвета, состоящие из частиц, размер которых варьируется в диапазоне от 100 до 140 нм со средней дисперсией не более 30%.

В табл. 1 представлены результаты количественного химического анализа полученных образцов  $Re_2S_7$ , которые сопоставлены с литературными данными. Видно, что в образцах содержит-



**Рис. 1.** Дифрактограммы  $Re_2S_7$ , полученного тиосульфатным (*I*), сульфидным (*2*), тиоацетамидным способом (*3*).

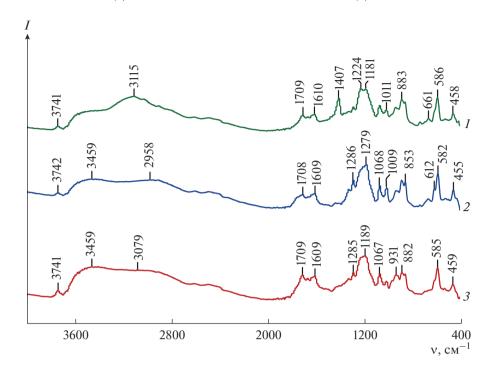
ся небольшой избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом  $Re_2S_7$ , что согласуется с ранее полученными результатами [8, 15, 16].

Известно, что соединения, содержащие ионы рения с нечетной степенью окисления ( $Re^{3+}$ ,  $Re^{5+}$ ,  $Re^{7+}$ ), не дают сигнала ЭПР, в отличие от соединений с ионами рения, имеющими четную степень окисления ( $Re^{2+}$ ,  $Re^{4+}$ ,  $Re^{6+}$ ) [18]. Наши результаты показали, что в полученных образцах  $Re_2S_7$  отсутствует сигнал ЭПР. Это свидетельствует о том, что рений, входящий в состав полученных образцов, имеет нечетную степень окисления.

На рис. 1 представлены дифрактограммы исследуемых образцов  $Re_2S_7$ , наличие широких полос указывает на то, что они рентгеноаморфны. Для всех образцов в области углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $65^\circ$  наблюдаются один широкий рефлекс и один более выраженный пик в диапазоне углов от  $10^\circ$  до  $25^\circ$ . Из такого ограниченного набора рефлексов пик в области малых углов, в силу своей интенсивности и четкости, был выбран для сравнения с дифракционными данными, приведенными в карточках ICDD 00-012-0659 и PDF 00-014-0526, которые содержат одинаковые сведения о межплоскостных расстояниях (d) и параметрах элементарной ячейки  $Re_2S_7$ .

Сопоставление показало, что значения рефлексов исследуемых образцов  $Re_2S_7$  не совпадают со справочными данными. В диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $25^\circ$  пик у образцов  $Re_2S_7$ , синтезированных тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным способами, имеет значения 15.23, 15.17, 15.27 соответственно. В картотеке для пика в этой области приводится значение угла  $2\theta$ , равное  $17.30547^\circ$ .

Несмотря на неоднократные попытки синтезировать указанными способами  $Re_2S_7$ , имеющий значение пика  $\sim 17^\circ$ , соответствующее картотеке, не удалось. При этом было замечено, что на положение пика на дифрактограммах влияют условия синтеза  $Re_2S_7$ , такие как температура, наличие или отсутствие ультразвука при промывке и последовательность выполнения операций при пробоподготовке. В результате были получены дифрактограммы образцов при одинаковых условиях



**Рис. 2.** ИК-спектры отражения—поглощения  $Re_2S_7$ , полученного тиоацетамидным (1), сульфидным (2), тиосульфатным способом (3).

съемки, в которых значение пика в области малых углов варьировалось в диапазоне от 15.0° до 15.6°, при этом количество рефлексов всегда оставалось одинаковым.

В базе данных ICDD 00-012-0659 приведена ссылка на работу [19], из которой взяты значения d и интенсивности рефлексов для  $Re_2S_7$ . В этой работе лишь уточнялись структурные данные  $Re_2S_7$ , которые были получены этими же авторами в более ранней работе [20]. В первой работе сообщается об условиях сероводородного синтеза  $Re_2S_7$  и уточняется, что рентгенограмма порошка  $Re_2S_7$  была получена после его нагревания при температуре  $120^{\circ}$ С в атмосфере азота. Это было необходимо для улучшения получаемого изображения и обработки рентгенограммы. Таким образом, сведений, содержащихся в базе данных ICDD 00-012-0659, недостаточно для однозначной диагностики синтезированных образцов  $Re_2S_7$ .

ИК-спектры поглощения образцов  $Re_2S_7$  вследствие малой интенсивности и расплывчатости спектральных линий оказались малоинформативными, поэтому выявление различий в образцах осуществляли с использованием сравнения их ИК-спектров, полученных на приставке диффузного отражения (рис. 2).

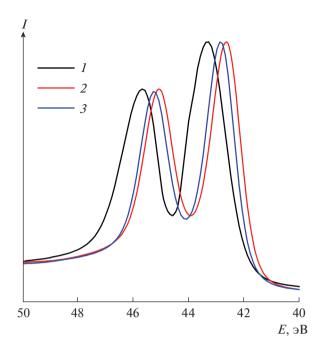
Анализ ИК-спектров показал, что в них присутствуют: сложная расщепленная система полос с максимумами в области 1030-1410 см $^{-1}$ , раздвоенная полоса с максимумами  $\sim 855$  и 880 см $^{-1}$ , а так-

же полосы с максимумами  $\sim$ 585,  $\sim$ 612 и  $\sim$ 457 см $^{-1}$ , характерные для валентных и деформационных колебаний SO-групп и SO<sub>H</sub>-групп, принадлежащих гидросульфат-ионам (HSO $_4^-$ ) [21, 22]. Кроме этих полос в ИК-спектре исследуемых образцов присутствуют пики в области 900—950 см $^{-1}$  с максимумами  $\sim$ 910 и  $\sim$ 930 см $^{-1}$ , характерные для валентных колебаний ReO-групп, принадлежащих тиоперренат-ионам [23, 24].

Широкие полосы валентных колебаний ОНгрупп и наличие нескольких максимумов в области деформационных колебаний ОН-групп имеются у всех образцов  $Re_2S_7$ . Это свидетельствует о наличии неравноценных по прочности водородных связей молекул воды, входящих в состав образцов  $Re_2S_7$  и находящихся на их поверхности.

На рис. 3 и 4 представлены  $Re4f_{7/2}$ - и  $S2p_{3/2}$ -спектры, а в табл. 2 приведены значения максимумов в  $P\Phi \ni C$  образцов  $Re_2S_7$ , полученных в данной работе и известных из литературы.

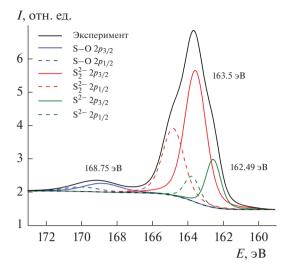
В Re4f-спектре каждого образца присутствуют два пика, которые относятся к спин-орбитальному дублету Re4f<sub>7/2</sub> и Re4f<sub>5/2</sub>, характерному для атомов рения (рис. 3). Положения максимумов Re4f<sub>7/2</sub> образцов, синтезированных тиоацетамидным и сульфидным способами, различаются незначительно ( $\sim$ 0.21 эВ). У образца, полученного тиосульфатным способом, максимумы смещены в область меньших энергий связи и относительно Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>,



**Рис. 3.** Нормированные сглаженные Re4f-спектры Re $_2$ S $_7$ , полученного тиосульфатным (I), тиоацетамидным (I), сульфидным способом (I).

синтезированного тиоацетамидным способом, разница составляет  $\sim 0.45$  эВ.

В РФЭС величину энергии связи используют для определения степени окисления элементов. В справочных изданиях отсутствует значение энергии связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  для  $\text{Re}_2\text{S}_7$  [25, 26]. Энергия связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  в дисульфиде рения ( $\text{ReS}_2$ ), в котором рений имеет степень окисления 4+, имеет значение 41.5 эВ [27]. Регистрация бо́льших энергий связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  в исследуемых образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  указывает на то, что рений в них имеет бо́льшую степень окисления, чем 4+ [28]. Если считать, что различие в 1 эВ приводит к изменению степени окисления на одну единицу, то в исследуемых образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  рений имеет степень окисления не ниже 5+. При этом полученные данные указывают на то, что в ис-



**Рис. 4.** Сглаженный S2p-спектр  $Re_2S_7$ , полученного сульфидным способом.

следуемых образцах степень окисления рения не равна 7+. Если бы рений находился в  $Re_2S_7$  в своей высшей степени окисления, то значения энергии связи  $Re4f_{7/2}$  соответствовали бы величине  $\sim$ 44.5 эВ. Данное предположение согласуется с сопоставлением энергий связи  $Re4f_{7/2}$  для оксидов рения —  $ReO_2$  и  $Re_2O_7$ . Так, в [26] для  $ReO_2$  приводятся значения 42.3, 43.2 и 43.6 эВ, а для  $Re_2O_7$  — 46.7 и 46.6 эВ, что отличается не менее чем на 3 эВ и, соответственно, на 3 единицы степени окисления для рения в меньшей и высшей степенях окисления.

Сравнение энергий связи  $Re4f_{7/2}$  для образцов  $Re_2S_7$ , полученных в данной работе, с известными из литературе показало, что значение колеблется от 42.4 до 43.5 эВ [14—16]. На положение максимума  $Re4f_{7/2}$  влияет не только способ получения  $Re_2S_7$ , но и какой перренат (аммония, натрия или калия) был использован для его синтеза.

S2p-спектры образцов  $Re_2S_7$  одинаковы по своей структуре и близки по энергетическим парамет-

**Таблица 2.** Результаты РФЭС образцов Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

Способ получения $\mathrm{Re}_2\mathrm{S}_7$	Do4f		$S_2^{2-}/S^{2-}$		
	Re4f <sub>7/2</sub>	S <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Тиосульфатный	43.28	162.91	163.87	169.36	2.38
Сульфидный	42.62	162.49	163.50	168.75	3.91
Тиоацетамидный	42.83	162.50	163.50	169.09	4.30
Сероводородный [15]	42.90	_	163.90	169.60	_
Тиомочевинный [15]	43.50	_	163.90	169.90	_

рам, поэтому на рис. 4 приведен S2p-спектр  $Re_2S_7$ , полученного сульфидным способом.

Количественные соотношения на поверхности образцов  $Re_2S_7$  между рением и серой определяли по отношению площадей уровней  $Re4f_{7/2,5/2}$  и  $S2p_{1/2,3/2}$  в РФЭС. Как видно из данных табл. 1, на поверхности исследуемых образцов регистрируется меньшее соотношение серы и рения, чем среднее соотношение серы и рения, найденное атомно-эмиссионном анализом. Снижение количества серы на поверхности образцов  $Re_2S_7$  может быть связано с частичным ее нахождением в виде  $HSO_4^-$ -ионов. Их наличие может быть результатом адсорбции поверхностью  $Re_2S_7$  при его синтезе, а также частичным окислением поверхностных атомов серы кислородом воздуха на стадиях пробоподготовки  $Re_2S_7$ .

Деконволюция спектров S2p-уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов (рис. 4). Данные полосы были отнесены нами к сульфид-ионам (S $^{2-}$ ), дисульфид-ионам (S $^{2-}$ ) и SO $^{2-}_4$ -ионам (табл. 2).

Обнаружение  $SO_4^{2-}$ -ионов на поверхности образцов  $Re_2S_7$  в РФЭС соответствует данным ИКспектроскопии, согласно которым в образцах присутствуют  $HSO_4^-$ -ионы. В то же время наличие у образцов Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> в ИК-спектрах колебаний ReOгрупп не подтверждается данными РФЭС. Если бы эти группы присутствовали в образцах, то в их Re4f-спектрах регистрировались пики в области больших энергий связи [25, 26], что не наблюдается. Данный факт можно объяснить тем, что ИК-излучение имеет большую проникающую способность, чем рентгеновское излучение РФЭС, и поэтому позволяет регистрировать состав образца не только на его поверхности, но и в объеме. Поэтому полученные ИК-спектры отражения содержат также данные о поглощающих группах в образцах  $Re_2S_7$ . Присутствие в ИК-спектрах колебаний ReO-групп, которые были объяснены нами наличием в образцах тиоперренат-ионов, указывает на то, что при синтезе Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> в кислотной среде образующаяся элементарная S частично окклюдирует ренийсодержащие соединения, экранируя их, и тем самым препятствует полному протеканию реакции замещения атомов кислорода в тиоперренат-ионах на атомы серы.

В работе [29] авторы пришли к выводу, что  $Re_2S_7$  содержит как  $S^{2-}$ -, так и  $S_2^{2-}$ -ионы. Однако в работах [30, 31] на основании совокупности данных анализов EXAFS и XANES было высказано предположение, что  $Re_2S_7$  можно описать структурой  $Re_2^{3.5}(S_2^{2-})_{3.5}$ , которая содержит исключительно  $S_2^{2-}$ ионы. С этим не согласны авторы [32], которые

после изучения сульфидных соединений рения методами EXAFS и XANES предложили рассматривать соединения  $\operatorname{ReS}_4$  и  $\operatorname{Re}_2S_7$  как члены континума структур  $\operatorname{ReS}_{1.5-1}(S_2)_{1-1.5}$ , которые отличаются только соотношением  $\operatorname{S}_2^{2-}/\operatorname{S}^{2-}$ . При этом  $\operatorname{Re}_2S_7$ , по их мнению, следует рассматривать как  $\operatorname{Re}^V(S)_{1.5}(S_2)_1$ , т.е. как соединение с бо́льшим содержанием  $\operatorname{S}_2^{2-}$ -ионов, чем  $\operatorname{S}_2^{2-}$ . Однако найденные соотношения  $\operatorname{S}_2^{2-}/\operatorname{S}^{2-}$  у образцов  $\operatorname{Re}_2S_7$ , синтезированных в данной работе, которые определяли по отношению их площадей уровня  $\operatorname{S}2p_{3/2}$ , показывают, что  $\operatorname{S}_2^{2-}$ -ионов на их поверхности содержится значительно больше, чем  $\operatorname{S}^{2-}$  (табл. 2). Подобное соотношение между  $\operatorname{S}_2^{2-}$ - и  $\operatorname{S}^{2-}$ -ионами наблюдалось в работе [33].

Разница в структурных моделях  $Re_2S_7$ , предложенных в работах [29-32], может быть связана с тем, что образцы  $Re_2S_7$  для физических исследований были синтезированы различными химическим способами. Так, в работе [29]  $Re_2S_7$  был синтезирован сероводородным способом, в работе [30] — тиосульфатным способом, а в работе [32] способ синтеза не указан. Для определения структуры был использован  $Re_2S_7$ , приобретенный у компании Aldrich.

Наличие в структуре исследуемых образцов  $S_2^{2-}$ -ионов и образование элементарной S однозначно указывают на то, что при синтезе  $Re_2S_7$ , в котором используются химические восстановители ( $H_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $CH_3CSNH_2$ ) и растворимые перренаты в кислотной среде, протекают окислительно-восстановительные реакции. Поэтому степень окисления рения в процессе синтеза понижается и, как показали результаты ЭПР, имеет нечетное значение.

Для рения наиболее устойчивой нечетной степенью окисления ниже семи является степень окисления 5+. О возможном понижении степени окисления у рения в процессе синтеза  $Re_2S_7$  указывает и тот факт, что в химической технологии рения для улучшения процесса осаждения  $Re_2S_7$  в раствор добавляют, помимо сульфидирующих соединений, реагенты-восстановители типа гидразина или гидроксиламина [3]. В связи с этим причину структурных различий  $Re_2S_7$  следует искать в окислительно-восстановительных свойствах соединений, участвующих в синтезе и условиях его проведения.

Также стоит отметить, что технеций, ближайший химический аналог рения, в соединении  $Tc_2S_7$ , полученном сульфидным или тиосульфатным способами в кислотной среде, имеет степень окисления 4+[34-36].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Образцы рентгеноаморфного гептасульфида рения, полученного тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным методами в солянокислой среде, содержат воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом и гидросульфат-ионы, а также тиоперренат-ионы, не полностью прореагировавшие с сульфидирующими реагентами.

Отсутствие сигнала ЭПР у синтезированных образцов и данные РФЭС позволяют утверждать, что рений в  $Re_2S_7$  имеет степень окисления 5+.

Причину структурных различий  $Re_2S_7$  следует искать в окислительно-восстановительных свойствах соединений, участвующих в синтезе, и условиях его проведения.

# БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ряшенцева М.А*. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии. 1998. Т. 66. № 2. С. 175—196.
- 2. *Manuilov B.M.*, *Ermakov A.V.* Preparation and Properties of Nanocolloidal Rhenium Sulfide Solution for Lymphoscintigraphic Methods of Micrometastase Examination // Appl. Biochem. Microbiol. 2017. V. 53. № 8. P. 823–826. https://doi.org/10.1134/S000368381708004X
- 3. *Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М.* Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
- 4. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.
- 5. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. Т 5. М.: Мир, 1985. 360 с.
- 6. Антипкин Н.Р., Богородская М.А. О кинетических характеристиках обменной реакции перрената с тиосульфатом // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 6. С. 105—110.
- 7. *Юденич Д.М.* К вопросу определения рения в растворах // Тр. II Всесоюз. Совещ. по проблеме рения. М.: Наука, 1964. С. 236–238.
- 8. *Роде Е.Я., Лебедев Б.А.* Физико-химическое изучение сульфидов рения // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 5. С. 1198—1203.
- Билялова Г.А., Кузнеченкова Н.С., Богородская М.А.
   Оптимизация синтеза и очистки золя Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> в качестве носителя для первого отечественного наноколлоида <sup>99m</sup>Tc // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. № 8. С. 9–13.
- 10. Pawlak D.W., Parus J.L., Skwarek E., Janusz W. A Study of Selected Properties of Rhenium Sulphide Dispersion // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2014. V. 50. № 1. P. 387–397.

- 11. *Пальчевская Т.А.*, *Богуцкая Л.В.*, *Белоусов В.М.* Влияние способа приготовления гептасульфида рения на каталитические свойства в гидрировании нитробензола и м-нитробензойной кислоты// Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 240—243.
- 12. Чернов В.И., Медведева А.А., Синилкин И.Г., Зельчан Р.В., Брагина О.Д., Скуридин В.С. Опыт разработки инновационных радиофармпрепаратов в Томском НИИ Онкологии // Сибирский онкологический журн. 2015. Приложение № 2. С. 45—47.
- 13. *Богородская М.А*. Радиометрический анализ рения при синтезе наночастиц // Вестн. технологического ун-та. 2020. Т. 23. № 8. С. 5—10.
- 14. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. 248 с.
- 15. *Нефедов В.И.*, *Сергушин Н.П.*, *Ряшенцева М.А*. Рентгеноэлектронное исследование катализаторов сульфидов рения // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 600—602.
- 16. *Ряшенцева М.А.*, *Нефедов В.И*. Исследование сульфидов рения методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 7. С. 1642—1644.
- 17. *Бреусов О.Н.*, *Лаврентьева В.Г.* Рений семисернистый // Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1967. С. 180—181.
- 18. *Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Кокшаров Ю.А., Бузник В.М.* Получение и свойства композиционных материалов на основе ренийсодержащих наночастиц и микрогранул политетрафторэтилена // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 24—30.
- 19. *Traore K.*, *Brenet J.P.* Sur la structure cristalline de  $\text{Re}_2\text{S}_7$  // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 1959. V. 82. N0 7–9. P. 323.
- 20. *Traore K., Brenet J.P.* Preparation et quelques proprietes physicochimiques de l'heptasulfure de rhenium // C. R. Acad. Sci. 1959. V. 249. № 2. P. 280–282.
- 21. *Черняк А.С., Ясько Т.Н., Карнаухова В.К., Шепоть-ко М.Л., Рожкова Е.А.* Синтез и изучение сульфатов цезия-тантала // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 10. С. 2503—2509.
- 22. Baran J., Ilczyszyn M.M., Marchewka M.K., Ratajczak H. Vibrational Studies of Different Modifications of the Sodium Hydrogen Sulphate Crystals // Spectrosc Lett. 1999. V. 32. № 1. P. 83–102. https://doi.org/10.1080/00387019909349969
- 23. *Müller A., Schmidt K.H., Ahlborn E.* Schwingungsspektrum und normalkoordinatenanalyse von  $CrO_3Br^-$  zur zuordnung der schwingungsspektren von molekülen und ionen des typs  $MO_3X^{n-}$  (M = Cr, Mn, Tc, Re; X = F, Cl, Br, S; n = 0.1) // Spectrochim Acta. Part. A. 1973. V. 29. P. 1773–1788. https://doi.org/10.1016/0584-8539(73)80164-3
- 24. *Krebs B., Müller A., Beyer H.* Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Alkali-monothioperrhenaten // Z. Anorg Allg. Chem. 1968. V. 362. № 1–2. P. 44–50. https://doi.org/10.1002/zaac.19683620108
- 25. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1992. 261p.
- 26. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr. NIST Standard Reference

- Database 20, Version 3.4 (web version), 2003. http://srdata.nist.gov/xps/
- 27. *Davis S.M.* Photoemission Studies of Rhenium Disulfide Oxidation: Altered Core-Level Structure and Reactivity of Defect Sites // Catal. Lett. 1989. V. 2. P. 1–8. https://doi.org/10.1007/BF00765324
- 28. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йохансон Г., Бергмарк Т., Карлсон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
- 29. *Muller A., Krickemeyer E., Bogge H., Ratajczak H., Armatage A.* A building Principle of Amorphous Chalcogenides of Transition Metals: The "Extrusion" of the Electron-Rich Cluster [Re<sub>4</sub>S<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CN)<sub>10</sub>]<sup>8−</sup> from a-Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 106. № 7. P. 800−803. https://doi.org/10.1002/anie.199407701
- 30. *Hibble S.J., Walton R.I.* X-Ray Absorption Studies of Amorphous Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> // Chem. Commun. 1996. № 18. P. 2135–2136. https://doi.org/10.1039/CC9960002135
- 31. *Hibble S.J., Walton R.I., Feaviour M.R., Smith A.D.* Sulfur–Sulfur Bonding in the Amorphous Sulfides WS<sub>3</sub>, WS<sub>5</sub>, and Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> from Sulfur K-edge EXAFS Studies // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. № 16. P. 2877–2883. https://doi.org/10.1039/A903918J

- 32. Schwarz D., Frenkel A., Nuzzo R., Rauchfuss T., Vairavamurthy A. Electrosynthesis of ReS<sub>4</sub>. XAS Analysis of ReS<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, and ReS<sub>4</sub> // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 1. P. 151–158. https://doi.org/10.1021/cm034467v
- 33. *Cai X., Kong L., Hu X., Peng X.* Recovery of Re(VII) from strongly Acidic Wastewater using Sulphide: Acceleration by UV Irradiation and the Underlying Mechanism // J. Hazard. Mater. 2021. V. 416. 126233. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126233
- 34. German K.E., Shiryaev A.A., Safonov A.V., Obruchnikova Y.A., Ilin V.A., Tregubova V.E. Technetium Sulfide Formation Kinetics, Structure and Particle Speciation // Radiochim. Acta. 2015. V. 103. № 3. P. 199—203. https://doi.org/10.1515/ract-2014-2369
- 35. Герман К.Э., Обручникова Я.А., Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Афанасьев А.В., Копытин А.В., Крыжовец О.С., Пуано Ф., Абхалимов Е.В., Ширяев А.А. Кинетика образования осадков и физико-химические свойства сульфидов технеция-99 и рения по данным методов малоуглового рассеяния и ультрамикроцентрифугирования // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1500—1505.
- Lukens W.W., Bucher J.J., Shuh D.K., Edelstein N.M. Evolution of Technetium Speciation in Reducing Grout // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 8064–8070. https://doi.org/10.1021/es050155c

УЛК 539.25538.91538.97

# МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПЛЕНКАХ $SiN_x$ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2022 г. Н. С. Ковальчук<sup>1</sup>, С. А. Демидович<sup>1</sup>, Л. А. Власукова<sup>2, \*</sup>, И. Н. Пархоменко<sup>2</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>OAO "Интеграл", ул. Казинца, 121А, Минск, 220108 Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, ул. Курчатова, 5, Минск, 220045 Беларусь

\*e-mail: vlasukova@bsu.by

Поступила в редакцию 25.03.2022 г.

После доработки 01.07.2022 г.

Принята к публикации 06.07.2022 г.

Пленки  $SiN_x$  с низкими механическими напряжениями синтезированы в реакторе индуктивно-связанной плазмы (ICP) из смеси  $SiH_4 + N_2 + Ar$ . Обогащенные азотом пленки  $SiN_x$  со сжимающими напряжениями от -10 до -50 МПа получены при  $[SiH_4]/[N_2]$  от 0.55 до 1.0 и мощности ICP-источника в 600 Вт. Подъем мощности источника при прочих неизменных условиях осаждения приводит к возрастанию напряжений от -125 МПа при 300 Вт до -625 МПа при 800 Вт. Варьирование температуры осаждения от 25 до  $350^{\circ}$ С существенно не влияет на уровень напряжений и показатель преломления, а также на скорость роста  $SiN_x$ . Оценен дрейф остаточных напряжений в течение трех недель после осаждения, а также содержание кислорода в пленках  $SiN_x$  в зависимости от режима осаждения.

**Ключевые слова:** пленки  $SiN_x$ , смеси  $SiH_4 + N_2 + Ar$  и  $SiH_4 + N_2 + Ar + He$ , плазма высокой плотности, механические напряжения, показатель преломления

**DOI:** 10.31857/S0002337X2209007X

# **ВВЕДЕНИЕ**

Развитие интегральных технологий ставит задачи по поиску новых составов и свойств материалов. Это актуально и для нитрида кремния - одного из наиболее востребованных диэлектриков в технологии интегральных микросхем (ИМС) и микроэлектромеханических систем (МЭМС). Для ряда применений существенное значение имеет уровень остаточных механических напряжений в нитридных пленках. Так, для диэлектрических мембран МЭМС необходимы пленки с напряжениями ниже 200 МПа [1]. Пассивация структуры AlGaN/GaN для мощных СВЧ-транзисторов пленкой нитрида кремния позволяет уменьшить ток утечки по поверхности AlGaN на несколько порядков [2]. Однако нанесение нитрида кремния может приводить к сдвигу C-V-характеристик композита AlGaN/GaN, что негативно влияет на управляющие свойства затворов транзисторов. По данным [3, 4], сдвиг C-V-характеристик обусловлен механическими напряжениями в нитридной пленке. Нитрид кремния, получаемый химическим осаждением из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD-метод), характеризуется напряжениями растяжения порядка нескольких ГПа [5]. Возможность снижения напряжений в LPCVD-пленках за счет обогащения

кремнием или увеличения температуры осаждения продемонстрирована в [6,7]. В пленках, полученных плазмохимическим осаждением, значения напряжений варьируют от  $-10^8$  Па (сжимающие) до  $+10^8$  Па (растягивающие) в зависимости от частоты и мощности плазменного разряда, температуры, состава газовой смеси и т.д. [8].

При получении нитрида кремния химическим осаждением из газовой фазы состав пленок зависит от условий осаждения и может существенно отличаться от стехиометрического Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Поэтому правильнее использовать формулу SiN<sub>r</sub>. К основным недостаткам плазмохимического SiN<sub>r</sub>, полученного стандартным методом емкостно-связанной плазмы, относят нестехиометричность состава (отклонение от стехиометрического соотношения Si : N = 0.75 до  $\sim 1.2$ ) и высокое содержание водорода. Водород в нитридной пленке применительно к технологиям ИМС и МЭМС является нежелательным компонентом [5]. Получение нитридных пленок, близких к стехиометрическому  $Si_3N_4$  по соотношению Si:N и по содержанию водорода, но при существенно более низких температурах, возможно с использованием плазмы высокой плотности ( $\Pi B \Pi$ ), в которой достижимы концентрации активных частиц на 1-2 порядка выше в сравнении с обычными реакторами емкостно-связанной плазмы. Высокая скорость диссоциации позволяет использовать в качестве прекурсора для осаждения SiN<sub>x</sub> азот вместо аммиака, что снижает концентрацию водорода в растущей пленке. Для создания ПВП используются реакторы электронно-циклотронного резонанса и реакторы с индуктивно-связанной плазмой. В работах [2-4] качественные пленки нитрида кремния для пассивации структур AlGaN/GaN осаждались при активации индуктивно-связанной плазмой. Как отмечено выше, напряжения в таких пленках существенно влияют на характеристики СВЧ-транзисторов на основе этих гетероструктур. В свете вышеизложенного актуальным является установление зависимости между параметрами процесса осаждения SiN<sub>x</sub> и механическими напряжениями, а также оценка возможности их регулирования.

Целью данной работы было исследование уровня механических напряжений в пленках  $\mathrm{SiN}_x$ , полученных из смеси  $\mathrm{SiH}_4 + \mathrm{N}_2$ , в зависимости от состава газовой смеси, мощности источника плазмы, температуры осаждения.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки SiN<sub>x</sub> осаждались методом химического вакуумного осаждения в ІСР-реакторе на установке STE ICP200D (SemiTEq, Санкт-Петербург). Пластины кремния КДБ-10 диаметром 100 мм обрабатывались в смесях КАРО и ПАР-5, а перед осаждением дополнительно очищались в реакторе в аргоне при мощности ІСР-источника 300 Вт в течение 120 с. Давление в камере поддерживалось на уровне 2.5 Па. Поток моносилана (100%) варьировался в пределах 7.5-9.0 станд. см<sup>3</sup>/мин (sccm), поток азота — в пределах 4.5-14.5 станд. см<sup>3</sup>/мин. В качестве газа-носителя использовался аргон, поток которого регулировался в пределах 75-195 станд, см<sup>3</sup>/мин, или смесь Ar + He. Рабочая мощность ІСР-электрода изменялась в диапазоне 300-800 Вт при частоте 13.56 МГц, температура подложкодержателя варьировалась от 25 до 350°C.

Контролировались толщина пленки, механические напряжения и показатель преломления. Толщина измерялась на оптическом тонкопленочном рефлектометре FTR, механические напряжения оценивались на хроматическом датчике белого света CWL. Измерялся радиус кривизны пластины до и после осаждения нитрида кремния. Для расчета напряжений (σ) использована формула Стоуни [9]

$$\sigma = \frac{1}{6R} \frac{E}{(1-\vartheta)} \frac{t_s^2}{t_f},$$

где R — радиус кривизны, E — модуль эластичности (модуль Юнга) пластины (в расчетах прини-

малось значение  $E = 164 \Gamma\Pi a$ ),  $\vartheta$  — коэффициент Пуассона подложки (в расчетах принималось значение  $\vartheta = 0.224$ ),  $t_s$  — толщина подложки,  $t_f$  — толщина пленки. На рис. 1 представлены карты замера толшины пленки и радиуса кривизны пластины. Химический состав нитрида кремния можно косвенно, но быстро оценить по значению показателя преломления (п). Для стехиометрического материала  $n = 2.02 \pm 0.02$ . Более высокие значения п соответствуют обогащению пленки кремнием, значения ниже – обогащению пленки азотом. Коэффициент преломления измерялся в одной точке в центре пластины на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3 М1. Содержание кислорода в  $SiN_{r}$  определялось на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе (EDX Brucker), совмещенном со сканирующим электронным микроскопом Hitachi S 4800.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

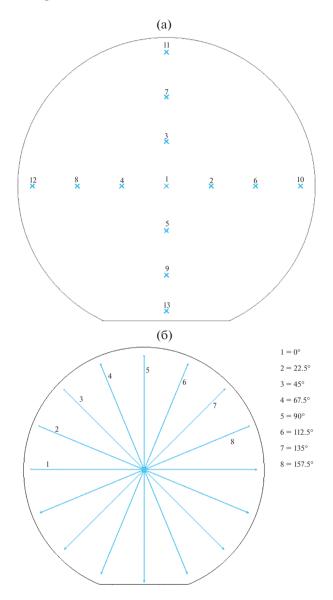
При варьировании температуры осаждения от 25 до 350°C остаточные напряжения и показатель преломления пленок изменялись незначительно. Скорость осаждения пленок при варьировании состава газовой смеси и температуры осаждения также изменялась незначительно (в пределах от 23 до 26 нм/мин). При плазменной активации температура осаждения пленок не превышает 400°С и реакции термораспада исходных реагентов не протекают. Поэтому скорость роста и свойства пленок практически не зависят от температуры осаждения, что согласуется с нашими результатами. В то же время уровень мощности ВЧ-генератора плазмы сильно влияет на скорость осаждения и свойства получаемых пленок. В данной работе исходными реагентами для осаждения  $SiN_x$  являются  $SiH_4$  и  $N_2$ . Термораспад моносилана начинается при температуре 450°C. Заметной термической диссоциации молекулы азота с образованием химически активного атомарного азота не наблюдается вплоть до 3000°С [10]. Активация разложения моносилана легко достижима в обычных генераторах емкостно-связанной плазмы. Для разложения молекулярного азота с образованием атомарного азота в количествах, достаточных для реализации технологически приемлемых скоростей роста нитридных пленок, необходимо использование ПВП.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости  $\sigma$  и n SiN $_x$  от состава газовой смеси и мощности ICP-источника. Измерения проводились для пленок толщиной 100-120 нм, осажденных при  $300^{\circ}$ C. Все сформированные пленки характеризуются отрицательными (сжимающими) механическими напряжениями. Зависимость  $\sigma$  и n от соотношения расходов моносилана и азота (R) показана на рис. 2а. Как видно, R существенно влияет как на

остаточные напряжения, так и на показатель преломления. При малых R — от 0.55 до 1.0 (дефицит моносилана в газовой смеси) — напряжения минимальны и варьируют от -10 до -50 МПа.

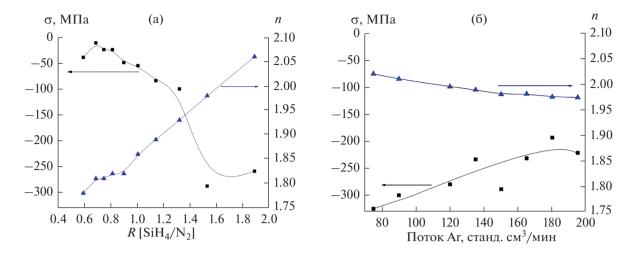
С ростом содержания моносилана в газовой смеси возрастают и напряжения, достигая значений -250...-300 МПа при R = 1.5-1.9. Показатель преломления также увеличивается: от 1.78 при R =0.55 до ~2.07 при R = 1.9. Значения n от 2.0 до 2.05, соответствующие стехиометрическому  $Si_3N_4$ , достигаются при R = 1.6 - 1.8. Уменьшение о и *n* с ростом содержания азота в газовой смеси наблюдалось также в работах [3, 11], в которых изучался процесс формирования  $SiN_x$  из смеси  $SiH_4 + N_2$  в ICP-реакторе. Это можно связать с ростом потока активных радикалов азота, поступающих на поверхность полложки, что приволит к формированию более "рыхлой" пленки с повышенным содержанием азота и, соответственно, к снижению показателя преломления. Как видно из рис. 26, изменение расхода аргона также влияет на уровень напряжений и показатель преломления нитрида, но в меньшей степени в сравнении с соотношением  $[SiH_4]/[N_2]$ . С ростом потока аргона наблюдается тенденция к снижению напряжений. Так, при [Ar] = 80 станд. см $^3$ /мин  $\sigma$  максимально и составляет  $-350 \text{ М}\Pi a$ . Минимальное  $\sigma (-175 \text{ M}\Pi a)$ наблюдается при [Ar] = 180 станд, см<sup>3</sup>/мин. Показатель преломления с увеличением расхода аргона также снижается, но незначительно (от 2.02 при расходе 80 станд. см<sup>3</sup>/мин до 1.97 при расходе 200 станд. см<sup>3</sup>/мин).

На рис. За представлены зависимости  $\sigma$  и n от мошности ІСР-источника. Подъем мошности от 300 до 800 Вт приводит к пятикратному увеличению сжимающих напряжений. Сначала происходит плавное возрастание  $\sigma$  от  $-125~\rm M\Pi a$  при 300 Вт до  $-275 \,\mathrm{M}\Pi \mathrm{a}$  при  $600 \,\mathrm{Br}$ . При дальнейшем повышении мощности о растет быстрее и достигает максимального значения -625 МПа при мощности 800 Вт. Для показателя преломления характерна обратная тенденция: снижение п с ростом мощности источника. При минимальном значении мощности значение п максимально и составляет 2.12. Возрастание мощности до 400 Вт приводит к снижению n до 2.02. При дальнейшем возрастании мощности п продолжает снижаться и достигает минимального значения 1.96 при 800 Вт. Скорость осаждения пленки также заметно снижается при увеличении мощности ІСР-источника. Возрастание остаточных напряжений и снижение скорости роста нитридной пленки с ростом мощности ІСР-источника наблюдались также в [12]. Наблюдаемые эффекты можно связать с распылением поверхности растущей пленки ионами [12, 13]. С повышением мощности источника возрастает энергия бомбардирующих ионов аргона и азота, что повышает уровень радиационных по-

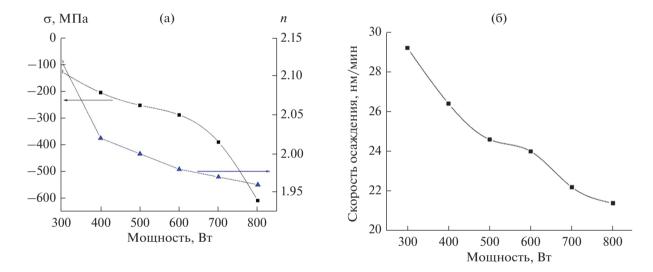


**Рис. 1.** Карты замера толщины пленки  $SiN_x$  (а) и радиуса кривизны пластины (б) (каждая из 8 линий на карте радиуса кривизны состоит из 400 точек измерения).

вреждений в растущей пленке и усиливает распыление нейтральных активных радикалов Si и N с поверхности. Это в свою очередь приводит к возрастанию уровня напряжений и снижению скорости осаждения. О снижении показателя преломления и соотношения Si: N в нитридной пленке при возрастании ICP-мощности сообщалось в [14]. Это объяснялось особенностями конструкции ICP-реакторов, в которых зона осаждения отделена от зоны генерации плазмы для минимизации повреждений растущей пленки от бомбардировки ионами. Моносилан подают из кольцевого источника, расположенного вблизи подложки, тогда как азот и аргон поступают сверху. В результате молекулы азота диссоциируют в объеме ка-



**Рис. 2.** Зависимости остаточных механических напряжений и показателя преломления от отношения расходов реагирующих газов  $R = [\mathrm{SiH_4}]/[\mathrm{N_2}]$  при расходе аргона 155 станд. см<sup>3</sup>/мин (а) и от расхода аргона при R = 1.55 (б) (осаждение  $\mathrm{SiN_x}$  проводилось при мощности ICP-источника 600 Вт).



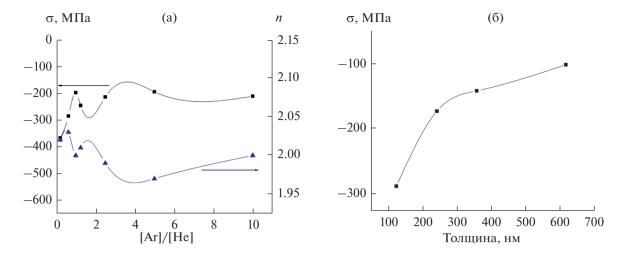
**Рис. 3.** Зависимости остаточных механических напряжений и коэффициента преломления (а), скорости осаждения  $SiN_x$  (б) от мощности ICP-источника (R поддерживалось равным 1.55, расход аргона составлял 155 станд. см<sup>3</sup>/мин).

меры непосредственно под действием плазмы высокой плотности. Моносилан же разлагается под воздействием активных радикалов и ионов азота. При постоянном  $[SiH_4]/[N_2]$  рост мощности источника приводит к большей концентрации активных радикалов азота и к обогащению нитридной пленки азотом.

На рис. 4 показано изменение  $\sigma$  и n при варьировании соотношения [Ar]/[He] в газовой смеси и толщины осажденной пленки. Введение гелия в газовую смесь позволяет снизить уровень напряжений в нитридной пленке от -375 МПа (в отсутствие гелия) до -200 МПа при [Ar]/[He] = 1/10. Изменения n при варьировании [Ar]/[He] незначительны. Возрастание толщины пленки приводит

к снижению  $\sigma$  от -300 МПа при толщине 100 нм до -100 МПа при 600 нм, что можно приписать частичной релаксации напряжений за счет гибкости аморфной сетки  $Si_3N_4$ .

Для оценки темпорального дрейфа остаточных напряжений в течение трех недель после осаждения проводились измерения образцов с различным уровнем остаточных напряжений в нитридных пленках (режимы осаждения пленок приведены в табл. 1). В промежутках между измерениями образцы хранились на воздухе при комнатной температуре. Изменения образцы кранились на рис. 5. Как видно, остаточные напряжения могут заметно возрастать со временем для пленок с из-



**Рис. 4.** Зависимости остаточных механических напряжений и коэффициента преломления от соотношения [Ar]/[He] (а) и толщины пленки  $SiN_x$  (б) (R поддерживалось равным 1.55 при мощности ICP-источника 600 Вт).

начально низким уровнем остаточных напряжений. Так, для пленок, полученных в режимах 2, 3, 4, 6, наблюдается дрейф напряжений до  $-40~\rm M\Pi a$  в первые  $5-7~\rm д$ ней хранения. Для пленок, полученных в режимах I и  $5~\rm (при~\rm д$ авлении в камере  $3.5~\rm M$   $10~\rm C}$  и  $10~\rm C}$  м  $10~\rm C}$  и  $10~\rm C$  м  $10~\rm M$  м  $10~\rm C$  м  $10~\rm M$  м  $10~\rm M$ 

ла насыщения. Изменений показателя преломления  $SiN_x$  при хранении не выявлено.

Кроме стехиометрического соотношения Si: N, важно оценить содержание в нитридной пленке примеси кислорода, который влияет на такие характеристики нитрида, как показатель преломления, устойчивость к фтористоводородной кислоте и др. [5, 11]. В табл. 2 представлены данные по содержанию кислорода в нитридных пленках, полученных в различных режимах. Измерения проводились через сутки после осаждения. Как видно, при увеличении рабочего давления и/или мощности ICP содержание кислорода в нитриде снижается. Повышение температуры подложки на уровень кислорода не влияет. Пленки с изначально

**Таблица 1.** Режимы осаждения пленок  $SiN_x$ , для которых проводились повторные измерения остаточных напряжений

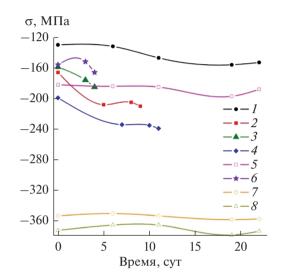
Режим	Давление в камере, Па	Мощность ІСР, Вт	Толщина пленки, нм
1	3.5	600	249
2	2.0	700	397
3	2.5	700	238
4	1.5	800	393
5	2.5	800	231
6	3.5	800	230
7	1.5	1000	227
8	3.5	1000	214

Примечание. [SiH<sub>4</sub>] = 15 станд. см<sup>3</sup>/мин, [N<sub>2</sub>] = 11 станд. см<sup>3</sup>/мин, [Ar] = 75 станд. см<sup>3</sup>/мин, [He] = 120 станд. см<sup>3</sup>/мин; температура осаждения 150°C.

Мошность Температура Содержание кислорода, Режим Давление в камере. Па ICP, BT осаждения, °C ат. % 1 1.5 700 150 4.32 2 1.5 700 250 4.19 3 2.5 700 150 2.24 4 1.5 1000 150 1.88

**Таблица 2.** Содержание кислорода в пленках  $SiN_x$ , осажденных в различных режимах

Примечание. [SiH<sub>4</sub>], [N<sub>2</sub>], [Ar], [He] — такие же, как в табл. 1.



**Рис. 5.** Темпоральные изменения остаточных механических напряжений для пленок, полученных в различных режимах (номера кривых соответствуют номерам режимов из табл. 1).

высокими напряжениями, полученные в режиме 4 (режим идентичен режиму 7 из табл. 1), отличаются минимальным содержанием кислорода.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки нитрида кремния с низкими сжимающими механическими напряжениями синтезированы в ICP-реакторе из смесей  $SiH_4 + N_2 + Ar$  и  $SiH_4 + N_2 + Ar$  + He. Исследованы зависимости механических напряжений и показателя преломления в  $SiN_x$  от состава газовой смеси, мощности ICP-источника и температуры. Факторами, определяющими уровень напряжений и состав нитридных пленок (опосредованно оцениваемый через показатель преломления), являются соотношение  $R = [SiH_4]/[N_2]$  и мощность ICP-источника. При R от 0.55 до 1.0 (дефицит моносилана в газовой смеси) напряжения минимальны и варьируют от -10 до -50 МПа. При этом показатель преломления составляет 1.78-1.86, что свидетельству-

ют об обогащении нитрида азотом. Возрастание R приводит к повышению уровня остаточных напряжений и обогащению нитрида кремнием. Значения n от 2.0 до 2.05, соответствующие стехиометрическому составу  $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ , достигаются при R=1.6-1.8 и мощности ICP-источника в 600 Вт.

Подъем мощности ICP-источника от 300 до 800 Вт при прочих неизменных условиях осаждения приводит к пятикратному увеличению уровня напряжений (от -125 МПа при 300 Вт до -625 МПа при 800 Вт). Для показателя преломления характерна обратная тенденция — снижение n с ростом мощности источника. Увеличение мощности ICP-источника приводит также к заметному снижению скорости роста  $SiN_x$ . Варьирование температуры осаждения от 25 до  $350^{\circ}$ С существенно не влияет на  $\sigma$  и n полученных пленок, а также на скорость роста нитрида.

Показано, что для пленок  $SiN_x$  с низким уровнем напряжений может наблюдаться дрейф  $\sigma$  до -40 МПа в первые 5-7 дней хранения. Пленки с высокими  $\sigma$ , полученные при высоком давлении в камере и/или высокой мощности ICP-источника, не проявляют заметного дрейфа напряжений после трех недель хранения. Такие пленки характеризуются также самым низким содержанием кислорода.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zheng B., Zhou C., Wang Q. et al. Deposition of Low Stress Silicon Nitride Thin Film and Its Application in Surface Micromachining Device Structures // Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 2013. ID 835942 (4 pp). https://doi.org/10.1155/2013/835942
- Cho S.-J., Li X., Guiney I. et al. Impact of Stress in ICP-CVD SiN<sub>x</sub> Passivation Films on the Leakage Current in AlGaN/GaN HEMTs // Electron. Lett. 2018. V. 54. P. 947–949. https://doi.org/10.1049/el.2018.1097
- 3. Сейдман Л.А., Концевой Ю.А., Енишерлова К.Л, Миннебаев С.В. Пленки SiN<sub>x</sub>, полученные методом PECVD, в качестве пассивации AlGaN/GaN HEMT // Электронная техника. Сер. 2. 2020. Вып. 3 (258). С. 22—33. https://doi.org/10.36815/2073-8250-2020-258-3-22-33

- 4. Енишерлова К.Л., Сейдман Л.А., Темпер Э.М., Концевой Ю.А. Влияние особенностей РЕСVD процессов осаждения  $SiN_x$  на электрические параметры структур  $SiN_x$ /AlGaN/GaN // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24. № 2. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-00-00
- 5. Васильев В.Ю. Технология получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Ч. 1. Термически активированные процессы в проточных реакторах // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20. С. 287—292.
  - https://doi.org/10.17587/nmst.20.287-296
- Temple-Boyer P., Rossi C., Saint-Etienne E. et al. Residual Stress in Low Pressure Chemical Vapor Deposition SiN<sub>x</sub> Films Deposited from Silane and Ammonia // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 2003–2007. https://doi.org/10.1116/1.581302
- 7. *Ковальчук Н.С.* Пленки нитрида кремния с низкими механическими напряжениями для микроэлектромеханических систем // Докл. БГУИР. 2008. № 4. С. 60–65.
- 8. Claasen W.A.P. Ion Bombardment-Induced Mechanical Stress in Plasma-Enhanced Deposited Silicon Nitride and Oxynitride Films // Plasma Chem. Plasma Process. 1987. V. 7. P. 109–124.

- 9. Townsend P.H., Barnett D.M., Brunner T.A. Elastic Relationships in Layered Composite Media with Approximation for the Case of Thin Films on a Thick Substrate // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 4438–4444. https://doi.org/10.1116/1.581302
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М: Химия, 1974. С. 388, 604.
- 11. Dergez D., Bittner A., Schalko J., Schmid U. Low-Stress and Long-Term Stable a-SiN<sub>x</sub>:H Films Deposited by ICP-PECVD// Procedia Eng. 2014. V. 87. P. 100–103. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.392
- 12. *Kshirsagar A., Nyaupanea P., Bodas D. et al.* Deposition and Characterization of Low Temperature Silicon Nitride Films Deposited by Inductively Coupled Plasma CVD // Appl. Surf. Sci. 2011. V.257. P. 5052–5058. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.20
- Besland M.-P., Lapeyrade M., Delmotte F., Hollinger G.
   Interpretation of Stress Variation in Silicon Nitride Films Deposited by Electron Cyclotron Resonance Plasma // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22 (5). P.1962–1970.
   https://doi.org/10.1116/1.1776179. hal-00880990
- Han S.-S., Jun B.-H., No K., Bae B.-S. Preparation of a-SiN<sub>x</sub> Thin Film with Low Hydrogen Content by Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 652–658.

УЛК 546.271

# СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ $B_4C/ZrB_2$ МЕТОДОМ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ

© 2022 г. Т. С. Гудыма<sup>1, \*</sup>, Ю. Л. Крутский<sup>1</sup>, Е. А. Максимовский<sup>2</sup>, А. В. Ухина<sup>3</sup>, А. И. Апарнев<sup>1</sup>, А. И. Смирнов<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: gudymatan@mail.ru

Поступила в редакцию 08.03.2022 г.

После доработки 23.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

Исследован процесс получения композиционного порошкового материала  $B_4C/ZrB_2$  методом карбидоборного восстановления оксида циркония в присутствии углеродного восстановителя — нановолокнистого углерода. Синтез материала проводили в диапазоне температур  $1200-1900^{\circ}C$  в течение 20 мин. Оптимальная температура синтеза независимо от состава шихты составила  $1650^{\circ}C$ . Изучены характеристики композиционных порошков, содержащих 10-30 мол. %  $ZrB_2$ . Средний размер 50% частиц композиционного порошка данного состава не превышает 9.5 мкм. Полученные порошки представляют собой агрегированные частицы фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  размером до 10 и 40 мкм соответственно. Визуальный анализ микрофотографий порошков показал, что смеси, содержащие 20-30 мол. %  $ZrB_2$ , демонстрируют равномерное распределение модифицирующей добавки в объеме частиц  $B_4C$ , при этом содержание средних и крупных включений не превышает 15 об. %. Значение удельной поверхности образцов находится в диапазоне 1.3-2.1 м $^2/r$ . Частицы диборида циркония равномерно распределены в матрице карбида бора. Увеличение содержания  $ZrB_2$  в композиционном порошковом материале с 10 до 30 мол. % приводит к повышению его термической стойкости в окислительной среде. Полученный композиционный материал перспективен для изготовления керамики.

**Ключевые слова:** карбид бора, диборид циркония, модифицирующая добавка, карбидоборное восстановление, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X22090056

# **ВВЕДЕНИЕ**

Керамика на основе В<sub>4</sub>С является весьма перспективным материалом в различных областях науки и техники. Благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой твердости данный материал применяется в производстве легкой брони [1, 2] и режущих инструментов [3]. Изза большого сечения поглощения нейтронов карбид бора перспективен для области атомной энергетики [4]. Однако производство и применение керамики на основе карбида бора ограничено его плохой спекаемостью, низкими значениями пластичности и коэффициента самодиффузии, а также невысокой трещиностойкостью (2.0—4.0 МПа м<sup>1/2</sup>) [5, 6]. Для улучшения способности к спеканию и увеличения трещиностойкость в материал вводят

модифицирующие добавки. В качестве такой добавки может быть использован диборид циркония  $ZrB_2$  [7, 8].

Диборид циркония в термодинамическом отношении является весьма стабильным соединением. Температура его плавления составляет  $\sim 3200^{\circ}$  С.  $ZrB_2$  относится к металлоподобным тугоплавким соединениям, поскольку обладает высокими значениями коэффициента теплопроводности и удельной электропроводности. Микротвердость керамики из диборида циркония довольно высока и находится в диапазоне 22.3—22.7 ГПа при температуре 25°С [9, 10]. Керамика состава  $B_4$ С— $ZrB_2$  демонстрирует более высокие прочность на сжатие и трещиностойкость, чем монолитный  $B_4$ С [11, 12], а также обладает большей стойкостью к

окислению [13]. Это позволяет расширить область применения композиционной керамики на основе карбида бора в промышленности.

Стоит отметить, что на данный момент наиболее распространено получение композиционного керамического материала с использованием готовых порошков  $B_4C$  и  $ZrB_2$  в качестве компонентов шихты [12, 14, 15]. Однако такая шихта требует длительного (8—24 ч) перемешивания путем высокоэнергетического размола, поскольку фазы  $B_4C$  и  $ZrB_2$  имеют разную плотность и склонны к расслаиванию. Имеются немногочисленные данные о получении материалов  $B_4C/ZrB_2$  методами *in situ* в соответствии с реакциями (1) [16], (2) [17] и (3) [18]:

$$ZrB_2 + 4B + C = ZrB_2 + B_4C,$$
 (1)

$$(1-x)(Zr + 2B) + x(4B + C) =$$
  
= (1-x)ZrB<sub>2</sub> + xB<sub>4</sub>C, (2)

$$(1+x)B_4C + 2xZrO_2 + 3xC = = B_4C + 2xZrB_2 + 4xCO.$$
 (3)

При этом реакции (1) и (2) перспективны для совмещения процесса получения шихты и ее компактирования, поскольку отсутствуют газообразные продукты. Однако использование дорогостоящего бора и необходимость длительного перемешивания шихты ограничивают возможность проведения процессов в соответствии с данными реакциями для получения компактных композиционных материалов. Предварительное получение шихты по реакци (3) позволяет получить хорошо перемешанную смесь, не требующую дальнейшей длительной гомогенизации.

В качестве источника углерода при проведении синтеза чаще всего используют ламповую сажу [8, 17]. Перспективным направлением является исследование процессов синтеза композиционных порошковых материалов с использованием нановолокнистого углерода (**HBY**) [19]. Данный материал обладает развитой удельной поверхностью, что позволит получить высокодисперсную шихту для изготовления керамики при удовлетворительных параметрах синтеза.

Целью настоящей работы было исследование процесса синтеза и свойств композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$ , полученных методом карбидоборного восстановления (реакция (3)) с использованием НВУ.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиционного порошкового материала  $B_4C/ZrB_2$  в качестве реагентов использовали высокодисперсный карбид бора  $B_4C$  (содержание основного вещества 98.5 мас. %, средний размер частиц 2.1 мкм), синтезированный из простых веществ [20]; оксид циркония  $ZrO_2$ 

(ТУ 6-09-2486-77, содержание основного вещества 98.8 мас. %, средний размер частиц 10.4 мкм); нановолокнистый углерод (содержание углерода 99 мас. %, удельная поверхность около 150 м $^2$ /г) [21, 22]. Порошок ZrO $_2$  предварительно измельчали в планетарной шаровой мельнице АГО-2С (материал мелющих тел - ZrO $_2$ ) при соотношении массы порошка к массе шаров 1 : 30 в течение 5 мин с ускорением 20 g. Средний размер частиц ZrO $_2$  после измельчения составил 3.3 мкм. На рис. 1 представлены микрофотографии реагентов.

Состав шихты подбирали таким образом, чтобы в соответствии с реакцией (3) были получены порошковые материалы, содержащие 10, 20, 25 и 30 мол. %  $ZrB_2$ . В соответствии с диаграммой состояния системы  $B_4C-ZrB_2$  в точке эвтектики содержание  $ZrB_2$  составляет ~25 мол. % [23]. Таким образом, для исследований были выбраны доэвтектические, эвтектический и заэвтектический составы.

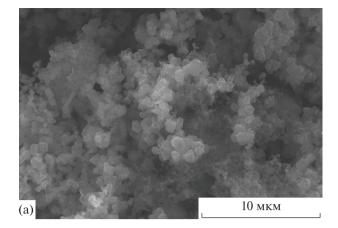
Образцы были обозначены как Z10, Z20, Z25 и Z30 соответственно. Исходные порошки смешивали в планетарной шаровой мельнице в течение 5 мин с ускорением 20 g, после чего просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм.

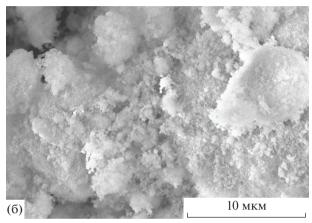
Синтез проволили в индукционной печи тигельного типа ВЧ-25АВ в среде аргона для предотвращения нежелательного азотирования карбида бора и образующегося диборида циркония. Калибровка была проведена по температурам плавления меди квалификации "х. ч." (1083°С), никеля квалификации "х. ч." (1455°C), сульфида марганца с содержанием основного вещества не менее 99.9%  $(1615^{\circ}C)$  и платины квалификации "х. ч."  $(1769^{\circ}C)$ . Контроль температуры осуществляли с использованием оптического пирометра Кельвин Компакт 2300. Давление в реакторе было близким к атмосферному. Поскольку определение парциального давления оксида углерода в газовой смеси Ar + CO затруднительно, температуры начала восстановления диоксида циркония в соответствии с реакцией (3) определяли для разных давлений СО. Результаты термодинамических расчетов, выполненных по методике, изложенной в монографии [24], приведены на рис. 2.

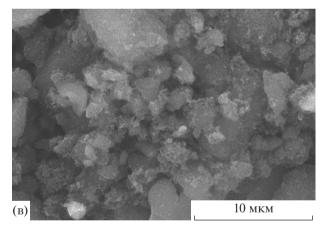
Величина изобарно-изотермического потенциала реакции карбидоборного восстановления диоксида циркония становится отрицательной при температурах 1353, 1491 и 1660 К для давлений СО 0.001, 0.01 и 0.1 МПа соответственно. Для обеспечения полноты протекания реакции может потребоваться термообработка при более высоких температурах. Это подтверждено данными термодинамического моделирования, приведенными в публикациях [25, 26]. В данных работах показано, что оптимальная температура синтеза находится в диапазоне 1540—2280°С.

В настоящем исследовании термообработку шихты для изготовления порошкового материала  $B_4C-25$  мол. %  $ZrB_2$  (Z25) проводили при 1200, 1400. 1650 и 1900°С в течение 20 мин в соответствии с реакцией (3). Полноту протекания реакции определяли путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с теоретическими. Расчетная убыль массы при полном протекании реакции в данном случае составляет 16.6 мас. %. С учетом незначительного содержания примесей в реагентах она может быть немного ниже. Поскольку результаты проведенных исследований показали, что оптимальная температура синтеза составила 1650°C, то дальнейшие эксперименты проводили при этой температуре. Для исследования влияния состава шихты на свойства получаемого материала была проведена термообработка образцов Z10, Z20 и Z30 при температуре 1650°C в течение 20 мин.

Полученные композиционные порошки исследовали с помощью рентгенофазового и химического анализов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения. При расшифровке дифрактограмм применяли банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Соотношение фаз B<sub>4</sub>C и ZrB<sub>2</sub> определялось методом корундовых чисел. Содержание общего углерода определяли методом инфракрасной абсорбционной спектрометрии на анализаторе серы и углерода LECO CS 844 в соответствии с ГОСТ 12344-2003. Микроструктуру материала и морфологию частиц изучали с применением растрового электронного микроскопа S-3400N (Hitachi), оборудованного приставкой для энергодисперсионного анализа производства (Oxford Instruments). Анализ микрофотографий проводили с использованием программы ImageJ. Распределение частиц по размерам устанавливали на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 ВА "Инструментс". Удельную поверхность определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Quantachrom NOVA 2200e. Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в т.ч. и в окислительных средах. Поэтому их стойкость к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительную стабильность образцов определяли с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление образца в атмосфере синтетического воздуха при нагревании до температуры  $1000^{\circ}$ С со скоростью  $15^{\circ}$ С/мин.



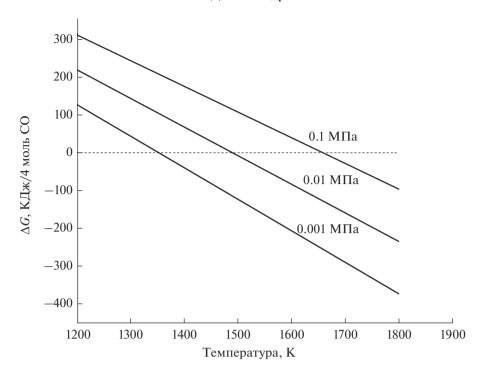




**Рис. 1.** Снимки РЭМ реагентов: карбида бора (а), диоксида циркония (б), НВУ (в).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по убыли массы образцов, полученных при различных температурах синтеза из шихты, состав которой соответствует содержанию 25 мол. % ZrB<sub>2</sub>. Из полученных результатов следует, что реакция боридообразования полностью завершается только при температуре 1650°C.



**Рис. 2.** Температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакции синтеза  $B_4C/ZrB_2$  для разных давлений CO.

Дифрактограммы образцов представлены на рис. 3. Анализ дифрактограмм показывает, что при температуре синтеза  $1200^{\circ}$ С отчетливо видны пики непрореагировавших фаз  $ZrO_2$  и С, а также имеются небольшие пики, соответствующие фазе  $ZrB_2$ . При температуре синтеза  $1400^{\circ}$ С пики фазы  $ZrO_2$  еще присутствуют, при этом наблюдается явное наличие целевых фаз  $ZrB_2$  и  $B_4$ С. При температуре  $1650^{\circ}$ С и выше процесс протекает полностью и на дифрактограмме присутствуют только пики целевых фаз.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии порошковых материалов, синтезированных при температурах 1200—1900°С. На снимках образцов, полученных при 1200 и 1400°С, можно наблюдать наличие разнородных частиц, часть из которых по размеру и форме сходна с частицами используемого НВУ (рис. 1в). Это может свидетельствовать о неполном протекании реакции синтеза. Образцы, полученные при температурах

**Таблица 1.** Значения убыли массы шихты состава  $B_4C-25$  мол. %  $ZrB_2$  в зависимости от температуры синтеза

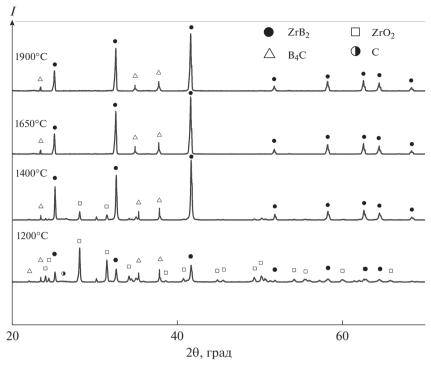
Температура синтеза, °С	Убыль массы, мас. %
1200	1.3
1400	2.3
1650	16.0
1900	15.8

1650 и 1900°С, имеют однородные агрегированные частицы, размер которых не превышает нескольких микрон. Частицы имеют ровные края. Результаты энергодисперсионного анализа показали наличие циркония, бора и незначительного количества кислорода.

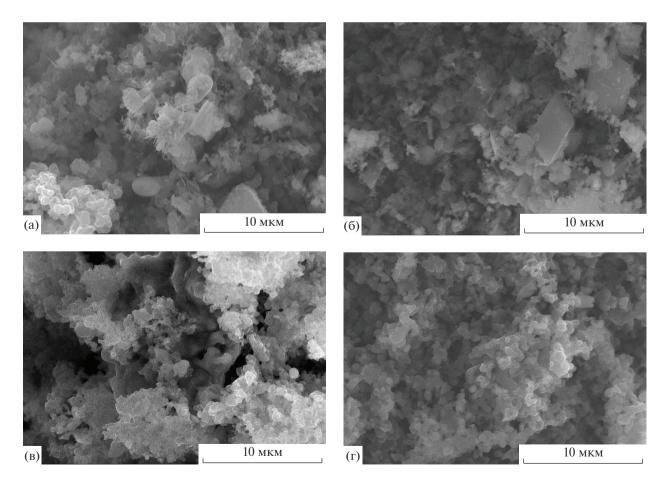
Для определения оптимальной температуры синтеза было исследовано влияние повышения температуры синтеза на некоторые свойства порошкового материала  $B_4C-25$  мол. %  $ZrB_2$ . Установлено, что с увеличением температуры термообработки с 1650 до  $1900^{\circ}C$  средний размер частиц возрастает с 8.5 до 8.7 мкм, а удельная поверхность уменьшается с 1.4 до 1.3 м $^2/r$ . Данные характеристики меняются незначительно. Это позволяет сделать вывод, что проведение синтеза при более высокой температуре ( $1900^{\circ}C$ ) нецелесообразно, поскольку ведет к повышению энергозатрат и усиленному износу печного оборудования.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальная температура синтеза композиционных материалов составляет ~1650°С. По этой причине было изучено влияние состава шихты на свойства порошковых материалов, синтезированных при данной температуре.

Экспериментальная убыль массы образцов, полученных при термообработке шихты, содержащей 10, 20, 25 и 30 мол. %  $ZrB_2$ , практически полностью совпадала с расчетной (отклонение не более 0.6 мас. %) (табл. 2). Это свидетельствует о полном



**Рис. 3.** Дифрактограммы порошков  $B_4C-25$  мол. %  $ZrB_2$ , синтезированных при разных температурах.



**Рис. 4.** Снимки РЭМ порошков  $B_4C-25$  мол. %  $ZrB_2$ , синтезированных при 1200 (a), 1400 (б), 1650 (в) и  $1900^{\circ}C$  (г).

Таблица	2.	Результаты	определения	содержания	об-
щего угл	epo	ода			

Образец	$C_{ m C}$ , мас. $\%$		
ооризец	эксперимент	расчет	
Z10	17.9	17.7	
Z20	14.1	14.4	
Z25	12.5	12.9	
<b>Z</b> 30	11.9	11.6	

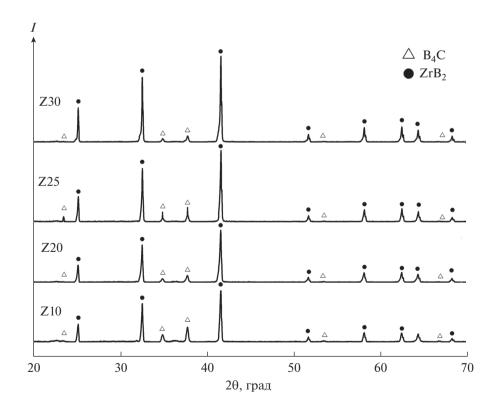
протекании реакции при температуре  $1650^{\circ}$ С, что также подтверждается данными рентгенофазового анализа. Фазы  $ZrB_2$  и  $B_4$ С присутствуют во всех термообработанных образцах (рис. 5). Содержание фазы  $ZrB_2$ , рассчитанное методом корундовых чисел, составило 11, 20, 24 и 29 мол. % для образцов Z10, Z20, Z25 и Z30 соответственно. Полученные значения близки к расчетным.

Результаты определения содержания общего углерода в образцах представлены в табл. 2, они близки к расчетным значениям. Это позволяет сделать вывод о полном протекании реакций синтеза.

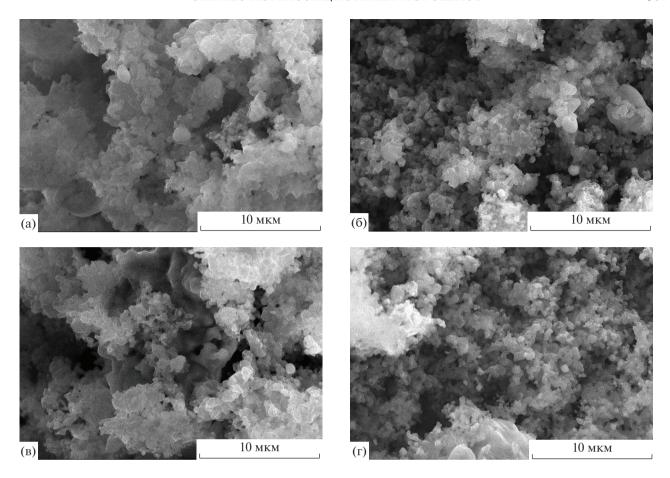
На рис. 6 и 7 приведены микрофотографии образцов с различным содержанием  $ZrB_2$ . Анализ микрофотографий позволяет сделать вывод, что полученные порошки представляют собой агрегированные частицы фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  размером до

10 и 40 мкм соответственно. Изображения, представленные на рис. 7, характеризуют распределение частиц фазы ZrB<sub>2</sub> (светлая область) в матрице  $B_4C$  (темная область). На рис. 7а наблюдается неравномерный характер распределения фазы ZrB<sub>2</sub> для образца Z10. При этом для образцов с большим содержанием модифицирующей добавки наблюдается равномерное распределение частиц (рис. 76-7г), а также наличие средних и крупных включений. Для образца Z20 (рис. 76) характерно наличие единичных крупных включений фазы ZrB<sub>2</sub> размером 10-40 мкм в количестве не более 2.5 об. %. В образце Z25 зафиксировано до 5 об. % включений ZrB<sub>2</sub> размером менее 10 мкм (рис. 7в). Для образца Z30 (рис. 7г) наблюдалось содержание до 5 об. % крупных включений размером 10-40 мкм и до 15 об. % средних включений размером менее 10 мкм.

В процессе проведения седиментационного анализа композиционные порошки  $B_4C/ZrB_2$  подвергались ультразвуковому диспергированию при мощности 200 Вт в течение 30 с. Гистограммы образцов Z10 и Z30 представлены на рис. 8. На гистограммах присутствуют два пика. Примечателен тот факт, что высота второго пика с увеличением содержания  $ZrB_2$  возрастает. Можно предположить, что часть гистограммы с меньшим размером частиц в основном характеризует фазу  $B_4C$ . Следовательно, часть гистограммы с большим размером ча-



**Рис. 5.** Дифрактограммы порошков, содержащих 10, 20, 25 и 30 мол. %  $ZrB_2$ .



**Рис. 6.** Снимки РЭМ композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$ , содержащих 10 (a), 20 (б), 25 (в), 30 мол. %  $ZrB_2$  (г).

стиц характеризует фазу ZrB<sub>2</sub>. Этот предположение согласуется с исследованиями процессов синтеза индивидуальных порошков карбида бора [27] и диборида циркония [28]. Гистограммы распределения частиц по размерам, представленные в работе [27], показали, что для карбида бора характерно образование более мелких частиц со средним размером около 2 мкм. При этом ZrB<sub>2</sub>, синтезированный методом карбидоборного восстановления [28], имел средний размер частиц около 11 мкм. Исходя из этого в настоящей работе был рассчитан средний размер частиц и агрегатов для каждой фазы по соответствующим участкам гистограммы, а также определены стандартные отклонения и показатели асимметричности по методике [29] (табл. 3).

Все образцы характеризуются значительным разбросом частиц по размерам. Наблюдается закономерное увеличение размера частиц фазы  $B_4C$  в результате термообработки в сравнении с исходным порошком  $B_4C$  (2.1 мкм). Величины стандартного отклонения свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц по размерам (частицы полидисперсны). Невысокое значение степени асимметричности является доказательством

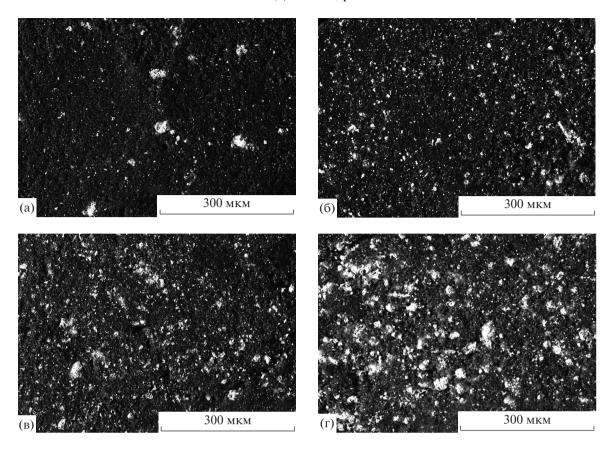
симметричности кривых распределения. Наибольшее значение среднего размера частиц фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  характерно для образца, состав которого близок к эвтектическому (25 мол. %  $ZrB_2$ ).

Значения удельной поверхности для образцов Z10, Z20, Z25 и Z30 составили 1.8, 2.1, 1.3 и 1.7 м $^2$ /г соответственно. Таким образом, наименьшая удельная поверхность характерна для образца, содержащего 25 мол. % ZrB $_2$ .

При нагревании композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$  в токе синтетического воздуха процесс окисления предположительно протекает в соответствии с реакцией (4). При этом наблюдается прирост массы образцов

$$xZrB_2 + yB_4C + (2.5x + 4y)O_2 =$$
=  $xZrO_2 + (x + 2y)B_2O_3 + yCO_2$ . (4)

Для определения термоокислительной стабильности полученных порошков проводили их окисление в атмосфере кислорода. Термогравиметрические кривые порошков  $B_4C/ZrB_2$  различного состава практически идентичны. На рис. 9 представлены результаты термического анализа образца Z10.



**Рис. 7.** Снимки РЭМ композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$ , содержащих 10 (а), 20 (б), 25 (в), 30 мол. %  $ZrB_2$  (г), при бо́льшем увеличении.

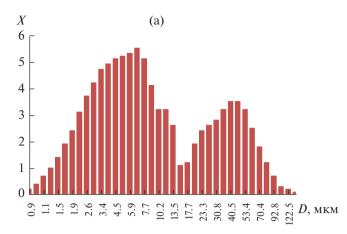
Результаты термогравиметрического анализа показывают, что прирост массы, вызванный процессом окисления, начинается при температуре  $\sim 550$ °C. При достижении 1000°C окисляется не более 50% порошкового материала (табл. 4).

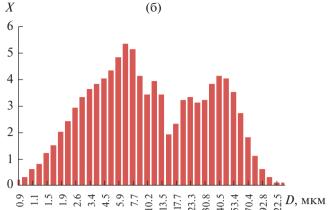
Неполное окисление образцов можно объяснить образованием жидкой защитной пленки оксида бора  $B_2O_3$  (температура плавления ~450°C) [30] на поверхности частиц  $B_4C$  и  $ZrB_2$ . Следует отметить, что доля окисленных веществ в компо-

**Таблица 3.** Результаты гранулометрических исследований композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$ 

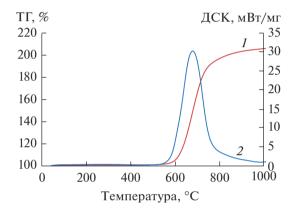
Образец	<i>D</i> 50, мкм	Фаза	Средний размер частиц фазы, мкм	Стандартное отклонение, мкм	Степень асимметричности	
Z10	7.26	B <sub>4</sub> C	4.71	1.89	-0.04	
210	7.20	ZrB <sub>2</sub>	39.88	1.57	0.01	
720	Z20 8.58	0.50	B <sub>4</sub> C	5.13	1.91	-0.04
2.20		ZrB <sub>2</sub>	39.35	1.57	0.01	
Z25	8.49	B <sub>4</sub> C	5.30	1.85	-0.04	
	ZrB <sub>2</sub>	41.01	1.58	0.01		
Z30 9.44	0.44	B <sub>4</sub> C	5.17	1.94	-0.06	
	9.44	ZrB <sub>2</sub>	36.79	1.57	0.02	

Примечание. D50 — средний размер 50% частиц.





**Рис. 8.** Гистограммы образцов Z10 (а) и Z30 (б): X — массовое содержание, D — размер частиц.



**Рис. 9.** Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца Z10.

зиционном материале уменьшается с увеличением содержания  $ZrB_2$ . Это позволяет сделать вывод, что внесение модифицирующей добавки  $ZrB_2$  повышает стойкость материала к окислению при повышенных температурах.

Проведенные исследования показали, что получение композиционных порошков  $B_4C/ZrB_2$  методом карбидоборного восстановления позволяет получить материал с относительно равномерным распределением частиц  $ZrB_2$  в матрице  $B_4C$ . При этом наличие модифицирующей добавки повышает термоокислительную стабильность компо-

зиционного порошка и делает его перспективным для изготовления керамики. Однако полученная таким образом шихта должна подвергаться предварительному измельчению, поскольку в синтезированном материале обнаружено наличие относительно крупных включений фазы  $ZrB_2$ . Кроме того, компактирование порошков  $B_4C/ZrB_2$  следует проводить в инертной среде или в вакууме, поскольку материал склонен к окислению кислородом воздуха при температурах выше  $550^{\circ}C$ .

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Композиционные порошки B<sub>4</sub>C/ZrB<sub>2</sub> получены метолом карбилоборного восстановления оксида циркония в присутствии избытка карбида бора и нановолокнистого углерода. Установлено, что процесс образования фазы ZrB2 начинается при 1200°С, но полностью завершается при 1650°С. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению размера частиц. Увеличение содержания ZrB<sub>2</sub> с 10 до 30 мол. % приводит к повышению термической стойкости материала в окислительной среде. Средний размер 50% частиц композиционного порошка для данных составов не превышает 10 мкм, значение удельной поверхности находится в диапазоне  $1.3-2.1 \text{ м}^2/\Gamma$ . Полученный композиционный материал перспективен для изготовления керамики.

**Таблица 4.** Результаты термогравиметрического анализа образцов  $B_4C/ZrB_2$ 

Образец	Расчетная прибыль массы, %	Фактическая прибыль массы, %	Массовая доля окисленных веществ, %
Z10	237	106	45
Z20	225	95	42
Z25	219	83	38
Z30	214	78	36

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yuan Y., Ye T., Wu Y., Xu Y. Mechanical and Ballistic Properties of Graphene Platelets Reinforced B<sub>4</sub>C Ceramics: Effect of TiB<sub>2</sub> Addition // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 45. № 17 P.141294. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.095
- Wu C., Li Y.K., Wan C.L. Reactive-Sintering B<sub>4</sub>C Matrix Composite for Armor Applications // Rare Met. 2020. V. 39. P. 529–544. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.095 10.1007/s12598-020-01404-6
- 3. Zhang X., Zhang Z., Sun Y., Xiang M., Wang G., Bai Y., Mu J., Che H., Wang W. Preparation, Microstructure and Toughening Mechanism of Superhard Ultrafine-Grained Boron Carbide Ceramics with Outstanding Fracture Toughness // J. Alloys Compd. 2018. V. 762. P. 125–132. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.228
- 4. *Shon I.J.* High-Frequency Induction Sintering of B<sub>4</sub>C Ceramics and Its Mechanical Properties // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 16 P. 19406—19412. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.132
- 5. Liu Y., Ge S., Huang Y., Huang Z., Zhang D. Influence of Sintering Process Conditions on Microstructural and Mechanical Properties of Boron Carbide Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering // Materials (Basel). 2021. V. 14. P. 1–14. https://doi.org/10.3390/ma14051100
- 6. Swab J.J., Pittari J.J., Gamble W.R. Uniaxial Tensile Strength and Fracture Analysis of a Hot-Pressed Boron Carbide // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 6. P. 1965–1973. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.031
- Parlakyigit A.S., Ergun C. In situ Synthesis of B<sub>4</sub>C-SiC, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, and B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> Composites from Organic-Inorganic Hybrid Precursor via a Simple Bottom-Up Approach// J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. P. 745-759. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05143-8
- Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композитов ZrB<sub>2</sub>−B<sub>4</sub>C с дисперсной фазой в виде пустотелых оболочек // Докл. Академии наук. 2019. Т. 485. № 2. С. 190–193. https://doi.org/10.31857/S0869-56524852190-193
- 9. *Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Крутская Т. М.* Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Дибориды хрома и циркония // Изв. вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 6. С. 395—412. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-395-412
- 10. Neuman E.W., Thompson M., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal Properties of ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> Solid Solutions // J. Eur. Ceram. Soc. 2021 V. 41. № 15. P. 7434–7441. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.004

- 11. Zhang S.C., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Pressureless Densification of Zirconium Diboride with Boron Carbide Additions // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 2. P. 1544–1550. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00949.x
- He R., Jing L., Qu Z., Zhou Z., Ai S., Kai W. Effects of ZrB<sub>2</sub> Contents on the Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> Ceramics // Mater. Des. 2015. V. 71. P. 56–61. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.002
- Radev D., Zahariev Z. Oxidation Stability of B<sub>4</sub>C-Me<sub>x</sub>B<sub>y</sub>, Composite Materials // J. Alloys Compd. 1993. V. 197. P. 87-90. https://doi.org/10.1002/CHIN.199335028
- 14. *Wenbo H., Jiaxing G., Jihong Z., Jiliang Y.* Microstructure and Properties of B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> Ceramic Composites // Int. J. Eng. Innov. Technol. 2013. V. 3. P. 163–166.
- Cheng Y.H., Han W.B., Liu D.Z., An J.D., Wang P., Zhao G.D. Spark Plasma Sintering of B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub>-SiC Ceramics // Mater. Res. Innov. 2015. V. 19. P. 1343-1346. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001501
- 16. Le T.D., Hirota K., Kato M., Miyamoto H., Yuasa M., Nishimura T. Fabrication of Dense ZrB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C Composites Using Pulsed Electric Current Pressure Sintering and Evaluation of Their High-Temperature Bending Strength // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11. P. 18478—18486. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.153
- 17. *Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И.* Синтез и характеристики композитов B<sub>4</sub>C−ZrB<sub>2</sub>// Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 4. С. 398–401. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401
- 18. *Huang S.G., Vanmeensel K., Vleugels J.* Powder Synthesis and Densification of Ultrafine B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> Composite by Pulsed Electrical Current Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 4. P. 1923–1933. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.022
- Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Uvarov N.F., Aparnev A.I.
   Optimization of the Obtaining Temperature of Powder Composite Material B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> by the Boron Carbide Method // Matec Web Conf. 2021. V. 340. P. 5. https://doi.org/10.1051/matecconf/202134001028
- 20. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 43–48. https://doi.org/10.1134/S1995078013020109
- 21. *Курмашов П.Б., Максименко В.В., Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г.* Горизонтальный пилотный реактор с виброожиженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода // Хим. технология. 2013. № 10. С. 635—640.
- 22. Попов М.В. Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов: Автореф. дис. ... канд. тех наук: 05.17.08. Новосибирск. 2019. с. 20.

- 23. *Ordan'yan S.S.* Rules for the Reactions in B<sub>4</sub>C-Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> Systems // Refractories. 1993. V. 34. P. 268–271. https://doi.org/10.1007/bf01293229
- Взаимодействие окислов металлов с углеродом / Под ред. Елютина В.П. и др. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
- 25. Шестаков В.А., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Брестер А.Е., Сковородин И.Н. Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов  $B_4C$ — $TIB_2$  и  $B_4C$ — $ZRB_2$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 506—511.
  - https://doi.org/10.31857/S0002337X21050080
- 26. Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Uvarov N.F. Determination of the Optimal Temperature Range for Synthesis of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C-ZrB<sub>2</sub> Powder Composite Materials // Mater. Today Proc. 2020 V. 31. P. 506-508.
  - https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.822
- 27. Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сковородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучу-

- мова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмурлаева Ю.Ю., Подрябинкин С.И. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 6. С. 719—727. https://doi.org/10.1134/S0044461819060045
- 28. Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Попов М.В., Нецкина О.В., Крутская Т.М., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С., Дробяз Е.А. Синтез высокодисперсного диборида циркония для изготовления керамики специального назначения // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1295—1302.
- 29. *Blott S.J.*, *Pye K*. Technical Communication Gradistat: a Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments // Earth Surf. Process. Landforms. 2001 V. 1248. P. 1237—1248. https://doi.org/10.1002/esp.261
- 30. Физико-химические свойства окислов: Справ. изд. / Под общ. ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

УЛК 621.76266.017

# САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ Ti—B—Fe C ДОБАВКОЙ AIN

© 2022 г. Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>, А. В. Болоцкая<sup>1, \*</sup>, М. В. Михеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия \*e-mail: moon@ism.ac.ru

> Поступила в редакцию 18.02.2022 г. После доработки 14.06.2022 г. Принята к публикации 21.06.2022 г.

Проведены исследования фазового состава и структуры металлокерамических материалов, полученных при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе порошковой смеси 41Ti + 41B + 18Fe (ат. %) с добавкой наноразмерного AlN. Представлены результаты по динамике фазообразования при горении исследуемых составов методом времяразрешающей рентгеновской дифракции. Показано, что без AlN формируется материал на основе интерметаллида FeTi и упрочняющей фазы TiB<sub>2</sub>. Добавка в базовую смесь 5 мас. % AlN приводит к изменению фазового состава материала. Формируется интерметаллидная матрица FeTi—(FeAl)<sub>2</sub>Ti, упрочненная фазами TiB<sub>2</sub> и TiN.

**Ключевые слова:** бориды титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, система Ti-B-Fe, нитрид алюминия

**DOI:** 10.31857/S0002337X2208005X

# **ВВЕДЕНИЕ**

Металлокерамические композиционные материалы (МКМ) на основе боридов титана и металлической матрицы представляют интерес в качестве конструкционных и функциональных материалов благодаря их механическим свойствами и химической стабильности [1]. Боридные фазы обеспечивают значительные твердость, удельную прочность и модуль упругости, а благодаря металлической фазе МКМ обладают высокими пластичностью и ударной вязкостью [2]. Существуют две группы МКМ на основе боридов титана: TiB<sub>2</sub>-MB и TiB-MB (MB – металлическая связка, metal binder). В случае композитов TiB-MB в качестве металлической связки преимущественно используется Ті [3-6] или его сплавы [7]. Достоинством двухфазной системы TiB—Ti является ее термодинамическая стабильность и близость коэффициентов термического расширения ТіВ и Ti:  $7.2 \times 10^{-6}$  и  $8.2 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> соответственно. Однако при использовании боридных МКМ в качестве износостойких покрытий, эксплуатируемых в условиях повышенных температур, более предпочтительным является упрочнение фазой TiB<sub>2</sub>, твердость ( $H_V \sim 25-34\ \Gamma\Pi a$ ) и модуль упругости  $(E \sim 540-570 \ \Gamma\Pi a) \ [8]$  которой существенно превышают твердость ( $H_V \sim 18 \ \Gamma \Pi a$ ) и модуль упругости ( $E \sim 370-425$  ГПа) ТіВ [9].

Синтез боридных МКМ проводят преимущественно методами порошковой металлургии, в результате получают композиционные порошки или компактные изделия. Классическими методами синтеза являются горячее изостатическое прессование (НІР) [10] и плазменное искровое спекание (SPS) [11]. Относительно недавно стали развиваться аддитивные DED (directed energy deposition) технологии получения МКМ. Для получения боридных МКМ широко используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**CBC**) [4, 12-16] и его совмещение с экструзией, проводимой непосредственно во время синтеза [5]. В результате совмещения процесса СВС с высокотемпературной деформацией получают плотные длинномерные металлокерамические электроды для нанесения износостойких покрытий.

Улучшение эксплуатационных характеристик боридных МКМ возможно путем введения модифицирование дисперсными добавками тугоплавких соединений может приводить как к измельчению зеренной структуры МКМ, так и к формированию новых упрочняющих фаз при взаимодействии добавки с металлической матрицей. Этот эффект был обнаружен при модифицировании МКМ Ті—ТіВ, полученного методом СВС, при введении в исходную шихту наноразмерного порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Порошок	Марка	Содержание основного вещества, не менее, мас. %	Содержание О, мас. %	Размер частиц основной фракции, мкм
Ti	ПТОМ-1	98.8	_	45
В	Б-99А	99.5	0.3	20
Fe	P-10	97	0.2	25
AlN	CBC-A3	97	0.05	0.08-0.1

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

[17]. Было установлено, что добавление 5 мас. % Si $_3$ N $_4$  приводит к образованию TiN и Ti $_5$ Si $_3$  в результате взаимодействия расплава Ti с Si $_3$ N $_4$ . Аналогичный подход, заключающийся в модифицировании боридного МКМ TiB $_2$ —FeTi наноразмерным AlN, был использован в настоящей работе. Идея использования AlN в качестве модификатора при CBC в системе Ti—B—Fe заключается в разложении AlN в волне горения с образованием дисперсных включений TiN, являющихся наряду с TiB $_2$  дополнительной упрочняющей фазой. Кроме того, ожидается, что Al войдет в состав металлической матрицы FeTi, повышая ее пластичность.

Целью работы было установление возможности получения МКМ  $TiB_2$ —FeTi методом CBC из порошковой смеси элементов и исследование влияния на структуру и фазовый состав материала добавки наноразмерного порошка AlN.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

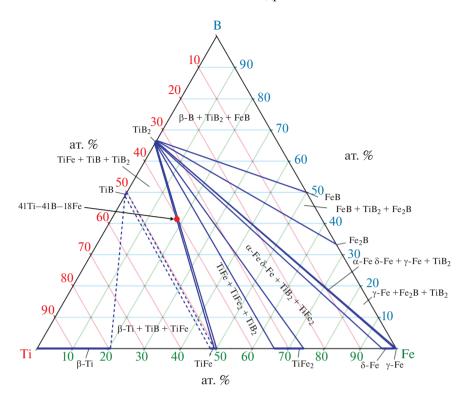
Система ТіВ<sub>2</sub>-Ті является термодинамически неустойчивой, т.е. двухфазная область одновременного существования ТіВ, и Ті отсутствует на диаграмме состояний (рис. 1) [18]. В результате при высокой температуре происходит реакция  $TiB_2 + Ti \rightarrow 2TiB$ . Вследствие этого в качестве связки для зерен ТіВ, используют металлы или сплавы: Fe [7, 18–23], FeMo [24, 25], Ni [26, 27], NiCr [28], FeCr [29], FeAl [30]. Система Ti-B-Fe является базовой платформой для разработки износостойких МКМ с упрочняющей фазой ТіВ<sub>2</sub>. Согласно [31], частицы ТіВ<sub>2</sub> хорошо смачиваются расплавом Fe (краевой угол смачивания составляет  $15^{\circ}-20^{\circ}$ ) по сравнению с оксидной и карбидной керамикой. Кроме того, коэффициенты термического расширения TiB<sub>2</sub> [32] и Fe [33] близки  $(7.3 \times 10^{-6} \,\mathrm{M}\,8.2 \times 10^{-6} \,\mathrm{K}^{-1} \,\mathrm{соответственно})$ , что обеспечивает высокую стойкость к термоудару. Важным преимуществом системы Ti-B-Fe является существование двухфазных областей  $TiB_2$ —Fe,  $TiB_2$ -Fe<sub>2</sub>Ti и  $TiB_2$ -TiFe (рис. 1) [34], т.е. фазы в псевдобинарных системах ТіВ2-МВ термодинамически стабильны при любом соотношении керамического и металлического компонентов. Большинство исследований сплавов TiB<sub>2</sub>-MB проводилось на псевдобинарной системе  $TiB_2$ —Fe [7, 19—23]. Однако не менее перспективными с точки зрения повышенных механических свойств являются двухфазные сплавы  $TiB_2$ —FeTi и  $TiB_2$ — $Fe_2Ti$ . Несмотря на меньшую пластичность интерметаллидных соединений FeTi и  $Fe_2Ti$  по сравнению с Fe, износостойкость таких сплавов, где они служат матрицей, будет существенно выше, что позволит улучшить трибологические свойства покрытий из MKM на основе  $TiB_2$  и интерметаллидов системы Ti—Fe. Поэтому одной из задач работы было получение MKM на основе псевдобинарной системы  $TiB_2$ —FeTi.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались порошки Ті, Fe, B и AlN, параметры которых представлены в табл. 1. Наноразмерный порошок AlN, используемый в качестве модификатора, был получен по азидной технологии CBC [35].

Исследования проводились с использованием смеси состава 41Ti + 41B + 18Fe (ат. %), который находился в двухфазной области  $\text{TiB}_2\text{--}\text{FeTi}$  на диаграмме состояния системы (рис. 1) и соответствовал массовому отношению компонентов 57Ti + 13B + 30Fe. Содержание добавки AlN в базовой смеси составляло 5 мас. %. Смешение порошков проводили в шаровой мельнице в течение 4 ч на воздухе. Шихтовые заготовки массой  $\sim 8\text{ г}$ , размером  $30 \times 13 \times 5\text{ мм}$  прессовали в прямоугольной пресс-форме при давлении, обеспечивающем относительную плотность 0.6. Для каждого состава готовили по 4 образца.

Синтез проводили в среде гелия в специализированной камере, предназначенной для исследования динамики фазообразования при горении гетерогенных сред методом времяразрешающей рентгеновской дифракции [36]. Образец устанавливался на платформу из BN, расположенную в камере. Инициирование экзотермической реакции осуществлялось от вольфрамовой спирали, касающейся торца образца, так чтобы фронт горения распространялся вдоль длинной стороны. Дифракционная картина ( $FeK_{\alpha}$ -излучение) регистрировалась с момента инициирования в течение 64 с с частотой 1 Гц. В результате получали серию из 64 рент-



**Рис. 1.** Изотермическое сечение диаграммы состояния Ti-Fe-B при 1000°C [18].

генограмм с экспозицией 1 с. Температуру измеряли термопарой BP5/20, спай которой находился в контакте с поверхностью образца в его центральной части.

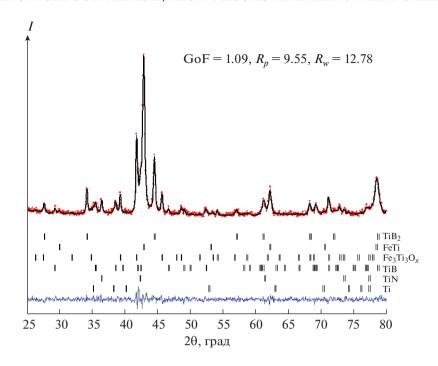
Синтезированный материал после горения исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Регистрация рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 25^{\circ} - 80^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и экспозицией 8 с в точке. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе Crystallographica Search-Match [37] с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF2 [38]. Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполняли в пакете Jana2006 [39]. На первом этапе анализа, проводимом методом Ле Бейля, уточнялись параметры элементарной ячейки фаз, параметры профиля рефлексов, фон и сдвиг нуля. На втором этапе методом Ритвельда в уточнение включали содержание фаз и текстуру. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [40] и Materials Project [41]. Микроструктуру материала исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 VP с приставкой энергодисперсионного анализа INCA 300. Для анализа микроструктуры образцы помещались в металлическую обойму и заливались сплавом

Вуда, после чего проводились операции шлифовки и полировки.

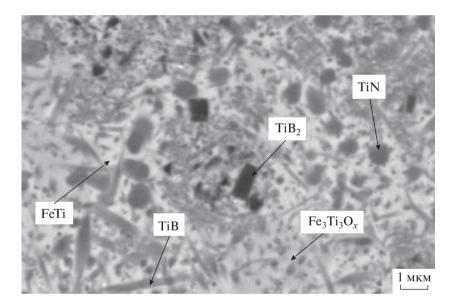
# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение порошковой смеси 41Ti + 41B + 18Fe. В результате нагрева торца образца вольфрамовой спиралью наблюдалось распространение плоского фронта горения со скоростью ∼15 мм/с. После синтеза образцы сохраняли исходные размеры и форму. Максимальная зарегистрированная температура горения на поверхности составляла 1200°С. РФА продукта (рис. 2) показал, что он содержит преимущественно интерметаллид FeTi и TiB₂.

Микроструктура образца (рис. 3) также свидетельствует об образовании многофазного композиционного материала. Зерна боридов титана имеют характерную форму: вискеры ТіВ и частицы ТіВ2 прямоугольной формы. Размер зерен ТіВ, составляет 0.5-2 мкм, длина вискеров ТіВ достигает 5 мкм. Зерна округлой формы, по результатам элементного анализа, характеризуются повышенным содержанием азота, что в совокупности с данными РФА о наличии интенсивных рефлексов TiN позволяет отнеси их к фазе TiN. Интерметаллидная матрица неоднородна по составу. Светлые области – FeTi, а в более темных зонах наблюдается повышенное содержание кислорода, что, в соответствии с данными РФА, позволяет идентифицировать их как фазу Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O.



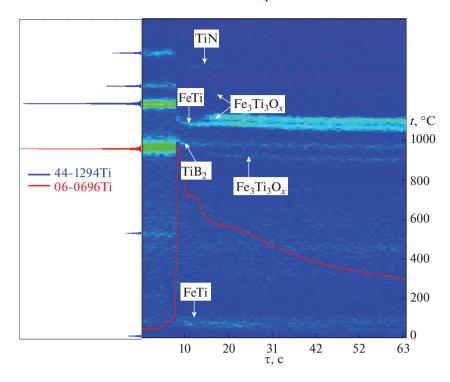
**Рис. 2.** Дифрактограмма порошка, полученного при горении смеси 41Ti + 41B + 18Fe (синяя линия — разностная кривая между экспериментальной и расчетной дифрактограммами).



**Рис. 3.** Микроструктура материала, полученного при горении смеси 41Ti + 41B + 18Fe.

Наличие в составе продукта TiN и  $Fe_3Ti_3O$  при горении в инертной атмосфере связано с присутствием кислорода и азота на поверхности исходных порошков в адсорбированном состоянии или в виде оксидов в случае кислорода.

Дифракционная картина, полученная методом времяразрешающей рентгеновской дифракции, представлена в виде двумерного поля в координатах угол—время (рис. 4). Анализ последовательности дифрактограмм при горении смеси 41Ti+41B+18 Ге показывает, что экзотермической реакцией, обеспечивающей распространение волны горения, является реакция образования  $TiB_2$ . Интенсивный рефлекс 101 этой фазы появляется на дифракционном поле первым, сразу после исчезновения рефлексов исходных металлов Fe и Ti, при этом происходит резкое повышение температуры. Вследствие высокой ско-



**Рис. 4.** Дифракционная картина горения смеси 41Ti + 41B + 18Fe.

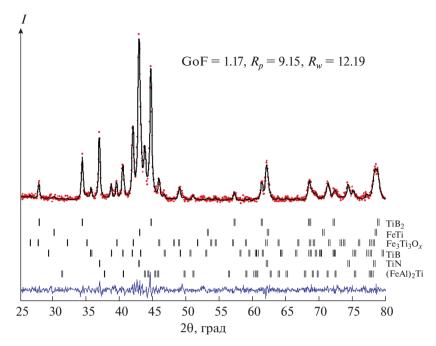
рости горения (~15 мм/с) фронт реакции проходит облучаемую область шириной ~2 мм за время около 130 мс. Следовательно, за время регистрации одной дифрактограммы 1 с фронт горения уходит из анализируемой области. В результате на дифракционном поле не наблюдается аморфное гало, характерное для жидкой фазы, а сразу появляется рефлекс первой кристаллизующейся фазы TiB<sub>2</sub>. Следующей фазой, рефлексы 101 и 002 которой возникают на дифракционном поле через 1 с после появления рефлекса ТіВ2, является интерметаллид FeTi. Интенсивность рефлекса 101 FeTi увеличивается в течение 5 с. На термограмме в этот период наблюдается изотермический участок, свидетельствующий о выделении теплоты кристаллизации FeTi ( $t_{пл}$  = 1430°C). Образование интерметаллида  $Fe_3Ti_3O_x$  ( $t_{пл} \sim 1300^{\circ}C$ ) наблюдается через 7 с после прохождения волны горения и связано с диффузией кислорода в расплав FeTi. Соединение Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub> является фазой переменного состава по кислороду с x = 0-1. При максимальном значении x = 1 содержание кислорода составляет 4.9 мас. %. На дифракционном поле также наблюдается появление слабого рефлекса 111 TiN. Низкая интенсивность не позволяет достоверно определить момент его формирования — в волне горения или после прохождения фронта.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что фазовый состав синтезированного материала не соответствует равновесному составу  $TiB_2$ —FeTi, который можно было ожидать исходя

из равновесной диаграммы состояния для смеси 41Ti+41B+18Fe. Следовательно, несмотря на синтез в инертной среде, адсорбированные газы оказывают влияние на фазовый состав конечного продукта. В результате интерметаллид FeTi, находясь в расплаве, частично насыщается кислородом, образуя при кристаллизации тройное соединение  $Fe_3Ti_3O_x$ . Неожиданным оказалось присутствие в синтезированном материале небольшого количества фазы TiN, которую планировалось получить при горении смеси с добавкой AlN. В связи с этим интересным направлением развития исследований в области модифицирования сплавов системы Ti-B-Fe нитридными фазами является проведение CBC в атмосфере азота.

Горение смеси 41Ti + 41B + 18Fe + 5 мас. % AlN. Экзотермическое взаимодействие компонентов в смеси с добавкой AlN также протекает в виде фронтального распространения волны горения. Скорость и температура горения несколько снижаются, что, очевидно, связано с потерей тепла на нагрев и термическое разложение AlN. РФА (рис. 5) показывает, что полученный материал является многофазным (табл. 2).

Микроструктура образца (рис. 6) также свидетельствует об образовании многофазного материала. Форма и размер структурных составляющих сплава близки к сплаву, полученному без добавки AIN. Основу материала составляет интерметаллидная матрица на базе соединений системы Fe—Ti. Однако в отличие от предыдущего случая,



**Рис. 5.** Дифрактограмма порошка, полученного при горении смеси 41Ti + 41B + 18Fe + 5 мас. % AlN.

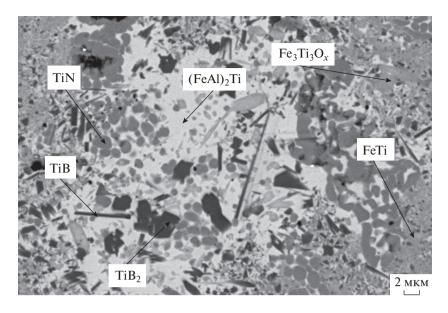
кроме FeTi и Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O, обнаружена фаза Лавеса  $(Fe_{1-x}Al_x)_2Ti$ , которая является фазой переменного состава с x = 0 - 0.5. Параметры элементарной ячейки ( $\text{Fe}_{1_{-x}}\text{Al}_x$ )<sub>2</sub>Ti ( $P6_3/mmc$ ) составили a== 4.8832(6) Å и c = 7.928(1) Å. Исходя из известной зависимости метрики ячейки от содержания Al [42] был определен ее состав —  $(Fe_{0.75}Al_{0.25})_2Ti$ . Очевидно, что образование фазы Лавеса связано с добавкой в смесь AlN, служившего источником Al. Атомы Al замещают часть позиций Fe в элементарной ячейке. Содержание боридных фаз TiB<sub>2</sub> и TiB практически не изменяется по сравнению с их содержанием в продукте, синтезированном без добавки AlN (табл. 2). Наиболее значимым является увеличение до 19.5 мас. % TiN в синтезированном материале. Очевидно, что 5 мас. % AIN в качестве источника азота не обеспечивают столь существенного роста концентрации TiN в продукте. При условии полного разложения AIN и последующего образования TiN максимальное содержание TiN не может превышать 7.6 мас. %. По-видимому, повышенное содержание TiN обусловлено в том числе и наличием азота на

поверхности исходных порошков в адсорбированном состоянии.

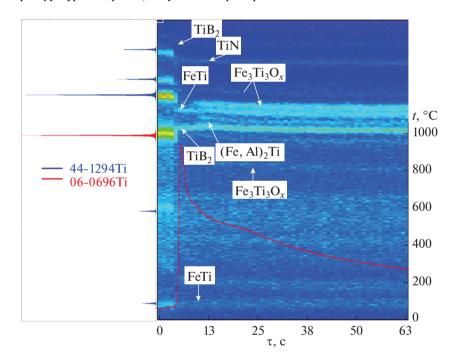
Динамика фазообразования (рис. 7), наблюдаемая при горении смеси 41Ti + 41B + 18Fe с добавкой AIN, близка к динамике горения смеси без AIN. На дифракционном поле после исчезновения рефлексов Fe и Ti и интенсивного роста температуры первыми появляются рефлексы TiB<sub>2</sub>, т.е. экзотермической реакцией, обеспечивающей распространение волны горения, является реакция образования ТіВ<sub>2</sub>. Далее в течение 1 с наблюдается появление рефлексов 101 и 002 интерметаллида FeTi. Как и в случае горения смеси без добавки AlN, образование Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub> происходит с задержкой 5-6 с после прохождения волны горения. Вместе с тем, в динамике фазообразования наблюдается несколько отличий. Во-первых, появление в момент резкого подъема температуры интенсивного рефлекса 111 TiN. Это указывает на разложение в волне горения AIN, в результате которого образуется азот, взаимодействующий с титаном. Действительно, интенсивность рефлекса 111 TiN на дифрактограмме конечного продукта,

Таблица 2. Фазовый состав продуктов горения

	С, мас. %						
Исходная смесь (мас. %)	TiB <sub>2</sub>	FeTi	Fe <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> O	TiB	TiN	Ti	(Fe,Al) <sub>2</sub> Ti
	P6/mmm	Pm3m	Fd3m	Pmcn	Fm3m	P6 <sub>3</sub> /mmc	P6 <sub>3</sub> /mmc
57Ti + 13B + 30Fe	24.5	42.6	22.5	1.4	7.4	1.6	0
95(57Ti + 13B + 30Fe) + 5AlN	24.8	14.5	16.8	0.8	19.6	0	23.5



**Рис. 6.** Микроструктура материала, полученного при горении смеси 41Ti + 41B + 18Fe + 5 мас. % AlN.



**Рис. 7.** Дифракционная картина горения смеси 41Ti + 41B + 18Fe + 5 мас. % AlN.

синтезированного с добавкой AlN, существенно выше, чем у продукта, полученного без добавки (рис. 3 и 5). Во-вторых, на дифракционном поле через 7—8 с наблюдается появление рефлекса 112 интерметаллида ( $Fe_{0.75}Al_{0.25}$ )<sub>2</sub>Ті, наличие которого в продукте горения после охлаждения подтверждается РФА (рис. 5).

Таким образом, результаты РФА и микроструктурного анализа показывают, что добавка в базовую смесь 5 мас. % AIN приводит к смещению фазового

состава интерметаллидной матрицы в двухфазную область  $FeTi-Fe_2Ti$  и увеличению содержания упрочняющей фазы TiN.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС в режиме фронтального горения из смеси 41Ti + 41B + 18Fe получен МКМ на основе интерметаллида FeTi и упрочняющей фазы  $TiB_2$ . Показано, что экзотермической реакцией,

обеспечивающей распространение волны горения в рассматриваемой смеси, является реакция образования  $TiB_2$ , содержание которого составляет около 24 мас. %. Установлено существенное влияние адсорбированных газов (кислорода и азота) на фазовый состав синтезированного продукта. В результате интерметаллидная матрица FeTi частично насыщается кислородом, образуя тройное соединение  $Fe_3Ti_3O_x$ . Наличие адсорбированного  $N_2$  приводит к образованию дополнительной упрочняющей фазы TiN.

Введение в базовую смесь 5 мас. % AIN не изменяет динамику основной экзотермической реакции образования ТіВ2, ответственной за распространение волны горения. Происходит лишь незначительное уменьшение температуры горения, обусловленное потерей тепла на нагрев и термическое разложение AIN. Диссоциация AIN приводит к изменению фазового состава МКМ. Формируется матрица, содержащая несколько интерметаллидов: FeTi,  $Fe_3Ti_3O_x$ ,  $(Fe_{0.75}Al_{0.25})_2Ti$ . Алюминий, образующийся при разложении AIN, входит в состав фазы Лавеса Fe<sub>2</sub>Ti, замещая в структуре часть атомов Fe. Наиболее значимым эффектом влияния AIN является увеличение до 19.5 мас. % содержания TiN в синтезированном материале. В результате MKM содержит две упрочняющие фазы —  $TiB_2$  и TiN — в интерметаллидной матрице.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках темы Государственного задания ИСМАН РАН (регистрационный номер ЕГИСУ 1021071612847-0-1.4.3).

Использовалось оборудование ЦКП ИСМАН РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kumar A.P., Sadasivuni K.K., Al Mangour B., bin Ma-jid M.S.A.* High-Performance Composite Structures. Singapore: Springer, 2022. 300 p. https://doi.org/10.1007/978-981-16-7377-1
- 2. Lark A., Chandran J.D., Chandran K.R. Material Design and Processing of a New Class of Titanium Boride Cermets with Tough Metallic Phases and Mechanical Properties // J. Mater. Res. 2018. T. 33. № 24. P. 4296—4306. https://doi.org/10.1557/jmr.2018.368
- 3. *Hu Y.B., Zhao B., Ning F.D., Wang H., Cong W.L.* In-situ Ultrafine Three-Dimensional Quasi-Continuous Network Microstructural TiB Reinforced Titanium Matrix Composites Fabrication Using Laser Engineered Net Shaping // Mater. Lett. 2017. V. 195. P. 116—119. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.112
- 4. Konstantinov A.S., Bazhin P.M., Stolin A.M., Kostitsyna E.V., Ignatov A.S. Ti—B-Based Composite Materials: Properties, Basic Fabrication Methods, and Fields of Application (Review) // Composites. Part A. 2018. V. 108. P. 79–88. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.027

- 5. Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S., Kostitsyna E.V., Ignatov A.S. Ceramic Ti-B Composites Synthesized by Combustion Followed by High-Temperature Deformation // Materials. 2016. V. 9. № 12. P. 79–88. https://doi.org/10.3390/ma9121027
- Attar H., Bönisch M., Calin M., Zhang L.C., Scudino S., Eckert J. Selective Laser Melting of in-situ Titanium — Titanium Boride Composites: Processing, Microstructure and Mechanical Properties // Acta Mater. 2014. V. 76. P. 13–22. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.022
- 7. Ranjan A., Tyagi R., Jindal V., Chandran K.S.R. Investigation on Wear Characteristics of TiBFe Composites Containing 10 at. % Boron and 10–30 at. % Iron // J. Mater. Eng. Perform. 2020. V. 29. № 10. P. 6333–6342. https://doi.org/10.1007/s11665-020-05130-z
- 8. *Munro R.G.* Material Properties of Titanium Diboride // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2000. V. 105. № 5. P. 709–720. https://doi.org/10.6028/jres.105.057
- 9. *Madtha S., Lee C., Ravi Chandran K.S.* Physical and Mechanical Properties of Nanostructured Titanium Boride (TiB) // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 4. P. 1319–1321. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02246.x
- Heidari H., Alamdari H., Dubé D., Schulz R. Pressureless Sintering of TiB<sub>2</sub>-Based Composites Using Ti and Fe Additives for Development of Wettable Cathodes // Light Met. 2011. P. 1109—1116. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48160-9 188
- 11. *Li B., Liu Y., Cao H., He L., Li J.* Rapid Synthesis of TiB<sub>2</sub>/Fe Composite in-situ by Spark Plasma Sintering // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. № 14. P. 3909—3912. https://doi.org/10.1007/s10853-009-3527-3
- 12. Wang G., Li Y., Gao Y., Niu L. Thermodynamic Study on Self-Propagating High Temperature Synthesis of TiB<sub>2</sub>/Fe Composites // J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Ed. 2019. V. 34. № 4. P. 769–773. https://doi.org/10.1007/s11595-019-2115-x
- 13. *Lepakova O.K., Raskolenko L.G., Maksimov Y.M.* Self-Propagating High Temperature Synthesis of Composite Material TiB<sub>2</sub>−Fe // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 11. P. 3723–3732. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000030726.29507.2b
- 14. *Lepakova O.K., Raskolenko L.G., Maksimov Y.M.* The Mechanism of Phase and Structure Formation of the Ti–B–Fe System in a Combustion Wave // Combust., Explos. Shock Waves. 2000. V. 36. № 5. P. 575–581. https://doi.org/10.1007/BF02699520
- 15. *Matsuura K., Obara Y., Kojima K.* Combustion Synthesis of Boride Particle Dispersed Hard Metal from Elemental Powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. V. 27. № 2. P. 376–381. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.07.005
- 16. Xinghong Z., Qiang X., Jiecai H., Kvanin V.L. Self-Propagating High Temperature Combustion Synthesis of TiB/Ti Composites // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 348. № 1–2. P. 41–46. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00635-4
- 17. Kovalev D. Yu., Konstantinov A.S., Konovalikhin S.V., Bolotskaya A.V. Phase Formation in the SHS of a Ti-B

- Mixture with the Addition of  $Si_3N_4$  // Combust., Explos. Shock Waves. 2020. V. 56. № 6. P. 648–654. https://doi.org/10.1134/S0010508220060040
- Titanium—Boron System // ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams. Materials Park: ASM International 1992. V. 3. P. 440.
- 19. *Andrievski R.A.*, *Asanov B.U.* Temperature Dependence of the Young's Modulus of the Composite TiB<sub>2</sub>–Fe // J. Mater. Sci. Lett. 1991. V. 10. № 3. P. 147–148. https://doi.org/10.1007/BF02352831
- Tanaka K., Saito T. Phase Equilibria in TiB<sub>2</sub>-Reinforced High Modulus Steel // J. Phase Equilib. 1999.
   V. 20. № 3. P. 207–214. https://doi.org/10.1361/105497199770335730
- 21. Andrievski R.A., Baiman I.F. Short-Time Creep Investigation of TiB<sub>2</sub>−Fe Composite // J. Mater. Sci. Lett. 1992. V. 11. № 24. P. 1661–1662. https://doi.org/10.1007/BF00736200
- 22. Cha L., Lartigue-Korinek S., Walls M., Mazerolles L. Interface Structure and Chemistry in a Novel Steel-Based Composite Fe−TiB<sub>2</sub> Obtained by Eutectic Solidification // Acta Mater. 2012. V. 60. № 18. P. 6382−6389. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.017
- 23. Wang G., Li Y., Gao Y., Niu L. Thermodynamic Study on Self-Propagating High Temperature Synthesis of TiB<sub>2</sub>/Fe Composites // J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Ed. 2019. V. 34. № 4. P. 769–773. https://doi.org/10.1007/s11595-019-2115-x
- 24. Storozhenko M.S., Umanskyi O.P., Stelmach O.U., Pukhachevska Y.P., Kostenko O.D., Bondarenko O.A. Effect of Molybdenum Additions on the Structure of TiB<sub>2</sub>—(Fe—Mo) Composite Materials // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. V. 57. № 3. P. 200—208. https://doi.org/10.1007/s11106-018-9969-x
- Panasuk A., Umanskyi A., Storozhenko M., Akopyan V. Development of TiB<sub>2</sub>-Based Cermets with Fe-Mo Binder // Key Eng. Mater. 2013. V. 527. P. 9–13. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.527.9
- 26. *Chen X., Wang H.T., Ji G.C., Bai X.B., Wang Y.W.* Influence of Binder Phase Content on the Microstructure and Properties of HVOF-Sprayed TiB<sub>2</sub>—Ni Coatings // J. Mater. Eng. 2014. V. 4. № 3. P. 34–40. https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-4381.2013.06.001
- 27. Zhu H.B., Li H., Yang H.X., Li Z.X. Microstructure and Sliding Wear Performance of Plasma Sprayed TiB<sub>2</sub>−Ni Coating Deposited from Agglomerated and Sintered Powder // J. Therm. Spray Technol. 2013. V. 22. № 8. P. 1310–1319. https://doi.org/10.1007/s11666-013-0015-8
- 28. Horlock A.J., McCartney D.G., Shipway P.H., Wood J.V. Thermally Sprayed Ni(Cr)—TiB<sub>2</sub> Coatings Using Powder Produced by Self-Propagating High Temperature Synthesis: Microstructure and Abrasive Wear Behavior // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 336. № 1–2. P. 88–98. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01918-9
- 29. Jones M., Horlock A.J., Shipway P.H., McCartney D.G., Wood J.V. A Comparison of the Abrasive Wear Behavior of HVOF Sprayed Titanium Carbide- and Titanium Boride-Based Cermet Coatings // Wear. 2001. V. 251. № 1–12. P. 1009–1016. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00702-5

- 30. *Kim J., Park B., Park Y., Park I., Lee H.* Mechanical Properties of in-situ FeAl–TiB<sub>2</sub> Intermetallic Matrix Composites, Intermetallic Matrix Composites // Int. J. Mod. Phys. B. 2009. V. 23. № 6–7. P. 1479–1484. https://doi.org/10.1142/S0217979209061135
- Ghetta V., Gayraud N., Eustathopoulos N. Wetting of Iron on Sintered TiB<sub>2</sub> // Solid State Phenom. 1992. V. 25. P. 105–114. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.25-26.105
- 32. Okamoto N.L., Kusakari M., Tanaka K., Inui H., Otani S. Anisotropic Elastic Constants and Thermal Expansivities in Monocrystal CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, and ZrB<sub>2</sub> // Acta Mater. 2010. V. 58. № 1. P. 76–84. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.08.058
- Iron and Steel: Thermophysical Properties // Landolt-Börnstein, Group VIII Advanced Materials and Technologies. V. 2A1: Powder Metallurgy Data. https://doi.org/10.1007/10689123 22
- Kawazoe Y., Masumoto T., Suzuki K., Inoue A., Tsai A.-P., Yu J.-Z., Aihara Jr.T., Nakanomyo T. 3 References for 2 // Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. 1997. P. 269–296. https://materials.springer.com/lb/docs/sm\_lbs\_978-3-540-47679-5\_177
- 35. Amosov A.P., Titova Y.V., Maidan D.A., Sholomova A.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of an Aluminum Nitride Nanopowder from a Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + 3NaN<sub>3</sub> + + nAl Powder Mixture // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1225−1234. https://doi.org/10.1134/S0036023616100028
- 36. Kovalev D.Y., Ponomarev V.I. Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 2. P. 114–123. https://doi.org/10.3103/S1061386219020079
- Siegrist T. Crystallographica a Software Toolkit for Crystallography // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. P. 418–419. https://doi.org/10.1107/S0021889897003026
- 38. International Centre for Diffraction Data: [сайт]. URL: http://www.icdd.com.
- 39. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345–352. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737
- 40. Crystallography Open Database: [сайт]. URL:http://www.crystallography.net/cod
- 41. Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Persson K.A. The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // APL Mater. 2013. V. 1. № 1. P. 011002. https://doi.org/10.1063/1.4812323
- 42. *Yan X., Chen X.Q., Grytsiv A., Witusiewicz V.T., Rogl P., Podloucky R., Giester G.* Site Preference, Thermodynamic and Magnetic Properties of the Ternary Laves Phase Ti (Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> with the Crystal Structure of the (MgZn<sub>2</sub>)-Type // Int. J. Mater. Res. 2006. V. 97. № 4. P. 450–460. https://doi.org/10.3139/ijmr-2006-0074

УЛК 546.56-121

# ПРЯМОЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДОВ ИЗ ОБЪЕМНОГО ОБРАЗЦА МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ

© 2022 г. А. А. Капинос<sup>1</sup>, А. Н. Марков<sup>1</sup>, А. Н. Петухов<sup>1</sup>, К. В. Отвагина<sup>1</sup>, О. В. Казарина<sup>1</sup>, А. В. Воротынцев<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия
\*e-mail: an.vorotyntsev@gmail.com
Поступила в редакцию 12.03.2022 г.
После доработки 19.05.2022 г.
Принята к публикации 14.06.2022 г.

Наночастицы Cu,  $Cu@Cu_2O$  и CuO были получены из объемного образца методом индукционной потоковой левитации. Рассматриваемый метод обладает рядом преимуществ, таких как высокая производительность и непрерывность процесса получения наночастиц (НЧ), возможность регулирования их размера в широком диапазоне, бесконтактный нагрев, что обуславливает высокую чистоту получаемого продукта. Для получения наночастиц со структурой core-shell (ядро/оболочка) и оксида меди подпитка кислородом осуществлялась в различные зоны кварцевого реактора. Полученные наночастицы были охарактеризованы различными физико-химическими методами.

Ключевые слова: медь, наночастицы, ядро/оболочка, индукционная потоковая левитация

**DOI:** 10.31857/S0002337X22090068

# **ВВЕДЕНИЕ**

В материалах на основе наночастиц (**HЧ**) появляются новые уникальные свойства по сравнению с объемными материалами из-за высокого отношения удельной поверхности к объему [1, 2]. Металлические НЧ нашли применение в качестве катализаторов [3], биосенсорике [4], для хранения информации [5], в оптике [6], медицине для диагностики и лечения заболеваний [7, 8].

К примеру, высокая каталитическая активность НЧ меди вызвала повышенное внимание для применения в органических синтезах [9, 10]. Фотокаталитические свойства НЧ меди используются для очистки сточных вод от органических красителей в промышленных объемах [11]. Благодаря достаточно высокой проводимости НЧ меди используют в токопроводящих чернилах и в электронике [12, 13]. Кроме того, НЧ меди обладают бактерицидными и антимикробными свойствами [14—16].

Основным ограничением в использовании НЧ меди служит их склонность к окислению и, как следствие, высокая агрегация во время хранения [17]. Одним из способом решения данной проблемы является получение НЧ со структурой типа core-shell (ядро/оболочка) [18].

Наночастицы  $Cu@Cu_2O$  могут применяться в фотокаталитическом преобразовании  $CO_2$  в HCOOH

[19]. Также было обнаружено, что такие наночастицы являются каталитически активными при получении водорода из борана аммиака путем гидролиза [20, 21].

В последние несколько лет для синтеза НЧ используется множество методов, которые можно разделить на физические и химические. К физическим можно отнести импульсную лазерную абляцию [22], планетарно-шаровое измельчение [23], физическое осаждение из газовой фазы [24] и др. Химические способы синтеза включают зольгель-метод [25], химическое восстановление [26], сонохимический метод [27], электрохимическое осаждение [28], гидротермический метод [13] и др. Использование опасных химических веществ, высокие температуры, а также сложность подготовки этих методов ограничивают их применение в промышленности.

В настоящее время одним из наиболее перспективных способов получения НЧ является метод индукционной потоковой левитации (ИПЛ). Основными его преимуществами являются высокая производительность (до 100 г/ч), контроль размера НЧ в широком диапазоне (0.5—500 нм), бесконтактный нагрев (до 2500°С) и отсутствие вредных побочных продуктов, что определяет высокую чистоту получаемых НЧ и экологичность. Отличительной чертой данного метода является испа-

рение металла в состоянии левитации в высокочастотном поле индуктора особой конфигурации. И хотя метод ИПЛ (метод Гена—Миллера) был открыт в начале 60-х годов, он не нашел широкого применения в промышленности. В настоящее время все больше научных групп изучают возможности этого метода для получения НЧ металлов и их соединений. В работе [29] описано получение НЧ титана методом ИПЛ в токе аргона, а добавление водорода в качестве реакционного газа позволило получить НЧ гидрида титана [30].

Целью данной работы было получение НЧ Сu, Cu@Cu<sub>2</sub>O и CuO со средним размером менее 40 нм методом ИПЛ в потоке аргона. Для получения НЧ Cu@Cu<sub>2</sub>O и CuO подпитка кислородом в поток газа-носителя осуществлялась в различные зоны кварцевого реактора, чем было обусловлено получение разных типов медьсодержащих наночастиц.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. В качестве исходных материалов были использованы: медная проволока диаметром 0.5 мм (99.999%, Sigma-Aldrich, Германия); гексан "о. с. ч." (ООО "Компонент-реактив", Россия); аргон (99.9995%) (ООО "Мониторинг", Россия) и кислород (99.9995%) (ООО "Мониторинг", Россия).

Установка и методика синтеза. Схема установки изображена на рис. 1. Объемный образец подвешивался внутри кварцевого реактора за подпитывающую проволоку и представлял из себя щарик, смотанный из проволоки, массой 0.5 г. На первой стадии вся система откачивалась на вакуум до  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мбар (давление контролировалось датчиком Pfeiffer Vacuum, США) в течение 3 ч для удаления следовых количеств воды и воздуха. На второй стадии система наполнялась инертным газом до атмосферного давления и подавался газхладогент со скоростью потока 10 л/мин (регулировка происходила с помощью массового контроллера расхода газа Bronkhorst, Нидерланды). На индуктор подавалось напряжение и происходил индукционный нагрев образца, который расплавлялся и находился в состоянии левитации. Для того чтобы капля расплавленного металла удерживалась в состоянии левитации, индуктор, изготовленный из медной трубки сечением 3 мм, имел три нижних и два верхних витка, направленных друг другу навстречу (рис. 2a). После разогрева до температуры выше температуры плавления с поверхности расплавленного образца происходило испарение атомов, при этом визуально наблюдался плотный поток образующихся НЧ (рис. 26).

Для подпитки испаряемого образца, одновременно с началом испарения атомов, осуществлялось восполнение капли путем беспрерывного ввода проволоки диаметром 0.5 мм в расплавленную каплю. Такой малый диаметр проволоки вы-

бран для минимизации влияния температурного градиента на левитирующий образец; кроме того, проволока такого диаметра "не видна" для электромагнитного поля. С этого момента начинался "выход на режим", который длился 60 мин. Данная сталия необходима для выхода на станионарные условия синтеза. Испарившиеся атомы металла газом-носителем срывались с поверхности капли, образуя НЧ в зоне конденсации, а затем собирались на фильтр-1. По истечении 60 мин кран на фильтр-1 закрывался и открывался кран на фильтр-2, на котором осуществлялся сбор НЧ для дальнейшего изучения (рабочий режим 60-120 мин). Фильтр-2 оборудован электромагнитным встряхивателем, который автоматически срабатывает при повышении давления в системе на 0.01 мбар. Повышение давления в системе связано с забиванием фильтрующего материала НЧ. Для контроля стационарности процесса температура левитирующего образца фиксируется с помощью инфракрасного пирометра IMPAC ISR 6 (Advanced Energy Industries Inc., США). Завершение синтеза НЧ осуществлялось переключением потока газа-носителя с НЧ обратно на фильтр-1, а краны, установленные до и после фильтра-2, закрывались для сохранения полученных НЧ в инертной атмосфере аргона. Затем подача напряжения на индуктор уменьшалась до минимального значения, при котором расплавленный образец удерживался в состоянии левитации для снижения его температуры и прекращения испарения атомов с его поверхности. На заключительном этапе подача напряжения прекрашалась и капля под действием силы тяжести падала в нижнюю часть установки, в специальный уловитель в виде стакана, изготовленного из нитрида бора.

Для получения НЧ Cu@Cu<sub>2</sub>O использовался реактор с дополнительным боковым вводом для подачи кислорода с расходом 3 л/мин в область конденсации через специальный кольцевой зазор. НЧ оксида меди были получены при подаче кислорода вместе с аргоном сверху в прямоточный кварцевый реактор с расходом 3 и 10 л/мин. В первых двух случаях давление в реакторе поддерживалось на уровне атмосферного, а для получения НЧ оксида меди с наименьшим размером давление в системе поддерживалось на уровне 400 мбар.

Дальнейшая работа с полученными НЧ меди проводилась в инертном боксе (Mbraun Labstar, Германия), работающем в атмосфере аргона с концентрацией кислорода меньше 0.5 ppm. При работе с НЧ Cu@Cu<sub>2</sub>O и CuO такие манипуляции не требовались, так как они инертны к кислороду атмосферного воздуха.

Для индукционного нагрева использовался высокочастотный генератор мощностью  $10 \, \text{кBt} \, \text{с}$  частотой  $0.44 \, \text{МГц}$ , скорость подпитки образца составляла  $3 \, \text{г/ч}$ .

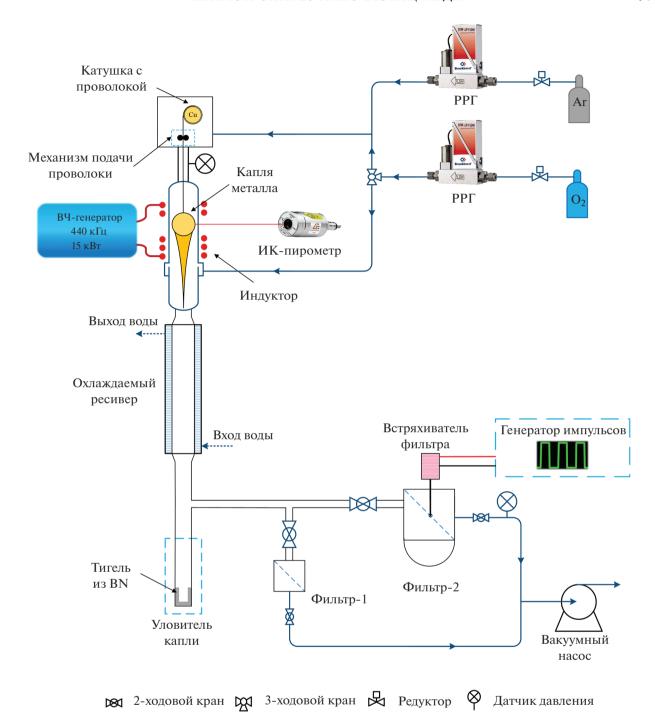
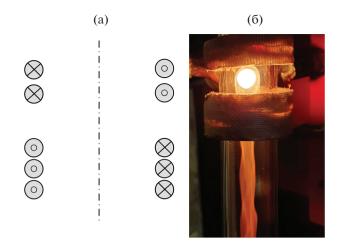


Рис. 1. Схема установки для получения НЧ.

**Методы характеризации.** Морфологию НЧ Си и Си@Си $_2$ О изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**). Структурные характеристики нанопорошков оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с использованием методов БЭТ, STSA (анализ внешней поверхности по методу статистической толщины). Фазовый состав образцов был определен методом рентгенофазового анализа (**РФА**). Ди-

намическое рассеяние света (ДРС), ПЭМ, БЭТ, РФА использовались для анализа распределения НЧ по размерам и сравнения в рамках различных методов.

ПЭМ и SAED. ПЭМ, в т.ч. электронная дифракция на выбранной области — SAED, проводилась на приборе LIBRA 200 MC Schottky Carl Zeiss AG (Германия) с автоэмиссионной пушкой, работающей при 200 кВ с пределом разрешения



**Рис. 2.** Схематическое изображение индуктора (а) и наблюдаемый поток образующихся НЧ (б).

0.12 нм. Отбор проб проводился на стандартные медные сетки для ПЭМ с формварной поддерживающей сеткой типа Lacey, 200 mesh, пробоподготовка проводилась путем ультразвукового диспергирования наночастиц в н-гексане с последующим нанесением ("фишингом") на ПЭМ-сетки.

 $P\Phi A$ . Фазовый состав синтезированных НЧ был определен с использованием  $P\Phi A$  (Shimadzu XRD-7000, Япония). Измерения проводились при 40 кВ и 30 мА. Рассеивающая щель RS передней части детектора имела ширину 0.3 мм. Экспозицию проводили в диапазоне углов (20)  $10^\circ$ – $80^\circ$ . Шаг сканирования составлял  $0.02^\circ$ , экспозиция на каждом шаге 0.5 с.

ДРС. Распределение наночастиц по размерам было получено методом ДРС на приборе NANO-flex II (Місготас Іпс., США), позволяющим анализировать частицы в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. В качестве жидкой фазы для суспензии НЧ был использован н-гексан при значениях ζ-потенциала 40—46 мВ, определенного на приборе NANO-flex Stabino (Місготас Іпс., США). Концентрация приготовленных суспензий составляла 1000 ррт, диспергирование НЧ проводили помещением суспензии в ультразвуковую ванну на 20 мин.

Низкотемпературная адсорбция азота. Удельная площадь поверхности и средний размер частиц определяли по изотермам абсорбции/десорбции азота при 77 К на приборе SorbiMS (ООО МЕТА, Россия). Площадь поверхности рассчитывали методами БЭТ и STSA, по удельной поверхности, полученной методом БЭТ, был рассчитан средний размер частиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, метод ИПЛ применяется для синтеза НЧ металлов. Однако применение газов-окислителей позволяет получать НЧ

оксидов металлов, а также НЧ типа core-shell, обладающие свойствами металлов, но имеющих кристаллический защитный слой до 5 нм, предотвращающий дальнейшее окисление металла.

В работе были экспериментально подобраны конфигурации реакторов, позволившие получить НЧ меди и ее оксида (CuO) в прямоточном реакторе и core-shell в реакторе с боковым вводом. Особенность реактора с боковым вводом позволила получать структуры core-shell благодаря окислению приповерхностного слоя в только что закристаллизованных НЧ. Изменение концентрации кислорода напрямую влияет на толщину оксидной пленки получаемых наноструктур.

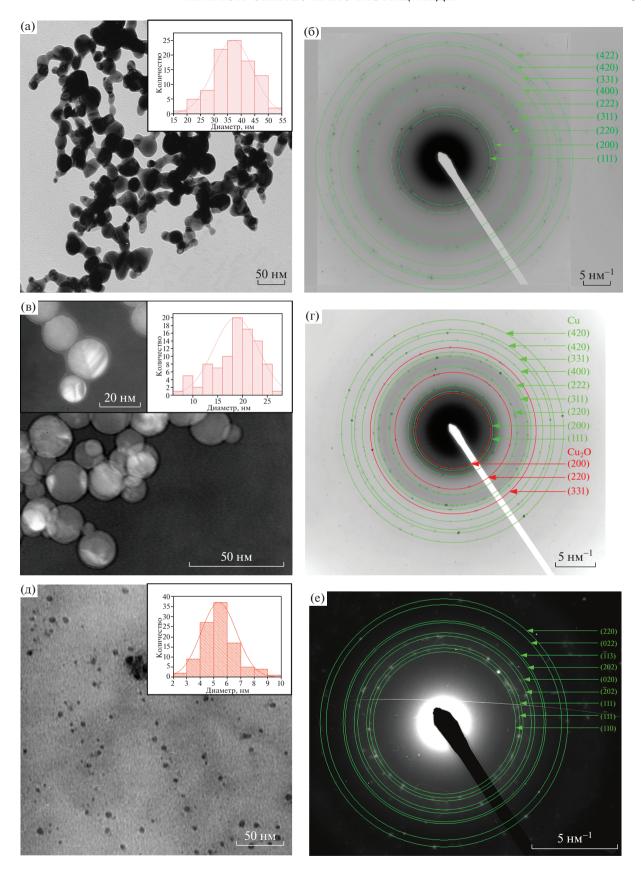
Морфологию полученных НЧ исследовали методом ПЭМ. На рис. За представлена микрофотография НЧ меди, представляющих собой агломераты со сферическими зернами средним диаметром 36 нм с логнормальным распределением. На SAED-диаграмме на (рис. 36), наблюдаются дифракционные кольца 111, 200, 220, 400, 311, 420 и 422, характерные для меди.

Согласно микрофотографии на рис. 3в, при подаче кислорода через специальный кольцевой зазор в зону конденсации получены наночастицы соге-shell, средний размер которых составлял 21 нм со средней толщиной оболочки  $Cu_2O$  2 нм. На рис. 3г представлена SAED-диаграмма наночастиц  $Cu@Cu_2O$ , на которой помимо дифракционных колец от меди обнаружены дифракционные кольца 200, 220 и 311 от  $Cu_2O$ . Это свидетельствует о том, что оболочка на поверхности НЧ состоит из оксида меди  $Cu_2O$ .

Состав оболочки обусловлен тем, что кислород подавался через кольцевой зазор в ламинарный поток аргона, поэтому распределение кислорода в зоне реакции (где происходит окисление поверхности образовавшихся НЧ меди) неравномерно (чем ближе к стенкам, тем больше концентрация кислорода). Так как поток НЧ находился в центральной части реактора, где концентрация кислорода наименьшая, окисление поверхности НЧ меди происходило до оксида меди(I).

При подаче смеси аргона и кислорода через верхнюю часть при пониженном давлении (400 мбар) в установке были получены НЧ СиО (рис. 3д), которые представляют собой изолированные сферы со средним размером 5 нм. На SAED-диаграмме (рис. 3e) наблюдаются дифракционные кольца 110,  $\overline{1}11$ , 111,  $\overline{2}02$ , 020, 202,  $\overline{1}13$ , 022 и 220 оксида меди(II).

На рис. 4 представлена рентгенограмма наночастиц меди, полученных методом ИПЛ. Наблюдались характерные дифракционные пики меди (PDF № 04-0836), расположенные при 20 43.3°,  $50.4^{\circ}$  и  $74.1^{\circ}$ . Они соответствуют рефлексам 111, 200 и 220 ГЦК-структуры.



**Рис. 3.** ПЭМ-изображения с распределением по размерам НЧ Cu (a, в, д), SAED-диаграммы (б, г, е) НЧ Cu (a, б), Cu@Cu<sub>2</sub>O (в, г), CuO (д, е).

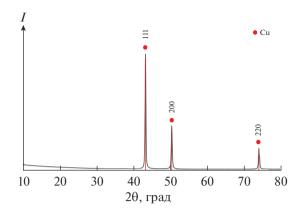


Рис. 4. Рентгенограмма НЧ меди.

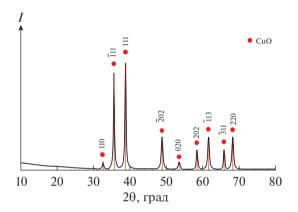


Рис. 6. Рентгенограмма НЧ CuO.

На рентгенограмме НЧ Cu@Cu<sub>2</sub>O, полученных при добавлении кислорода (рис. 5), присутствуют характерные дифракционные пики меди (рис. 4), а также рефлексы оксида меди(I) 111, 200, 220 и 311 при углах 36.4°, 42.3°, 61.3° и 73.5°. Положения пиков соответствуют стандарту Cu<sub>2</sub>O (PDF № 05-0667).

На рентгенограмме НЧ CuO (рис. 6) видны характерные пики оксида меди(II) 110,  $\overline{1}$  11, 111,  $\overline{2}$ 02, 020, 202,  $\overline{1}$  113,  $\overline{3}$  11 и (220) (PDF № 48-1548) при 20: 32.52°, 35.55°, 38.73°, 48.75°, 53.4°, 58.31°, 61.57°, 65.8° и 68.13°.

Стоит отметить, что во всех трех образцах не обнаружено рефлексов каких-либо примесных компонентов, что говорит о возможности получе-

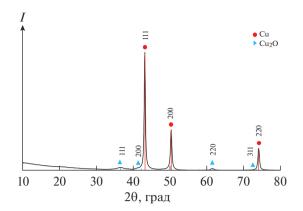
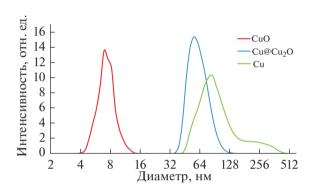


Рис. 5. Рентгенограмма НЧ Си@Си<sub>2</sub>О.



**Рис. 7.** Гистограмма распределения НЧ по размерам, полученная методом ДРС.

ния высокочистых НЧ методом ИПЛ. Данный факт обусловлен, во-первых, бесконтактным нагревом металла, предотвращающим взаимодействие капли расплава с частями экспериментальной установки, а во-вторых, одностадийностью данного метода и отсутствием дополнительных загрязнений из используемых реактивов.

На основании полученных рентгенограмм по формуле Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов (табл. 1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},\tag{1}$$

где K — постоянная Шеррера (K = 0.94);  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения (длина волны

Таблица 1. Характеристики полученных НЧ

Образец	$S_{ m yg}^{ m BЭT}$ , м $^2$ /г	$S_{ m yg}^{ m STSA},{ m m}^2/\Gamma$	$\mathit{D}^{\mathrm{БЭT}}$ , нм	$D^{\Pi  ightarrow M}$ , нм	$D^{ ext{P}\Phi ext{A}}$ , нм	$\mathit{D}^{\mathrm{ДPC}}$ , нм
Cu	17.2	17.3	39	36	37	86
Cu@Cu <sub>2</sub> O	21.4	21.7	_	31	34	56
CuO	119.8	122.1	8	5	6	7

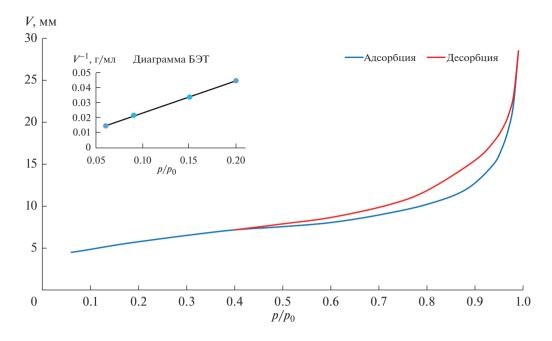


Рис. 8. Изотерма адсорбции—десорбции для НЧ меди.

 $CuK_{\alpha}$ -излучения 0.15418 нм),  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте,  $\theta$  — угол дифракции.

На заключительной стадии работы методом динамического рассеяние света были определены размеры полученных НЧ и их распределение по размерам. Суспензии НЧ были приготовлены с концентрацией 1000 ррт в н-гексане. Для каждого образца значения являются средними из трех измерений в течение 90 с.

Согласно анализу ДРС (рис. 7), максимум распределения по размерам для НЧ меди приходится на 86 нм, для  $Cu@Cu_2O-56$  нм, для CuO-7 нм. Столь большое отличие для двух первых образцов связано с высокой склонностью НЧ к агломерации.

Полученные результаты по данным низкотемпературной адсорбции азота (при 77 К) представлены в табл. 1. Сферическая форма полученных НЧ (согласно ПЭМ) позволила оценить их средний размер по БЭТ

$$D_{\rm E\Theta T} = \frac{6}{S_{\rm vn}\rho}.$$
 (2)

Полученные изотермы адсорбции—десорбции азота имели одинаковую форму для всех трех образцов. На рис. 8 представлена изотерма адсорбции—десорбции азота для НЧ меди. Согласно IUPAC, изотерма относится к типу IV, что характерно для мезопористой структуры. Кроме того, наблюдаемый гистерезис, связанный с капиллярной конденсацией, был отнесен к типу НЗ. Данный вид гистерезиса присущ твердым телам с щелевидными порами, обусловленными образованием агломератов.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Методом ИПЛ получены наночастицы Сu, Cu@Cu<sub>2</sub>O и CuO. Результаты исследований показывают, что НЧ имеют размер меньше 40 нм и обладают кристаллической структурой.

Отсутствие рефлексов каких-либо примесных компонентов на рентгенограммах для всех трех образцов свидетельствует о возможности синтеза методом ИПЛ высокочистых НЧ, что обеспечивается бесконтактным способом нагрева образца, одностадийностью процесса и отсутствием дополнительно используемых реагентов в процессе получения НЧ.

Рассмотрена возможность получения НЧ с различной морфологией при помощи организации различной подачи кислорода в реактор. Снижение давления газа в установке обеспечивает резкое уменьшение среднего размера НЧ, синтезированных методом ИПЛ, вплоть до единиц нанометров. Все образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Показано, что ИПЛ является экологически чистым способом получения НЧ и может использоваться для синтеза НЧ с контролируемой морфологией в непрерывном режиме с высокой производительностью.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа в части отработки режимов установки выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2022-0008. Физико-химическая характеризация выполнена при финансовой поддержке Программы академического лидерства "Приоритет 2030" ННГУ, проект H-474-99 2021-2023.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Feynman R. Nanomaterials // Nanomaterials. 2009. P. 1–20.
- Taylor R., Coulombe S., Otanicar T., Phelan P., Gunawan A., Lv W., Rosengarten G., Prasher R., Tyagi H. Small Particles, Big Impacts: A Review of the Diverse Applications of Nanofluids // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 1. P. 011301.
- 3. *Astruc D.* Introduction: Nanoparticles in Catalysis // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 461–463.
- 4. *Malekzad H., Sahandi Zangabad P., Mirshekari H., Karimi M., Hamblin M.* Noble Metal Nanoparticles in Biosensors: Recent Studies and Applications // Nanotechnol. Rev. 2017. V. 6. № 3. P. 301–329.
- technol. Rev. 2017. V. 6. № 3. P. 301–329.

  5. Liu S., Fu S., Zhang X., Wang X., Kang L., Han X., Chen X., Wu J., Liu Y. UV-Resistant Holographic Data Storage in Noble-Metal/Semiconductor Nanocomposite Films with Electron-Acceptors // Opt. Mater. Express. 2018. V. 8. № 5. P. 1143–1153.
- 6. Taylor R., Phelan P., Otanicar T., Adrian R., Prasher R. Nanofluid Optical Property Characterization: Towards Efficient Direct Absorption Solar Collectors // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. № 1. P. 1–11.
- 7. Abass S.M., Sunitha S., Ashaq S.M., Khadheer P.S., Choi D. An Overview of Antimicrobial and Anticancer Potential of Silver Nanoparticles // J. King Saud Univ. Sci. 2022. V. 34. № 2. P. 101791.
- Ullah K.A., Chen L., Ge G. Recent Development for Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 134. P. 108995.
- 9. Shahbazali E., Hessel V., Noël T., Wang Q. Metallic Nanoparticles Made in Flow and their Catalytic Applications in Organic Synthesis // Nanotechnol. Rev. 2014. V. 3. № 1. P. 65–86.
- Ojha N., Zyryanov G., Majee A., Charushin V., Chupakhin O., Santra S. Copper Nanoparticles as Inexpensive and Efficient Catalyst: A Valuable Contribution in Organic Synthesis // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 353. P. 1–57.
- 11. Fathima J., Pugazhendhi A., Oves M., Venis R. Synthesis of Eco-Friendly Copper Nanoparticles for Augmentation of Catalytic Degradation of Organic Dyes // J. Mol. Liq. 2018. V. 260. P. 1–8.
- 12. Kang J., Kim H., Ryu J., Thomas H. H., Jang S., Joung J. Inkjet Printed Electronics Using Copper Nanoparticle Ink // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2010. V. 21. № 11. P. 1213–1220.
- 13. *Kubota S., Morioka T., Takesue M., Hayashi H., Wata-nabe M., Smith R.* Continuous Supercritical Hydrothermal Synthesis of Dispersible Zero-Valent Copper Nanoparticles for Ink Applications in Printed Electronics // J. Supercrit. Fluids. 2014. V. 86. P. 33–40.
- Kruk T., Szczepanowicz K., Stefańska J., Socha R., Warszyński P. Synthesis and Antimicrobial Activity of Monodisperse Copper Nanoparticles // Colloids Surf. B. 2015. V. 128. P. 17–22.
- Rajeshkumar S., Menon S., Venkat K.S., Tambuwala M., Bakshi H., Mehta M., Satija S., Gupta G., Chellappan D., Thangavelu L., Dua K. Antibacterial and Antioxidant Potential of Biosynthesized Copper Nanoparticles Mediated Through Cissus Arnotiana Plant Extract // J. Photochem. Photobiol., B. 2019. V. 197. P. 111531.

- 16. Calabrese C., La P.V., Testa M., Liotta L. Antifouling and Antimicrobial Activity of Ag, Cu and Fe Nanoparticles Supported on Silica and Titania // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 529. P. 120636.
- 17. *Yabuki A., Tanaka S.* Oxidation Behavior of Copper Nanoparticles at Low Temperature // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. № 12. P. 2323–2327.
- 18. Kim I., Kim Y., Woo K., Ryu E., Yon K., Cao G., Moon J. Synthesis of Oxidation-Resistant Core—Shell Copper Nanoparticles // RSC Adv. 2013. V. 3. № 35. P. 15169—15177.
- Wang H., Cheng S., Cai X., Cheng L., Zhou R., Hou T., Li Y. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to HCOOH over Core-shell Cu@Cu<sub>2</sub>O Catalysts // Catal. Commun. 2022. V. 162. P. 106372.
- Kalidindi S.B., Sanyal U., Jagirdar B.R. Nanostructured Cu and Cu@Cu<sub>2</sub>O Core Shell Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia-borane // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 38. P. 5870–5874.
- 21. *Mayyas A., Wei M., Levis G.* Hydrogen as a Long-Term, Large-Scale Energy Storage Solution when Coupled with Renewable Energy Sources or Grids with Dynamic Electricity Pricing Schemes // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 33. P. 16311—16325.
- 22. Sadrolhosseini A., Noor A., Shameli K., Mamdoohi G., Moksin M., Adzir M.M. Laser Ablation Synthesis and Optical Properties of Copper Nanoparticles // J. Mater. Res. 2013. V. 28. № 18. P. 2629–2636.
- 23. Khayati G., Nourafkan E., Karimi G., Moradgholi J. Synthesis of Cuprous Oxide Nanoparticles by Mechanochemical Oxidation of Copper in High Planetary Energy Ball Mill // Adv. Powder Technol. 2013. V. 24. № 1. P. 301–305.
- 24. *Richter K.*, *Birkner A.*, *Mudring A.* Stabilizer-Free Metal Nanoparticles and Metal—Metal Oxide Nanocomposites with Long-Term Stability Prepared by Physical Vapor Deposition into Ionic Liquids // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 13. P. 2431–2435.
- 25. Jia F., Zhang L., Shang X., Yang Y. Non-Aqueous Sol—Gel Approach towards the Controllable Synthesis of Nickel Nanospheres, Nanowires, and Nanoflowers // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 5. P. 1050–1054.
- 26. Zhang Q., Yang Z., Ding B., Lan X., Guo Y. Preparation of Copper Nanoparticles by Chemical Reduction Method Using Potassium Borohydride // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. V. 20. suppl. 1. P. s240—s244.
- 27. Vijay K.R., Elgamiel R., Diamant Y., Gedanken A., Norwig J. Sonochemical Preparation and Characterization of Nanocrystalline Copper Oxide Embedded in Poly(Vinyl Alcohol) and Its Effect on Crystal Growth of Copper Oxide // Langmuir. 2001. V. 17. № 5. P. 1406—1410.
- 28. *Huang L., Jiang H., Zhang J., Zhang Z., Zhang P.* Synthesis of Copper Nanoparticles Containing Diamond-Like Carbon Films by Electrochemical Method // Electrochem. Commun. 2006. V. 8. № 2. P. 262–266.
- Markov A.N., Vorotyntsev A.V., Andronova A.A. Direct Synthesis of Titanium Nanoparticles by Induction Flow Levitation Technique // Key Eng. Mater. 2021. V. 887. P. 178–183.
- 30. Kuskov M., Zhigach A., Leipunsky I., Afanasenkova E., Safronova O., Berezkina N., Vorobjeva G. Synthesis of Nanopowders of Titanium Compounds via Flow-Levitation Method and Study their Properties // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 558. № 1. P. 012023.

УЛК 546.05:54.05

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Mo_3Al_2C$ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ $MoO_3+Al+C+Al_2O_3$

© 2022 г. Д. Ю. Ковалев<sup>1, \*</sup>, В. А. Горшков<sup>1</sup>, О. Д. Боярченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: kovalev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022 г. После доработки 06.05.2022 г. Принята к публикации 12.05.2022 г.

Представлены результаты по исследованию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза литых материалов в системе Mo-Al-C. Эксперименты проводили в реакторе объемом 3 л при давлении аргона p=5 МПа. В качестве шихты использовали смеси порошков оксида молибдена(VI) с алюминием (ACД-I), углеродом (графитом) и оксидом алюминия (электрокорундом). Показано, что, варьируя содержание исходных реагентов в шихте, можно влиять на параметры синтеза, фазовый состав и микроструктуру конечных продуктов. Обнаружено, что при стехиометрическом содержании исходных компонентов, рассчитанном на фазу  $Mo_3Al_2C$ , в эксперименте, кроме целевой фазы, образуются алюминиды и карбиды молибдена. Смесь горит с разбросом реагентов и конечных продуктов. Увеличение содержания целевой фазы  $Mo_3Al_2C$  в продуктах синтеза происходит при разбавлении исходной смеси инертной добавкой  $Al_2O_3$ . Максимальное содержание  $Mo_3Al_2C$  в слитке достигается при 20%  $Al_2O_3$ .

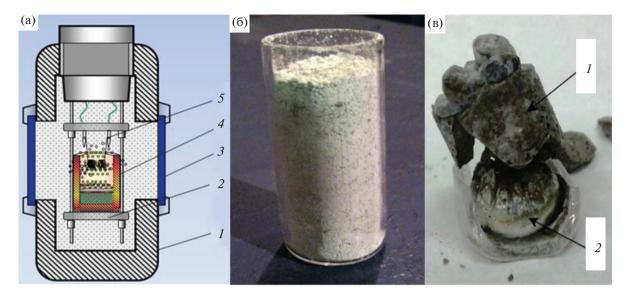
**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез,  $Mo_3Al_2C$ , CBC-реактор, карбиды и алюминиды молибдена

DOI: 10.31857/S0002337X22090081

# **ВВЕДЕНИЕ**

В системе Mo-Al-C бинарные соединения (карбиды и алюминиды) молибдена известны и хорошо изучены. Среди них наиболее широко используется на практике карбид молибдена Мо<sub>2</sub>С [1]. Карбид молибдена применяется в качестве катализатора, заменяющего благородные металлы (Pt, Pd и Ir) в реакциях гидрообессеривания, гидрообескислороживания, в сухом риформинге метана, в качестве анодного катализатора для микробных топливных элементов, катализатора для разложения гидразина, в регуляторах малых двигателей космических ракет [2-4]. Для синтеза карбида молибдена применяются разные методы: карботермическое восстановление МоО<sub>3</sub> графитом в инертной среде, электрохимический синтез, плавка с графитом, восстановление оксида с помощью метан-водородной смеси или других источников углерода [5, 6]. Из тройных соединений молибдена с алюминием и углеродом наибольший интерес представляет соединение Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C – сверхпроводник с температурой перехода  $T_c \sim 9 \text{ K. B}$ работах [7-9] это соединение получали методами дугового и высокочастотного плавления при давлении до 10 ГПа. Известные способы получения  $Mo_3Al_2C$  малопроизводительны и энергозатратны.

Перспективным способом получения таких соединений является одностадийный метод самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Он практически не требует затрат электроэнергии, обладает высокой производительностью и экологической чистотой [10, 11]. Одним из технологических направлений этого процесса является СВС-металлургия, позволяющая получать "литые" материалы за счет полного плавления компонентов в волне горения. Особенность процесса состоит в использовании смесей, состоящих из оксидов металлов, металла-восстановителя (Al) и углерода. При определенном соотношении реагентов температура горения превышает температуру плавления исходных реагентов и конечных продуктов. В результате продукт во время синтеза формируется в жидком состоянии. Из-за различного удельного веса под действием гравитации происходит сепарация тяжелой металлоподобной и легкой оксидной фаз образовавшихся продуктов. Из тройных соединений, полученных этим методом, наибо-



**Рис. 1.** Схема реактора: 1 — корпус, 2 — подложка, 3 — смотровое окно, 4 — шихта, 5 — инициирующая спираль (а); кварцевый тигель с шихтой (б); конечные продукты: оксидный слой (1) "металлический" слиток (2) (в).

лее интересными являются MAX-фазы:  $Cr_2AlC$  [12–14],  $Nb_2AlC$  [15, 16],  $V_2AlC$  [17].

Целью работы является получение методом СВС литого материала на основе фазы  $Mo_3Al_2C$  из порошковой смеси  $MoO_3+Al+C$  и исследование влияния инертной добавки  $Al_2O_3$  на его фазовый состав и микроструктуру.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали порошки  $MoO_3$  ("ч.", чистота 99.9%), Al (АСД-1, чистота 99.2%, размер частиц менее 30 мкм), графита (ПГ, чистота 99.2%, размер частиц менее 400 мкм) и  $Al_2O_3$  (электрокорунд белый, чистота 99.6%, размер частиц 315—250 мкм). Состав базовой смеси рассчитывали исходя из реакции

$$3M_0O_3 + 8Al + C = M_{03}Al_2C + 3Al_2O_3.$$
 (1)

Эксперименты показали, что горение такой смеси протекает с выбросом реагентов из тигля. Поэтому в стехиометрическую смесь  $(3MoO_3 + 8Al + C)$  в качестве инертного компонента добавляли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 10, 20, 30% от массы базовой смеси. При этом соотношение между реагентами МоО<sub>3</sub>, Al и C во всех опытах было постоянным, рассчитанным из реакции (1). В работе концентрации фаз приведены в мас. %. Перед смешиванием порошки выдерживали в сушильном шкафу СНОЛ в течение 3 ч при температуре 60°С. Шихту готовили перемешиванием вручную в фарфоровой ступке. Реакционную смесь насыпной плотности помещали в кварцевый тигель диаметром 20 и высотой 50 мм (рис. 1б). Синтез проводили в реакторе (рис. 1а) объемом 3 л в среде Аг при начальном

давлении 5 МПа по методике [12]. Реакцию инициировали спиралью из молибденовой проволоки. Скорость горения определяли по видеозаписи процесса, измеряя время прохождения волны горения по высоте образца. Для оценки параметров синтеза использовали следующие величины:  $\eta^c$  — выход продукта в слиток и  $\eta^p$  — потеря массы за счет разлета компонентов при горении:

$$\eta^{\rm c} = M_{\rm c}/M_{\rm M} \times 100\%,$$

$$\eta^{\rm p} = (M_{\rm M} - M_{\rm K})/M_{\rm M} \times 100\%,$$

где  $M_{\rm c}$  — масса слитка,  $M_{\rm H}$  — масса исходной смеси,  $M_{\rm K}$  — общая масса продукта после горения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\mathrm{Cu} K_{lpha}$ ). Для анализа использовался порошок дисперсностью менее 63 мкм, полученный путем размола слитка. Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 20^{\circ} - 80^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и экспозицией 4 с. Количественный РФА проводился методом Ритвельда в пакете Jana2006 [18]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [19] и Materials Project [20]. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры элементарной ячейки, текстура и содержание фаз. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки применялся метод внутреннего эталона, в качестве которого использовался Si (NIST SRM 640b). Исследование микроструктуры и элементного состава образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном

Смесь	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	$U_{\scriptscriptstyle \Gamma}$ , cm/c	η <sup>c</sup> , %	η <sup>p</sup> , %
1	0	3.5	36	16
2	10	3.2	45	14
3	20	1.7	44	12
4	30	1.5	37.5	10

**Таблица 1.** Параметры синтеза в зависимости от содержания  $Al_2O_3$ 

**Таблица 2.** Фазовый состав продукта в зависимости от содержания  $Al_2O_3$ 

	С, мас. %					
Смесь	$Al_2O_3$	Mo <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> C ( <i>P</i> 4 <sub>1</sub> 32)	Mo <sub>3</sub> Al ( <i>Pm</i> 3 <i>n</i> )	Mo <sub>3</sub> Al <sub>8</sub> ( <i>C</i> 2/ <i>m</i> )	Mo <sub>2</sub> C (Pbnc)	
1	0	24.3	57.3	9.3	9.1	
2	10	65.5	9.0	6.0	19.5	
3	20	73.7	7.5	1.6	17.2	
4	30	60.3	0.6	3.7	35.4	

микроскопе сверхвысокого разрешения ULTRA Plus Zeiss с системой микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы после синтеза состоят из двух легко разделяющихся слитков, различающихся по форме и плотности. Материал в верхней части образца имеет низкую плотность и, по результатам РФА, представляет собой преимущественно фазу  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В нижней части образуется каплевидный слиток с характерным металлическим блеском (рис. 1в). Формирование слитка свидетельствует об образовании жидкой фазы при протекании экзотермической реакции (1), т.е. температура горения смеси превышает температуру плавления образующихся соединений. Вследствие различия плотности и достаточно продолжительного времени нахождения материала в жидком состоянии под действием гравитации происходит фазоразделение - более тяжелая "металлическая" фаза оседает вниз тигля, а более легкая оксидная фаза формируется сверху.

Горение смеси без добавки инертного компонента протекает со скоростью 3.5 см/с и сопровождается выбросом из тигля ~16% от массы реагентов (табл. 1). При разбавлении смеси  $Al_2O_3$  часть тепла, выделяемого в результате реакции (1), уходит на его плавление, что приводит к уменьшению скорости горения до 1.5 см/с при 30% добавки. Уменьшение скорости горения свидетельствует о снижении температуры горения, т.к., согласно [21], зависимость скорости горения ( $U_r$ ) от температуры ( $T_r$ ) имеет аррениусовский вид  $U_r^2 \sim e^{E/RT_r}$ . Максимальный выход продукта в

слиток  $\eta^c \sim 44-45\%$  наблюдается при 10-20% добавки (табл. 1). На выход влияют два конкурирующих фактора: разброс реагентов и температура горения. Увеличение количества добавки, с одной стороны, уменьшает разброс реагентов и, соответственно, повышает  $\eta^c$ . А с другой стороны, уменьшает температуру горения, что приводит к понижению  $\eta^c$  за счет уменьшения времени нахождения продукта в жидком состоянии, когда происходит пространственная сепарация оксидной и "металлической" фаз. В результате при максимальном содержании добавки преобладает температурный фактор, а при отсутствии добавки — фактор разброса.

РФА слитков, полученных при горении смесей с различным содержанием добавки, показал, что в результате синтеза образуется материал, в состав которого входят фазы  $Mo_3Al_2C$ ,  $Mo_2C$ ,  $Mo_3Al_3$  и  $Mo_3Al_8$ . Количественное соотношение фаз зависит от содержания добавки  $Al_2O_3$  в шихте (табл. 2).

Горение смеси 1 протекает в нестационарном режиме с нелинейным фронтом и частичным выбросом материала из тигля. Реакция (1) является высокоэкзотермичной с адиабатической температурой  $\sim 3000^{\circ}$ С, что превышает температуру плавления Мо и соединений этой системы. РФА слитка (рис. 2б), образовавшегося при горении смеси 1, показал, что в результате синтеза формируется продукт с содержанием  $Mo_3Al$  более 55%, в то время как содержание целевой фазы  $Mo_3Al_2$ С не превышает 25%. Суммарное содержание карбидных фаз  $Mo_3Al_2$ С и  $Mo_2$ С в этом случае существенно ниже, чем в продуктах, полученных из смесей 2—4 с добавкой  $Al_2O_3$ . Можно предположить, что недостаток углерода связан с его выбро-

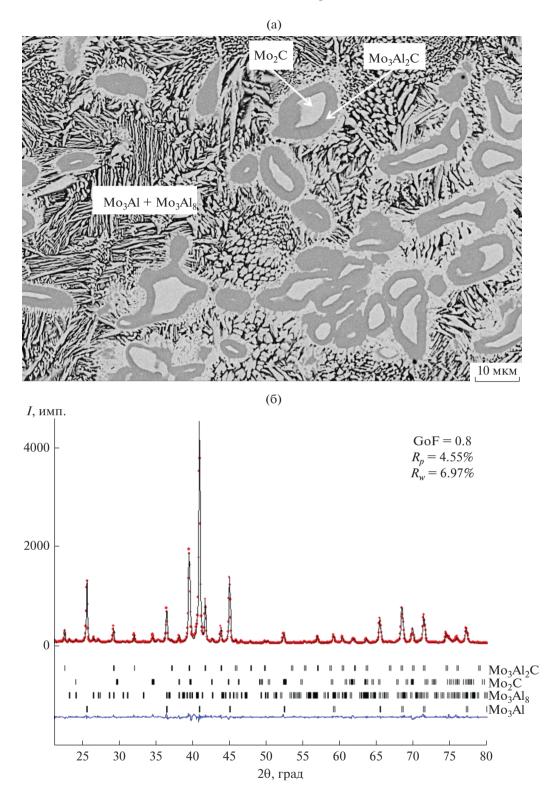
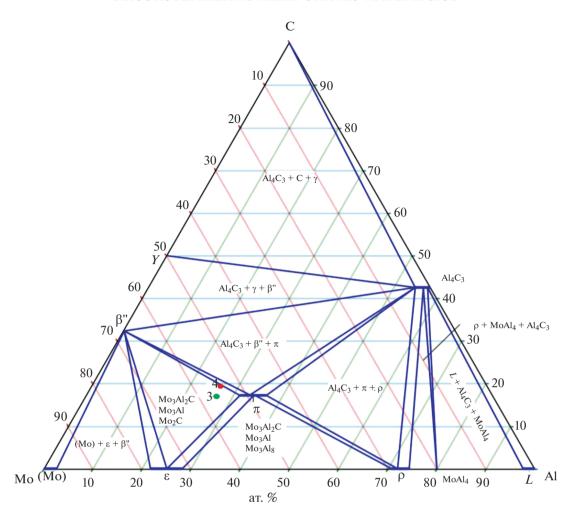


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ) (а) и дифрактограмма (эксперимент и расчет) (б) продукта горения смеси 1 (без добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

сом из реакционной смеси в виде частиц или газообразных оксидов.

В волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических пре-

вращений. В зоне прогрева происходит плавление Al ( $t_{\rm пл}=668^{\circ}{\rm C}$ ) и MoO<sub>3</sub> ( $t_{\rm пл}=800^{\circ}{\rm C}$ ), образующих жидкофазную среду, в которой распределены частицы графита. В зоне химического превраще-



**Рис. 3.** Изотермическое сечение при  $1000^{\circ}$ С диаграммы состояния Mo–Al–C [23]; точками 3 и 4 обозначен состав продукта, полученный на основе результатов РФА для смесей с 20 и 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно.

ния происходит взаимодействие алюминия и углерода с оксидом молибдена:

$$MoO_3 + 2Al \rightarrow Mo + Al_2O_3,$$
 (2)

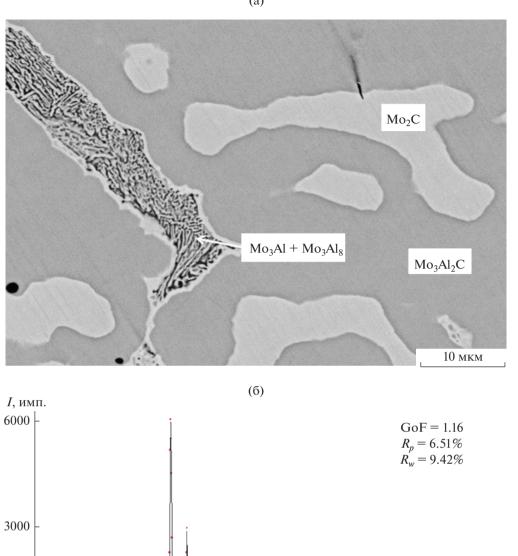
$$MoO_3 + xC \rightarrow MoC_x + CO(CO_2) \uparrow$$
. (3)

В результате часть углерода в виде газа улетучивается из реакционной зоны и создается его недостаток для реакции (1). Чем выше температура горения смеси, тем больше вероятность участия углерода в окислительно-восстановительной реакции (3).

Микроструктура сплава (рис. 2а) отражает процесс кристаллизации и характеризуется наличием трех структурных составляющих: светлые зерна  $Mo_2C$ ; серые области  $Mo_3Al_2C$ , окружающие карбидную фазу, и эвтектоид  $Mo_3Al + Mo_3Al_8$ . При охлаждении расплава Mo-Al-C происходит первичная кристаллизация с образованием зерен фазы  $Mo_2C$  как наиболее тугоплавкой в рассматриваемой системе ( $t_{пл} = 2486^{\circ}C$ ). В результате образуется расплав Mo-Al, окружающий зерна  $Mo_2C$ ,

на границе которых протекает реакционная диффузия Al с формированием вокруг карбидного зерна тройного соединения  $Mo_3Al_2C$  ( $t_{\Pi\Pi} \sim 1700^{\circ}C$ ). Наличие светлых областей Мо<sub>3</sub>Аl на внешней границе фазы Мо<sub>3</sub>Аl<sub>2</sub>С свидетельствует об обеднении расплава алюминием. Температура эвтектики  $Mo_3Al + MoAl(h)$  (высокотемпературная фаза), составляющая 1720°C, близка к температуре плавления Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C. Характерная эвтектоидная структура формируется при распаде  $MoAl(h) \rightarrow Mo_3Al +$ + Mo<sub>3</sub>Al<sub>8</sub>, и, согласно фазовой диаграмме Mo-Al [22], превращение происходит при 1470°C. В результате карбидные фазы находятся в эвтектоидной матрице  $Mo_3Al + Mo_3Al_8$ , где более светлые ламели соответствуют фазе Мо<sub>3</sub>Аl, а темные – фазе Мо<sub>3</sub>Аl<sub>8</sub>. Полученный в результате горения смеси 1 фазовый состав не является равновесным, т.к. в системе Mo-Al-C отсутствуют области с одновременным существованием четырех фаз. В термодинамическом равновесии могут находиться только три фазы: Мо<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C-Мо<sub>2</sub>C-Мо<sub>3</sub>Al или

(a)



■ Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C  $\parallel Mo_2C$  $\mathbf{Mo_3Al_8}$  $^{1}Mo_{3}Al$ 25 30 35 45 50 55 70 80 40 60 65 75 20, град

Рис. 4. Микроструктура (СЭМ) (а) и дифрактограмма (эксперимент и расчет) (б) продукта горения смеси 3.

 $Mo_3Al_2C-Mo_3Al-Mo_3Al_8$  (рис. 3). По-видимому, формирование неравновесного продукта обусловлено кинетическими затруднениями при диффузии атомов алюминия через слой фазы Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C, окружающий частицы Мо<sub>2</sub>С. Кроме того, заложенный в соответствии с реакцией (1) стехиометрический

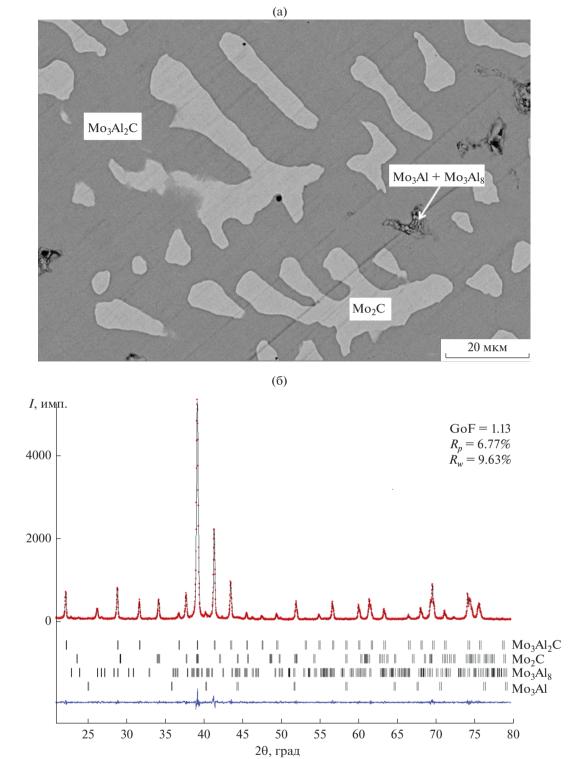


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ) (а) и дифрактограмма (эксперимент и расчет) (б) продукта горения смеси 4.

состав на получение  $Mo_3Al_2C$  изменяется вследствие частичного выброса компонентов из тигля и протекания реакции (3).

Введение в смесь 10-30%  $Al_2O_3$  приводит к увеличению содержания карбидных фаз в про-

дукте (табл. 2). Содержание интерметаллидов  $Mo_3Al$ ,  $Mo_3Al_8$ , образующих эвтектоид, последовательно снижается, а максимальный выход  $Mo_3Al_2C$ , составляющий  $\sim$ 74%, получен при разбавлении смеси  $20\%~Al_2O_3$ . Фазовый состав слитков для

смесей с 20 и 30% АІ<sub>2</sub>О<sub>3</sub> является практически равновесным и находится в трехфазной области  $Mo_3Al_2C-Mo_2C-Mo_3Al$  (точки 3 и 4 на диаграмме состояния (рис. 3)). Параметр элементарной ячейки Мо<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>C составил 6.8666(2) Å и близок к параметру ячейки 6.866 Å. приведенному в базе PDF-2, Card 000-65-3346. Однофазный продукт, содержащий только Мо<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C, не удалось получить, что обусловлено несколькими причинами. Во-первых, изменением стехиометрического состава в реакции (1) вследствие выброса компонентов при горении и протеканием реакции (3). Действительно, несмотря на введение инертной добавки, разброс  $\eta^p$  для смесей 3 и 4 составлял 10-12% (табл. 2). Возможно, помимо углерода, материал слитка обеднялся АІ. Косвенным доказательством этого служит фазовый состав смеси 4, находящийся практически в двухфазной области Мо<sub>3</sub>Аl<sub>2</sub>С-Мо<sub>2</sub>С. Во-вторых, высокой скоростью кристаллизации, определяемой условиями теплоотвода и теплофизическими свойствами системы. Микроструктура образцов (рис. 2, 4) указывает на то, что формирование слоя Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C происходит на поверхности частиц Мо<sub>2</sub>С. Рост слоя происходит за счет диффузии Al через слой Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C в зерно Mo<sub>2</sub>C. В результате быстрого охлаждения диффузия Al затруднена, что приводит к образованию многофазного материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС из порошковых смесей МоО<sub>3</sub> + + Al + C + xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен литой материал, содержащий фазы Mo<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>3</sub>Al и Mo<sub>2</sub>Al<sub>8</sub>. Установлено существенное влияние инертной добавки  $Al_2O_3$  на параметры синтеза, микроструктуру и фазовый состав слитка. Введение в реакционную смесь  $MoO_3 + Al + C 10 - 30\% Al_2O_3$  приводит к увеличению содержания карбидных фаз в продукте. Максимальное содержание (~73%) целевой фазы Мо<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C получено при 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наличие вторичных фаз связано с изменением стехиометрического состава смеси вследствие выброса компонентов при горении и с реакцией между МоО<sub>3</sub> и С с выделением газообразных оксидов углерода. Показано, что формирование слоев Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C происходит на поверхности частиц Мо<sub>2</sub>С вследствие диффузии Al через слой тройной фазы в первичные кристаллы карбида молибдена.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИСМАН FFSZ-2022-0009 (рег. номер 1021071612847-0-1.4.3) с использованием оборудования РЦКП ИСМАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wang X.H., Hao H.L., Zhang M.H., Li W., Tao K.Y. Synthesis and Characterization of Molybdenum Carbides Using Propane as Carbon Source // J. Solid. State Chem. 2006. V. 179. P. 538–543.
- Manoli J.M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Mauge F., Potvin C. Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Promoted (Ni, P) Alumina-supported Molybdenum Carbide Catalysts: Activity and Characterization of Active Sites // J. Catal. 2004. V. 221. P. 365—377. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.08.011
- 3. Zeng L., Zhang L., Li W., Zhao S., Lei J., Zhou Z. Molybdenum Carbide as Anodic Catalyst for Microbial Fuel Cell Based on Klebsiella Pneumoniae // Biosens. Bioelectron. 2010. V. 25. P. 2696–2700. https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.05.002
- Cho S.J., Lee J., Lee Y.S., Kim D.P. Characterization of Iridium Catalyst for Decomposition of Hydrazine Hydrate for Hydrogen Generation // Catal. Lett. 2006. V. 109. P. 181–186. https://doi.org/10.1007/s10562-006-0081-3
- Nguyen T.H., Nguyen T.V., Lee Y.J., Safinski T., Adesina A.A. Structural Evolution of Alumina Supported Mo—W Carbide Nanoparticles Synthesized by Precipitation from Homogeneous Solution // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. P. 149–157. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.09.007
- 6. Zhu Q., Chen Q., Yang X., Ke D. A New Method for the Synthesis of Molybdenum Carbide // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 5173–5174. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.056
- Karki A.B., Xiong Y.M., Vekhter I., Browne D., Adams P.W., Thomas K.R., Chan J.Y., Prozorov R., Kim H., Young D.P. Structure and Physical Properties of the Noncentrosymmetric Superconductor Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 064512(1)—064512(7). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.064512
- 8. Bonalde I., Kim H., Prozorov R., Rojas C., Rogl P., Bauer E. Evidence for Conventional Superconducting Behavior in Noncentrosymmetric Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 134506(1)—134506(4). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134506
- 9. Sekine 1 C., Sai 1 U., Hayashi 1 J., Kawamura 1 Y., Bauer E. High-Pressure Synthesis and Bulk Modulus of Noncentrosymmetric Superconductor Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C // Ser. J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 950. P. 042028. https://doi.org/10.1088/1742-6596/950/4/042028
- 10. *Merzhanov A.G.* The Chemistry of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 12. P. 1779–1786. https://doi.org/10.1039/B401358C
- 11. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Advanced Materials and Coatings // Int. Mater. Rev. 2016. V. 62. № 4. P. 203–239. https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291
- 12. *Горшков В.А., Милосердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф.* Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием MAX-фазы Cr<sub>2</sub>AlC // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 260—266. https://doi.org/10.7868/S0002337X1703006X

- 13. *Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И.* СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Сг<sub>2</sub>AlC // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. № 2. С. 47—54. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-47-54
- 14. *Горшков В.А.*, *Милосердов П.А.*, *Хоменко Н.Ю.*, *Сачкова Н.В.* Получение литых материалов на основе МАХ-фазы Cr<sub>2</sub>AlC методом CBC-металлургии с использованием химически сопряженных реакций // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. № 4. С. 14—20. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-14-20
- 15. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev I.D., Kovalev D.Yu. High-Temperature Synthesis of Cast Materials Based on Nb<sub>2</sub>AlC MAX Phase // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2689–2691. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.198
- 16. Ковалев И.Д., Милосердов П.А., Горшков В.А., Ковалев Д.Ю. Синтез МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC методом СВС-металлургии // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. № 2. С. 42—48. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48
- 17. Горшков В.А., Карпов А.В., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е. Синтез, структура и свойства материала на основе MAX-фазы  $V_2AIC$  // Физика металлов и металло-

- ведение. 2020. Т. 121. № 8. С. 842–848. https://doi.org/10.31857/S0015323020080033
- 18. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229(5). P. 345–352. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737
- Crystallography Open Database. http://www.crystallography.net/cod
- Jain A., Ong S.P., Hautier G. et al. The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // APL Materials. 2013. V. 1. P.011002(1)—011002(5). https://materialsproject.org.
- 21. *Юхвид В.И.*, *Боровинская И.П.*, *Мержанов А.Г.* Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 1983. № 3. С.30—32.
- Schuster J.C. and MSIT. Springer Materials / Ed. Effenberg G. Heidelberg: Springer, 2005. 20.12123.1.3. https://materials.springer.com/msi/docs/sm\_msi\_r\_20\_012123\_01
- Velikanova T.Ya. and MSIT. Springer Materials / Ed. Effenberg G. Heidelberg: Springer, 1990. https://doi.org/10.22242.1.6. https://materials.springer.com/msi/docs/sm msi r 10 022242 01

УЛК 66.091:548.55:546.34'882

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ НА УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg И ИХ СВОЙСТВА

© 2022 г. И. В. Бирюкова<sup>1</sup>, И. Н. Ефремов<sup>1</sup>, С. М. Маслобоева<sup>1, \*</sup>, М. Н. Палатников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт 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, Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: sofia\_masloboeva@mail.ru
Поступила в редакцию 14.03.2022 г.
После доработки 28.04.2022 г.
Принята к публикации 05.05.2022 г.

Проведен сравнительный анализ распределения примеси магния в системе расплав—кристалл при выращивании методом Чохральского монокристаллов ниобата лития  ${\rm LiNbO_3:B:Mg}$ , полученных из расплава методом его последовательного разбавления номинально чистой шихтой  ${\rm LiNbO_3:B:Mg}$ , в исследовании использована гранулированная шихта различного генезиса, синтезированная методом гомогенного легирования из прекурсора  ${\rm Nb_2O_5:B:Mg+Li_2CO_3}$  и полученная твердофазным синтезом из смеси  ${\rm Li_2CO_3+Nb_2O_5+H_3BO_3+MgO}$ . Установлено, что гомогенное легирование позволяет ввести в кристалл при одинаковых условиях выращивания больше примеси магния (на ~25%), при этом концентрация бора остается на уровне следовых количеств. Проведена экспресс-оценка оптического качества кристаллов и рассчитаны значения пьезомодуля  $d_{333}$ . Данные свидетельствуют, что независимо от способа легирования можно получить монокристаллы ниобата лития высокого оптического качества. Выбор технологии выращивания монокристаллов  ${\rm LiNbO_3:B:Mg}$  будет определяться ее рентабельностью.

**Ключевые слова:** ниобат лития, легирование, плотность микродефектов, статический пьезомодуль, монодоменизация

**DOI:** 10.31857/S0002337X22090020

# **ВВЕДЕНИЕ**

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>) конгруэнтного состава являются универсальными диэлектриками, которые находят широкое применение в оптоэлектронных устройствах, лазерных приложениях и перспективны в области разработок оптических датчиков и быстрой оптической связи. Существенным недостатком этого материала является наблюдаемое фоторефрактивное повреждение при выращивании кристаллов LiNbO<sub>3</sub>, характеризующееся низким порогом фоторефракции [1-3]. Установлено, что порог оптического повреждения зависит от количества собственных дефектов, присутствующих в решетке конгруэнтного кристалла, и может быть значительно увеличен за счет легирования LiNbO<sub>3</sub> ионами Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup>,  $Y^{3+}$ ,  $Ta^{5+}$  и др. в концентрациях, превышающих "пороговые" значения. Это позволяет во много раз снизить фоторефрактивный эффект и даже полностью погасить его [3–10]. В настоящее время для улучшения свойств ниобата лития и расширения областей его применения разработаны и изучены методы по двойному легированию  $LiNbO_3$  [11—21], основанные на различных способах синтеза шихты, из которой проводится выращивание монокристаллов.

Практическое применение новых перспективных материалов с низким фоторефрактивным эффектом на основе ниобата лития требует высоко воспроизводимого получения монокристаллов с заданным содержанием примеси. При этом важны не только исследования оптимальных условий выращивания, но и разработка эффективных методов синтеза легированной шихты LiNbO<sub>3</sub>, из которой можно получать оптически однородные кристаллы с содержанием легирующей примеси выше "пороговых" значений.

Целью настоящей работы является исследование влияния генезиса легированной бором и магнием шихты ниобата лития на характер распределения примеси в системе расплав—кристалл, однородность и свойства монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы ниобата лития выращивали методом Чохральского из расплава с применением гранулированной шихты LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg конгруэнтного состава (мольное отношение R = [Li]/[Nb] == 0.946). Использовали шихту различного генезиса. В первом случае легирующие компоненты (бор, магний) вводили на стадии получения оксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из высокочистых фторидных ниобийсодержащих растворов. Технологическая схема процесса синтеза гомогенно легированной шихты LiNbO<sub>3</sub>:В:Мg (ГЛ-шихта) представлена в работе [22]. Во втором случае процесс синтеза-грануляции проводили из смеси Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:MgO, при этом бор добавляли в виде борной кислоты. магний в виде оксида магния. В результате получали шихту LiNbO<sub>3</sub>:В:Мg твердофазным синтезом (ТС-шихта). Все реагенты имели квалификашию "ос. ч.".

При расчете необходимого количества карбоната лития для получения ГЛ- и ТС-шихт ниобата лития учитывали содержание магния в смеси. Ввиду малой концентрации бора, сравнимой с концентрацией примесного состава, расчет необходимого количества карбоната лития осуществляли без учета содержания бора в шихте. Для проведения сравнительного анализа кристаллов, полученных по разным схемам легирования, в процессе получения ТС-шихты LiNbO<sub>3</sub>:В:Мg обеспечивали концентрацию легирующих компонентов, приведенную в работе [22].

Синтез-грануляцию каждого вида смеси проводили в отжиговой печи ПВК-1.4-25 при температуре  $1230^{\circ}$ С в течение 5 ч, скорость нагрева составляла  $200^{\circ}$ С/ч.

Концентрацию магния в шихте и кристаллах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (ICPS-9000 фирмы Shimadzu) с точностью до  $1 \times 10^{-3}\%$ , содержание бора — методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**MC-ИСП**) с точностью до  $1 \times 10^{-7}\%$ .

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) шихты  $LiNbO_3$ : В:Мg проводили на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

Монокристаллы ниобата лития, легированные бором и магнием, Z-среза выращивали методом Чохральского из расплава. При получении первой серии монокристаллов использовали ГЛ-шихту [22], вторую серию монокристаллов LiNbO $_3$ :B:Mg получали из TC-шихты.

Рост легированных кристаллов обеих серий проводили из платиновых тиглей диаметром 85 мм на воздухе в ростовой установке индукционного типа "Кристалл 2", оснащенной тиристорным генератором при одинаковых тепловых условиях и технологических режимах. Конструкция теплового узла обеспечивала сочетание осевого темпе-

ратурного градиента над расплавом 3°С/мм и протяженной изотермической области в зоне отжига монокристалла. Скорость перемещения составляла 0.6 мм/ч, скорость вращения — 12 об./мин, что обеспечивало формирование плоского фронта кристаллизации.

С целью снятия термоупругих напряжений монокристаллы подвергали термической обработке при  $t=1230^{\circ}\mathrm{C}$  в течение 15 ч в высокотемпературной отжиговой печи ПВК-1.4-25. Скорость нагрева и охлаждения составляла  $50^{\circ}\mathrm{C/y}$ .

Для определения концентрации примесей в кристалле после термообработки с верхней (конусной — концентрация  $C_{\kappa}$ ) и нижней (торцевой — концентрация  $C_{\tau}$ ) частей були срезали пластины толщиной 0.8 мм для приготовления порошковых проб.

Монодоменизацию оставшейся части монокристаллов второй серии проводили посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) при охлаждении образцов со скоростью 20°С/ч в температурном интервале от 1235 до 735°С под постоянным электрическим полем на установке "Лантан". Для монокристаллов серии 1 ВТЭДО была проведена повторно в указанном выше температурном диапазоне, поскольку исследования монокристаллов пьезоакустическим методом [22] показали необходимость корректировки технологического режима процесса.

Контроль степени монодоменности, определение статического пьезоэффекта и оценку оптической чистоты выращенных монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg проводили по методикам, описанным в [23].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серия монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg, представленная в [22], была получена из ГЛ-шихты ([Mg] = 0.5831 мас. %, [B] = 0.00857 мас. %) путем пошагового разбавления исходного расплава вследствие догрузки номинально чистой шихтой ниобата лития к плаву, оставшемуся после выращивания каждого предыдущего кристалла. Исследуемый диапазон концентрации магния в расплаве составил от 2.5 до 3.4 мол. % [22].

Аналогичный подход применяли и при выращивании серии монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg из TC-шихты. Для проведения эксперимента была получена шихта в виде крупных гранул с насыпным весом  $2.8 \text{ г/см}^3$  и концентрацией легирующих примесей: [Mg] = 0.67 мас. %, [B] = 0.009 мас. %. По результатам PФA она соответствовала однофазному LiNbO<sub>3</sub> [24].

Первые два монокристалла были выращены из легированной шихты исходного состава и далее, путем последовательного пошагового разбавле-

Кристалл Вес,		[Mg] B p	[Mg] в расплаве		[Mg] в кристалле			Кэф
	мас. % мол. % -	мон %	конус		торец			
		мас. %	мол. %	мас. %	мол. %			
1.1	104	0.5831	3.4	0.71	4.2	0.71	4.2	1.22
1.2	104.2	0.49	2.9	0.66	3.9	0.66	3.9	1.35
1.3	105.6	0.45	2.7	0.62	3.7	0.61	3.7	1.38
1.4	106.1	0.41	2.5	0.61	3.6	0.60	3.5	1.47

**Таблица 1.** Концентрация магния в расплаве, кристаллах и коэффициент распределения магния в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg (серия 1)

**Таблица 2.** Концентрация магния в расплаве, кристаллах и коэффициент распределения магния в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg (серия 2)

Кристалл В	D.	[Мд] в р	расплаве	сплаве [Mg] в кристалле				
	Вес, г	Вес, г мас. % мол. % –	MOH %	конус		торец		$K_{9\Phi}$
			мас. %	мол. %	мас. %	мол. %		
2.1	140.8	0.62	3.66	0.60	3.54	0.59	3.48	0.97
2.2	137.6	0.57	3.37	0.55	3.25	0.54	3.20	0.96
2.3	134.1	0.53	3.14	0.51	3.02	0.50	2.97	0.96
2.4	134.0	0.48	2.85	0.46	2.73	0.46	2.73	0.96
2.5	133.0	0.45	2.67	0.43	2.56	0.43	2.56	0.96

ния исходного расплава номинально чистой шихтой  $LiNbO_3$ , была получена серия из пяти монокристаллов.

Уровень расплава поддерживали постоянным, т.к. масса загружаемой шихты для выращивания каждого следующего монокристалла равнялась массе снятого предыдущего.

Вес выращенного кристалла, соответствующий количеству ушедшей из расплава примеси, фактически регулировал шаг разбавления расплава. Концентрацию магния в расплаве ( $C_p$ ) и величины эффективного коэффициента распределения ( $K_{9\phi}$ ) вычисляли на основании значений концентраций примеси  $C_{\rm K}$  и  $C_{\rm T}$  аналогично расчетам, приведенным в работе [22].

Масса полной загрузки тигля составляла 1770 г, на выращивание каждого монокристалла расходовалось не более 8% расплава. Тепловые условия и технологические режимы роста полностью соответствовали условиям получения серии ГЛ-монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg (серия 1) [22].

Результаты обработки экспериментальных данных монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg серии 1 (ГЛ-шихта) и монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg, полученных из ТС-шихты методом разбавления (серия 2), представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Анализ экспериментальных данных показывает, что монокристаллы серии 2, выращенные из расплава с содержанием магния 2.67—3.66 мол. %,

так же как и монокристаллы серии 1, полученные из аналогичного концентрационного диапазона (2.5—3.4 мол. % Мg), обладают высокой степенью химической однородности. В большинстве случаев наблюдается незначительное (0.05 мол. %) снижение концентрации магния от конуса к торцу були, а в образцах 2.4 и 2.5 (табл. 2) содержание магния остается постоянным по всей длине монокристаллов. Однако если для серии 1 максимальная химическая однородность наблюдается у кристаллов, выращенных из расплава с концентрацией магния, приближенной к верхней границе исследуемого концентрационного диапазона, — 3.4 мол. %, то для серии 2 — к нижней границе — 2.67 мол. %.

На рис. 1, 2 представлены графики зависимости  $C_{\rm kp} = f(C_{\rm p})$  и  $K_{\rm 3\varphi} = f(C_{\rm p})$  для 1- и 2-й серий монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg. Сравнительный анализ показывает, что изменение концентрации магния в кристаллах обеих серий, выращенных из расплава в исследуемом диапазоне концентрации примеси, происходит линейно, от меньшей концентрации к большей. Однако обращает на себя внимание тот факт, что при всех прочих равных условиях получения монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg концентрация магния в кристаллах, выращенных из ГЛ-шихты, примерно на 25% выше, чем в кристаллах, выращенных из ТС-шихты, во всем исследуемом концентрационном диапазоне расплава.

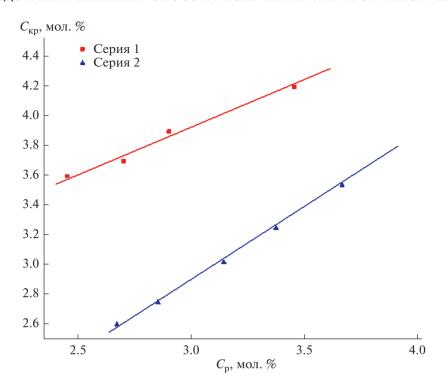


Рис. 1. Зависимости концентрации Мg в кристалле от концентрации Мg в расплаве.

Одновременно с этим, графики  $K_{\rm эф}=f(C_{\rm p})$  (рис. 2) показывают, что коэффициент распределения магния в ТС-кристаллах не зависит от концентрации примеси в расплаве и является величиной постоянной, равной 0.96. И напротив, значительное снижение  $K_{\rm эф}$  в ГЛ-кристаллах от 1.47 до 1.22 при увеличении концентрация магния в расплаве свидетельствует о высокой активности катионов магния.

Следует отметить, что концентрация бора в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg 1- и 2-й серий, по данным МС-ИСП, составляла следовые количества, не более  $2.07 \times 10^{-4}$  мас. %.

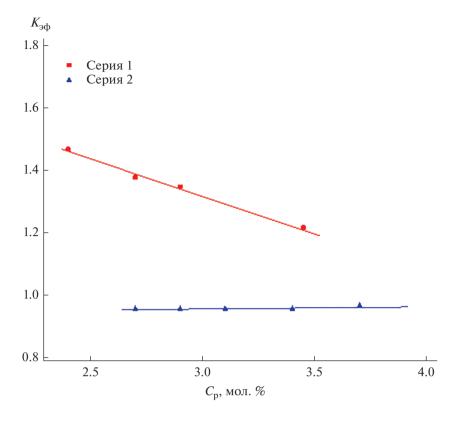
После ВТЭДО с целью определения оптического качества серии монокристаллов, выращенных из ТС-шихты, была проведена полировка их торцевых поверхностей и базы. Фотография исследуемых образцов представлена на рис. 3.

В табл. 3 приведены результаты экспресс-оценки оптического качества выращенных кристаллов. Анализ экспериментальных данных показывает, что кристаллы 2.1 и 2.5 имеют высокое оптическое качество, однако в кристалле 2.1 имеется одна дефектная плоскость. Данная плоскость располагается на расстоянии 10 мм от торца кристалла, она перпендикулярна оси Z и имеет толщину порядка 1 мм. Наличие данной дефектной области связано с нестабильностью условий выращивания монокристалла. В остальном объеме кристалла центры рассеяния и протяженные де-

фекты не выявлены. Кристалл 2.5 отличается высоким оптическим качеством. Во всем объеме образца центры рассеяния не обнаружены.

Кристаллы 2.2, 2.3 и 2.4, выращенные из расплава с концентрацией магния 2.85-3.37 мол. %, показали примерно одинаковое оптическое качество: в них отсутствуют протяженные дефекты, в то же время все образцы содержат значительное количество микродефектов (центров рассеяния). Плотность микродефектов в них варьируется от 33 до 39  $\text{см}^{-3}$ . Основное количество дефектов локализовано вдоль оптической оси, в радиусе 8–10 мм от нее. При этом вблизи боковой поверхности кристаллов, на расстоянии 7-9 мм от нее, центры рассеяния не наблюдаются. Обнаруженные в кристаллах 2.2, 2.3, 2.4 объемные области скопления центров рассеяния не являются дефектами, полученными при выращивании. Их появление, вероятно, связано с процессами, происходящими в период ВТЭДО при прохождении электрического тока через кристалл.

Исследования пьезоакустических свойств ТС-монокристаллов показали, что параметры процесса ВТЭДО (охлаждение образцов со скоростью  $20^{\circ}$ С/ч в температурном интервале от 1235 до 735°С под постоянным электрическим полем) не позволили получить достаточно высокий коэффициент  $d_{333}$  (рис. 4). Для кристаллов 2.1, 2.2 и 2.5 он находился в диапазоне  $(6-7) \times 10^{-12}$  Кл/Н. Самые низкие значения пьезомодуля показал кри-



**Рис. 2.** Зависимости  $K_{\text{эф}}$  от концентрации Mg в расплаве.



**Рис. 3.** Монокристаллы LiNbO $_3$ :В:Мg серии 2, выращенные из расплава путем последовательного разбавления плава номинально чистой шихтой конгруэнтного состава.

сталл 2.3:  $d_{333} = 5.08 \times 10^{-12}$  Кл/Н. В то же время величина пьезомодуля для кристалла 2.4 имеет максимальное значение ( $d_{333} = 8.21 \times 10^{-12}$  Кл/Н), близкое к справочному для монодоменных кристаллов [25]. Из проведенных ранее исследований оптической чистоты образцов видно, что

присутствие описанного выше объемного дефекта не повлияло на степень униполярности данного кристалла.

Для монокристаллов серии 1 была проведена корректировка технологических параметров ВТЭДО: увеличена максимальная температура с 1223 [22]

Кристалл	Суммарное количество центров рассеяния	Среднее количество центров рассеяния в ряду	Плотность микродефектов, $cm^{-3}$
2.1	0	0	0
2.2	28	1.12	35.6
2.3	31	1.24	39.5
2.4	26	1.04	33.1
2.5	0	0	0

Таблица 3. Результаты экспресс-оценки оптического качества исследуемых кристаллов LiNbO₃:B:Mg

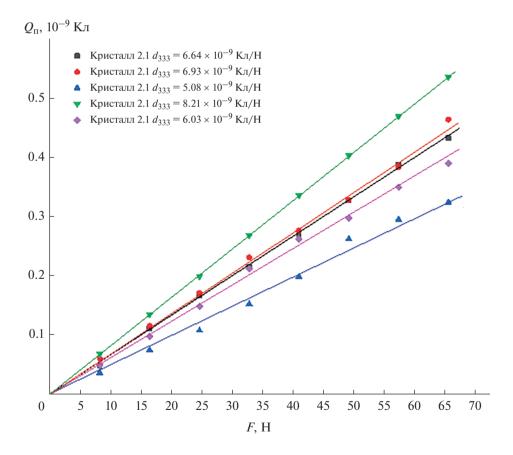
Примечание. Количество рядов -25.

до  $1235^{\circ}$ С и расширен диапазон приложения постоянного электрического поля. Это позволило получить высокие значения пьезомодуля для кристаллов с наименьшим содержанием магния (1.3 и 1.4), причем пьезомодуль кристалла 1.3 в результате увеличился почти в два раза: от  $4.2 \times 10^{-12}$  [22] до  $7.87 \times 10^{-12}$  Кл/H.

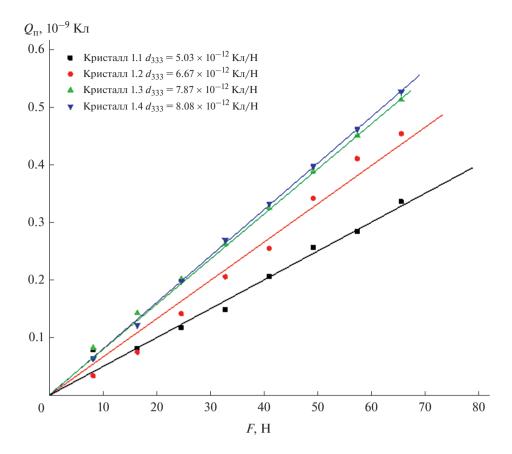
Изменение технологических параметров ВТЭДО не повлияло на значения пьезомодуля кристаллов 1.1 и 1.2, выращенных из расплава с более высо-

кой концентрацией магния. Величины пьезомодуля  $d_{333} = 5.03 \times 10^{-12}$  Кл/Н для кристалла 1.1 и  $d_{333} = 6.67 \times 10^{-12}$  Кл/Н для кристалла 1.2 остались на прежнем уровне (рис. 5).

Таким образом, исследования пьезоакустических свойств высоколегированных монокристаллов  $LiNbO_3$ :В:Мg показали, что независимо от генезиса используемой шихты требуется индивидуальный подход в выборе технологических режимов монодоменизации.



**Рис. 4.** Зависимости  $Q_{\Pi} = f(F)$  кристаллов серии 2 после монодоменизации:  $Q_{\Pi}$  — величина поляризационного заряда, F — прилагаемая сила.



**Рис. 5.** Зависимости  $Q_{\Pi} = f(F)$  кристаллов серии 1 после повторной монодоменизации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработана методика выращивания методом Чохральского монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg из расплава с содержанием 2.67-3.66 мол. % Mg и менее  $2.07 \times 10^{-4}$  мас. % В путем пошагового разбавления исходного расплава номинально чистой шихтой LiNbO<sub>3</sub>. Получена серия из пяти монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg.

Определены зависимости  $C_{\rm kp} = f(C_{\rm p})$  и  $K_{\rm sp} = f(C_{\rm p})$  и проведен сравнительный анализ экспериментальных данных относительно серии монокристаллов, выращенных из шихты, полученной методом гомогенного легирования на основе прекурсора  ${\rm Nb_2O_5:B:Mg+Li_2CO_3.}$ 

Анализ влияния генезиса используемой для выращивания легированных монокристаллов шихты показал, что кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:B:Mg, выращенные из ТС- и ГЛ-шихт в исследуемом диапазоне концентрации магния в расплаве, обнаруживают высокую химическую однородность независимо от величины коэффициента распределения примеси.

Показано, что коэффициент распределения магния для ТВС-кристаллов меньше единицы, не зависит от концентрации примеси в расплаве и является величиной постоянной. Однако выращи-

вание монокристаллов LiNbO $_3$ :В:Мg из ГЛ-шихты позволяет получать кристаллы с более высокой степенью легирования, концентрация магния в них на  $\sim 25\%$  выше, чем в кристаллах, выращенных из TC-шихты, во всем исследуемом концентрационном диапазоне расплава.

На основании исследований оптических и пьезоакустических свойств монокристаллов  $LiNbO_3$ : B:Mg установлено, что независимо от способа введения легирующих примесей возможно получение монокристаллов оптического качества. Однако требуется индивидуальный подход в выборе температурного диапазона и технологических параметров прилагаемого электрического поля в процессе монодоменизации.

Таким образом, выращивание оптически однородных легированных монокристаллов ниобата лития методом Чохральского эффективно с использованием как ГЛ-, так и ТС-шихты. Окончательный выбор технологии возможен на основе детального экономического расчета.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fontana M.D., Chah K., Aillerie M., Mouras R., Bourson P. Optical Damage Resistance in Undoped LiNbO<sub>3</sub> crys-

- tals // Opt. Mater. 2001. V. 16. № 1–2. P. 111–117. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00066-5
- Volk T.R., Rubinina N.M., Woehlecke M. Optical-Damage-Resistant Impurities in Lithium Niobate // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. P. 1681–1687.
- 3. Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 847–849. https://doi.org/10.1063/1.94946
- 4. *Abdi F., Fontana M.D., Aillerie M., Bourson P.* Coexistence of Li and Nb Vacancies in the Defect Structure of Pure LiNbO<sub>3</sub> and its Relationship to Optical Properties // Appl. Phys. A. 2006. V. 83. № 3. P. 427–434.
- 5. Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-Damage-resistant LiNbO<sub>3</sub>:Zn Crystal // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 996–998. https://doi.org/10.1364/OL.15.000996
- Qiao H, Xu J., Wu Q., Yu X., Sun Q., Zhang X., Zhang G., Volk T.R. An Increase of Photorefractive Sensitivity in In:LiNbO<sub>3</sub> Crystal // Opt. Mater. 2003. V. 23. P. 269–272. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00299-9
- 7. Kong Y., Wen J., Wang H. New Doped Lithium Niobate Crystal with High Resistance to Photorefraction—LiNbO<sub>3</sub>:In // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 280–281. https://doi.org/10.1063/1.113517
- 8. *Yamamoto J.K., Kitamura K., Iyi N., Kimura S.* Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped LiNbO<sub>3</sub> Grown by the Float Zone Method // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. № 3. P. 522–526. https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90165-F
- Li S., Liu S., Kong Y., Deng D., Gao G., Li Y., Gao H., Zhang L., Huang Z., Chen S., Xu J. The Optical Damage Resistance and Absorption Spectra of LiNbO<sub>3</sub>:Hf Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 3527–3534.
- Сюй А.В. Нелинейно-оптические эффекты с широкополосным излучением в кристаллах ниобата лития: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Хабаровск: ДВГУПС, 2013. 39 с.
- 11. Zhou L., Liu Y., Lou H., D Y., Xie G., Zhu Z., Deng Z., Luo D., Gu C., Chen H. Octave Mid-Infrared Optical Frequency Comb from Er: Fiber-Laser-Pumped Aperiodically Poled Mg:LiNbO<sub>3</sub> // Opt. Lett. 2020. V. 45. № 23. P. 6458–6461. https://doi.org/10.1364/OL.410958
- 12. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V. Study of Electrical Characteristics of Crystals of Homogeneously Doped LiNbO<sub>3</sub>:Zn,Mg in the Temperature Range of 450-900 K // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 12. P. 1987—1993. https://doi.org/10.1134/S1063784220120208
- 13. *Ma C.*, *Yu S.*, *Lu F.*, *Liu K.*, *Xu Y.*, *Ma C*. Enhancement of Near-Infrared Photoluminescence in Mg:Er:LiNbO<sub>3</sub> Containing Au Nanoparticles Synthesized by Direct Ion Implantation // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 33. 335206. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8f4e
- 14. Long S., Yang M., Ma D., Zhu Y., Lin S., Wang B. Enhanced red emissions and Higher Quenching Temperature Based on the Intervalence Charge Transfer in Pr<sup>3+</sup> Doped LiNbO<sub>3</sub> with Mg<sup>2+</sup> Incorporation // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 3. P. 1062–1071. https://doi.org/10.1364/OME.9.001062

- 15. Galutskii V.V., Stroganova E.V., Yakovenko N.A., Sudarikov K.V., Rasseikin D.A., Yurova N.A. Structure of the LiNbO<sub>3</sub>:Mg,Cr Crystal and its Properties at Visible and Terahertz Wavelengths // J. Opt. Technol. 2018. V. 85. № 4. P. 250–254. https://doi.org/10.1364/JOT.85.000250
- 16. *Dai L., Liu C., Tan C., Yan Z., Xu Y.* Optical Properties of Mg<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> Tri-Doped LiNbO<sub>3</sub> Crystals // Chin. Phys. B. 2017. V. 26. № 4. 044207. https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/4/044207
- 17. Fan M., Li T., Zhao S., Liu H., Sang Y., Li G., Li D., Yang K., Qiao W., Li S. Experimental and Theoretical Investigation on Passively Q-Switched Laser Action in c-Cut Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> // Appl. Opt. 2015. V. 54. № 31. P. 9354–9358. https://doi.org/10.1364/AO.54.009354
- 18. Zhang T., Wang B., Ling F., Fang S.Q., Xu Y. Growth and Optical Property of Mg, Fe Co-Doped Near-Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Crystal // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. P. 350–353.
- 19. Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E. Growth and Properties of Pr<sup>3+</sup> Doped LiNbO<sub>3</sub> Crystal with Mg<sup>2+</sup> Incorporation: A Potential Material for Quasi-Parametric Chirped Pulse Amplification // Opt. Mater. 2020. V. 105. P. 109893. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893
- 20. *Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А.* Получение и исследование кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 6. С. 856—864. https://doi.org/10.31857/S0044457X20060100
- 21. *Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н.* Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и эрбием // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 735—744. https://doi.org/10.31857/S0002337X21070113
- 22. *Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н.* Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, активированных магнием и бором // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1344—1351. https://doi.org/10.31857/S0002337X21120101
- 23. *Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н.* Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, легированных бором // Heopraн. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208—1214. https://doi.org/10.31857/S0002337X2011007X
- 24. *Hsu R., Maslen E.N., Boulay D., Ishizawa N.* Synchrotron X-ray Studies of LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> // Acta Crystallogr., Sect. B. 1997. V. 53. P. 420–428. https://doi.org/10.1107/S010876819600777X
- 25. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.

УЛК 538.945

# ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ В ПРОЦЕССЕ ЗОЛЬ—ГЕЛЬ-СИНТЕЗА

© 2022 г. Н. Г. Трусевич<sup>1, \*</sup>, А. А. Вишнёв<sup>1</sup>, К. С. Пигальский<sup>1</sup>, Л. Г. Мамсурова<sup>1</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>1, 2</sup>

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия
 <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия
 \*e-mail: trousevich@gmail.com
 Поступила в редакцию 02.02.2022 г.
 После доработки 26.05.2022 г.
 Принята к публикации 16.06.2022 г.

Изучено влияние условий синтеза в рамках золь—гель-технологии на структурные и магнитные характеристики высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП)  $YBa_2Cu_3O_y$  ( $y=6.92\pm0.02$ ). Применены два варианта низкотемпературного синтеза (при  $t < 800^{\circ}C$ ), различающиеся последовательностью и атмосферой отжигов: аргон или кислород. В первом варианте отжиг исходной шихты проводили в атмосфере кислорода, полученная при этом несверхпроводящая тетрагональная фаза (X-фаза) подвергалась дальнейшей обработке. Во втором варианте синтез проводили в атмосфере аргона, что позволяет реализовать сверхпроводящую ромбическую фазу уже после первого отжига. Однако именно первый вариант синтеза делает возможным получение наноразмерных частиц, а также реализацию серии образцов с постепенно уменьшающейся степенью структурного разупорядочения путем проведения последовательных двухстадийных отжигов (аргон + кислород). Такой прием способствует установлению закономерностей в изменении структурных характеристик, магнитных свойств и значений сверхпроводящих параметров ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  в зависимости от степени структурного разупорядочения.

**Ключевые слова:** высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), кристаллическая структура, золь—гель-синтез, газообмен, магнитная восприимчивость, намагниченность

**DOI:** 10.31857/S0002337X22090135

# **ВВЕДЕНИЕ**

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал, касающийся особенностей физических свойств оптимально допированных высокотемпературных сверхпроводников (**ВТСП**)  $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ , свидетельствует о том, что наномасштабное структурное разупорядочение различного вила, в том числе обусловленное наличием вакансий в цепочечной плоскости, является характерной чертой их кристаллической структуры. Это оказывает заметное влияние на физические свойства ВТСП. Если *s*-волновая сверхпроводимость почти невосприимчива к структурному беспорядку, то d-волновая (свойственная ВТСП) легко разрушается [1]. Поэтому неудивительно, что ВТСП-материалы, синтезированные разными способами, имеют разные характеристики, связанные с различной степенью дефектности, что особенно характерно для мелкокристаллических образцов.

Одним из наиболее часто используемых методов синтеза ВТСП с размером частиц в нанометровом диапазоне является золь—гель-процесс, который позволяет получить высокую гомогенность исходной шихты и снизить температуру синтеза [2].

Особый интерес представляет сочетание зольгель-процесса с отжигом при низком парциальном давлении кислорода. Как известно, такая атмосфера приводит к существенному снижению температуры образования конечного соединения и ускорению диффузионных процессов при синтезе YBaCuO [3]. В нашей работе взят за основу способ приготовления золь—гель-образцов, описанный ранее [4]. Он дает возможность проведения синтеза с использованием в качестве прекурсора тетрагональной несверхпроводящей X-фазы.

*X*-фаза была получена в работе [5] при синтезе мелкокристаллических образцов путем отжига и спекания соосажденных оксалатов при температурах 780—800°С в токе кислорода. Там же был предложен способ преобразования ее в сверхпро-

водящую фазу  $YBa_2Cu_3O_y$  с помощью отжига в инертной атмосфере ( $N_2$ ) при  $750^{\circ}C$  с последующим накислораживанием. (Заметим, что твердофазный синтез ВТСП указанного состава обычно проводят при  $t > 900^{\circ}C$ .)

Состав и структура X-фазы были исследованы в работах [6, 7]. Было показано, что она является оксикарбонатом  $YBa_2Cu_{2.85}(CO_3)_{0.15}O_{6.73}$  с расположением группы  $CO_3$  в базисной плоскости и замещением углеродом небольшой части меди в цепочечной позиции Cu1.

Методика преобразования тетрагональной X-фазы в ромбическую сверхпроводящую с использованием нескольких двухстадийных процедур термообработки (отжиг в атмосфере аргона при  $750^{\circ}$ С с последующим насыщением кислородом путем медленного охлаждения в токе кислорода и выдержке при  $400^{\circ}$ С) была опробована нами ранее [8], также проведено сравнение магнитных свойств полученных образцов и образцов, синтезированных с использованием приемов механохимии.

В настоящей работе, рассматривая X-фазу как сильно дефектный прообраз требуемой ромбической структуры, данную двухстадийную термообработку (в дальнейшем обозначаемую как отжиг (Ar + O<sub>2</sub>)) последовательно применили для получения двух серий образцов мелкокристаллических ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  с различной степенью структурного разупорядочения. Исследована эволюция структурных и магнитных характеристик в зависимости от количества отжигов (Ar + O<sub>2</sub>) и, как следствие, от степени дефектности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{6,92}$  была использована высокогомогенная смесь CuO, Y2O3 и ВаСО<sub>3</sub>, полученная по нитратно-цитратному варианту золь-гель-технологии [4]. В результате отжига в атмосфере кислорода при t = 790°C была синтезирована тетрагональная несверхпроводящая X-фаза. Преобразование X-фазы в сверхпроводящую с ромбической структурой происходило в процессе дальнейших последовательных отжигов: выдержка при  $t_{\text{отж}} = 750^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 24 ч, замена аргоновой атмосферы на кислородную и последующее медленное охлаждение в течение 24 ч до 400°C с выдержкой в течение 4 ч. Таким образом была получена серия сверхпроводящих оптимально допированных кислородом образцов ҮВа<sub>2</sub>Си<sub>3</sub>О<sub>6,92</sub> с малым средним размером кристаллитов  $\langle D \rangle = 200$  нм и с различающимися деталями микроструктуры.

Отметим, что в отличие от порошковой технологии использовавшейся в работе [4], мы стремились к синтезу образцов в таблетированном виде, более приемлемом для изучения магнитных свойств, а также для практического использования. Однако процесс выделения углекислого газа в случае отжига шихты в таблетированном виде оказался затруднен, что значительно снижало скорость вступления  $BaCO_3$  во взаимодействие с другими компонентами.

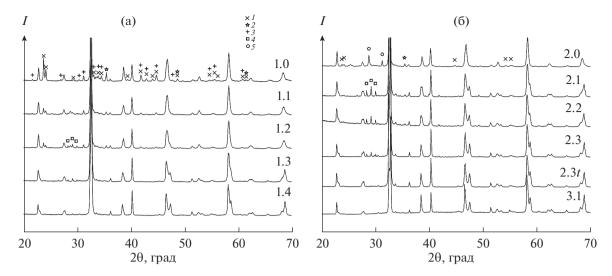
Учитывая важность процессов газообмена, были приготовлены две серии образцов. Первая серия образец 1.0 (исходная X-фаза), а также образцы 1.1, 1.2, 1.3 и 1.4 (после 1-, 2-, 3- и 4-го отжигов соответственно) — включала в себя получение Х-фазы и проведение ряда последующих отжигов (Ar + O<sub>2</sub>) в таблетированном состоянии. Затем осуществляли перепрессовку и спекание в кислороде при t = 790°C. Вторая серия — образцы 2.0 (исходная X-фаза), 2.1, 2.2, 2.3 и 2.3t (после 1-, 2- и 3-го отжигов соответственно) - состояла из образцов, полученных, как и в работе [4], в порошковом состоянии начиная с синтеза Х-фазы. При этом последний отжиг (Ar + O<sub>2</sub>) проводили одновременно на двух образцах: в виде порошка (образец 2.3) и в виде спрессованной таблетки (образец 2.3t).

Кроме этого для сравнения был синтезирован образец 3.1 непосредственно в аргоновой атмосфере (без промежуточной X-фазы) при  $t_{\text{отж}} = 790^{\circ}\text{C}$  в течение 72 ч с последующим, как и для остальных образцов, охлаждением в атмосфере кислорода в течение 24 ч и выдержкой при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч. Средний размер кристаллитов составлял 1 мкм. Одностадийный аргоновый синтез позволяет получать образцы, которые практически не содержат примесных фаз, имеют орторомбическую структуру и высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c \approx 92 \text{ K}$ ).

Структура синтезированных образцов была исследована рентгеновским методом на дифрактометре Rigaku SmartLab с помощью прилагаемого программного обеспечения. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss SU-PRA 40 FE-SEM.

Содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования в соответствии с методикой [9]. Поскольку йодометрическое титрование, проведенное на образцах с заметным количеством медьсодержащих примесей, дает заведомо некорректный результат, количество кислорода определяли только для конечных, практически однофазных образцов (1.4, 2.3t, 3.1). Для этих образцов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> было получено значение  $y = 6.92 \pm 0.02$ .

Измерения действительной части комплексной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  выполнены на автоматизированной установке в диапазоне температур 70—95 К при амплитудах переменного магнитного поля в диапазоне h=1-6 Э (f=980 Гц). Намагниченность в постоянных маг-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов с различным числом отжигов (Ar +  $O_2$ ) в таблетированном (серия 1) (а) и порошковом (серия 2) (б) состояниях:  $I-BaCO_3$  (9013804), 2-CuO (9016326),  $3-Y_2Cu_2O_5$  (1006084),  $4-BaCuO_2$  (2002177),  $5-Ba_2Cu_{2.89}O_{6-\nu}$  (1521868) (в скобках указаны номера карточек в Crystallography Open Database (COD)).

нитных полях до 6 кЭ измеряли методом Фарадея на установке Oxford Instruments.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы синтезированных через X-фазу образцов после каждой стадии отжига (Ar +  $O_2$ ). Наблюдается последовательное преобразование структуры X-фазы в виде постепенного увеличения степени ромбического искажения (см. пики в области  $2\theta = 47^\circ$  и  $58^\circ$ ) и переход к стандартной ромбической структуре соединения  $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ .

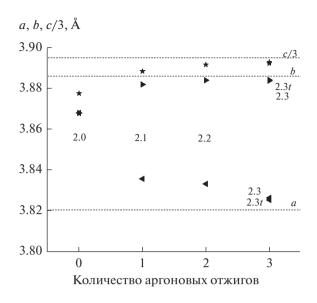
На рис 16 приведена также дифрактограмма образца 3.1, синтезированного в аргоновой атмосфере при  $t_{\text{отж}}=790^{\circ}\text{C}$ . Видно, что она соответствует стандартной для образца  $YBa_{2}Cu_{3}O_{6.92}$  с достаточно крупными кристаллитами. Рассчитанные параметры решетки (a=3.824 Å, b=3.886 Å, c/3=3.892 Å) близки к значениям, характерным для равновесных образцов.

Образцы, подвергавшиеся термообработке в таблетированном виде, содержат значительное количество непрореагировавшего карбоната бария  $BaCO_3$  как на стадии формирования X-фазы, так и после первых отжигов ( $Ar + O_2$ ). Это связано с замедленным удалением углекислого газа из объема таблетки. Образцы, отжигавшиеся в виде порошка, когда газообмен значительно усилен, не содержат карбонат бария уже на стадии формирования X-фазы. Важно, что при увеличении числа отжигов наблюдается постепенное уменьшение количества основных сопутствующих фаз —  $Ba-CO_3$  и  $BaCuO_2$ .

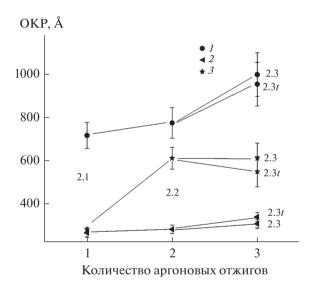
Состав примесей в образце, содержащем X-фазу, также зависит от того, подвергалась ли исходная шихта первоначальному отжигу в таблетированном виде или в виде порошка. Х-фаза первой серии (после отжига в виде таблеток), помимо карбоната бария, содержит  $Y_2Cu_2O_5$  и CuO. *X*-фаза второй серии в качестве примесей содержит CuO, незначительное количество  $BaCO_3$ ; пики при  $2\theta =$  $=28.8^{\circ}$  и  $31.3^{\circ}$ , по-видимому, принадлежат фазе состава Ва<sub>2</sub>Си<sub>2 89</sub>О<sub>6-у</sub> (СОD: 1521868). Такое различие указывает на разные пути формирования Х-фазы. В случае медленного разложения карбоната бария и вступления его в реакцию с другими компонентами смеси формирование X-фазы происходит через образование соединений в системе  $Y_2O_3$ —CuO. Когда затруднения с разложением карбоната бария отсутствуют, первоначальные реакции протекают в системе BaO-CuO.

Еще одним следствием наличия непрореагировавшего карбоната бария является затрудненное преобразование X-фазы в  $YBa_2Cu_3O_{6.92}$  с ромбической структурой в процессе последующих отжигов ( $Ar + O_2$ ), так как это преобразование подразумевает выделение углекислого газа согласно уравнению

Увеличение парциального давления углекислого газа затрудняет протекание процесса в нужном направлении, поэтому наличие в смеси карбоната бария (который, разлагаясь сам, также является источником углекислого газа) препятствует переходу X-фазы в  $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ . Вследствие этого



**Рис. 2.** Параметры элементарной ячейки образцов серии 2 в зависимости от числа отжигов (Ar +  $O_2$ ); пунктир — данные [10].



**Рис. 3.** Величины ОКР образцов серии 2, рассчитанные по рефлексам 113 (1), 200 (2) и 005 (3).

дифрактограммы образцов серии 1 после первых двух отжигов (Ar +  $O_2$ ) почти не отличаются от дифрактограммы исходной X-фазы.

Можно заметить также, что образцы, которые подвергались отжигу в виде порошка, содержат примесную фазу  $BaCuO_2$ , образующуюся после первого отжига  $(Ar + O_2)$  одновременно с началом преобразовании X-фазы в  $YBa_2Cu_3O_x$ . Ее количество постепенно уменьшается по мере дальнейших отжигов  $(Ar + O_2)$ , однако даже после третьего отжига остается заметным. Данная фаза исчезает в образце, спрессованном перед последним

отжигом. Очевидно, что скорость взаимодействия компонентов системы, в том числе и промежуточных соединений, сильно зависит от скорости диффузии, которая весьма мала в порошках и существенно возрастает в таблетированных образцах за счет увеличения площади контактов между отдельными зернами.

Исчезновение сопутствующих фаз в процессе последовательных отжигов ( $Ar + O_2$ ) отражает уменьшение степени дефектности структуры исходной X-фазы и ее эволюцию к структуре  $YBa_2Cu_3O_{6.92}$  с малым количеством дефектов. При этом из рентгеновских данных видно, что степень ромбического искажения, сопутствующего появлению сверхпроводимости, увеличивается.

Полученные на основе рентгеновских дифрактограмм параметры кристаллической решетки образцов серии 2 приведены на рис. 2 в зависимости от числа отжигов ( $Ar+O_2$ ). При увеличении числа отжигов происходит последовательное изменение параметров решетки и приближение их значений к значениям, характерным для равновесных образцов (на рис. 2 изображены пунктиром по данным [10]).

На рис. 3 представлены величины областей когерентного рассеяния (**OKP**) образцов серии 2 в зависимости от числа отжигов ( $Ar + O_2$ ). Эти данные получены из анализа пиков 005, 200 и 113 с использованием формулы Шерера. Существенный рост OKP в направлении оси c при почти неизменной величине вдоль оси a наблюдается уже после второго отжига ( $Ar + O_2$ ). Рост OKP свидетельствует об уменьшении степени дефектности структуры образцов.

На рис. 4 представлены данные сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) для образцов серии 2. Микрофотографии образцов серии 1 аналогичны приведенным. Видно, что размеры кристаллитов  $\sim 200$  нм реализуются на стадии синтеза X-фазы и практически не зависят от числа последующих отжигов ( $Ar + O_2$ ), от длительности аргоновой стадии, а также от того, в порошковом или в таблетированном состоянии происходил синтез X-фазы. При этом образец 2.3t, проходивший последний отжиг в спрессованном состоянии, имеет несколько больший размер кристаллитов.

По данным СЭМ, размеры кристаллитов в образцах, синтезированных через X-фазу, составляли  $\langle D \rangle$ = 200 нм, при этом размеры кристаллитов образца 3.1, синтезированного прямым отжигом в аргоне, оказались порядка 1 мкм.

Свойства образцов в переменном магнитном поле. Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  (рис. 5) в слабом низкочастотном переменном магнитном поле позволили получить информацию о температурах перехода в сверхпроводящее состояние  $(T_c)$ , а также

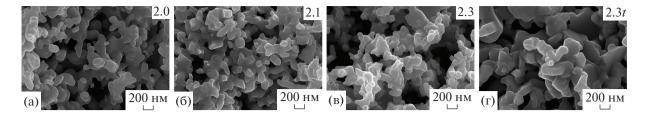


Рис. 4. Микрофотографии образцов серии 2.

оценить величины важнейшего параметра сверхпроводящего состояния: лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda$  (см. табл. 1).

Для всех образцов реализовались температуры сверхпроводящего перехода, близкие как между собой ( $T_c = 90-92$  K), так и к максимально достижимому значению  $T_c \approx 94$  К для данного соединения с оптимальным кислородным допированием (рис. 5). Для сравнения приведены данные для образца 3.1 с  $\langle D \rangle \approx 1$  мкм, полученного в рамках аргонового метода синтеза. Важно отметить, что для всех образцов  $\chi_{ac}$  не зависит от амплитуды переменного поля в диапазоне h = 1-6 Э. Этот результат указывает на отсутствие сверхпроводящей связи между кристаллитами в исследованном температурном диапазоне, а величина  $\chi_{ac}$  полностью определяется токами, протекающими по поверхности кристаллитов.

Обращает на себя внимание положительная кривизна кривых в диапазоне нескольких градусов ниже температуры начала перехода  $T_c$ , которая свидетельствует о существовании фаз с несколько пониженными  $T_c$ . Это особенно заметно для образцов первой серии (1.3 и 1.4), что свидетельствует об их повышенной степени неоднородности. При этом зависимость  $\chi_{ac}(T)$  для образца 3.1 указывает на более однородный резкий переход в сверхпроводящее состояние. Видно также, что значения  $\chi_{ac}$  для остальных образцов заметно различаются и более чем на порядок меньше  $\chi_{ac}$  образца 3.1. При этом для всех образцов реализовались протяженные интервалы температур, в которых зависимости  $\chi_{ac}(T)$  близки к линейным.

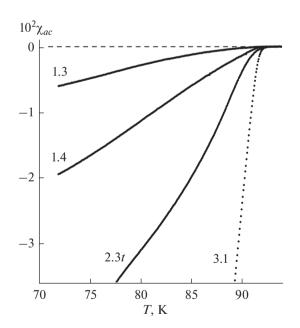
Как было показано ранее [11], такое поведение  $\chi_{ac}(T)$  является проявлением размерного эффекта, возникающего при соизмеримости размеров кристаллитов и лондоновской глубины проникновения магнитного поля. В работе [11] получено выражение, связывающее  $\chi_{ac}$  с параметрами образцов: средним (эффективным) размером кристаллитов  $D_{eff}$ ,  $\lambda_{ab}$  (лондоновской глубиной проникновения магнитного поля в кристаллографической ab-плоскости) и параметром магнитной

анизотропии ү. Используя подходы, развитые в [11], получаем

$$\lambda_{ab} = \frac{D_{eff}}{2} \left[ \frac{A(2/\gamma + 1)}{24 \times 4\pi |\chi_{ac}|} \right]^{1/2}.$$
 (1)

В этой формуле в отличие от формулы, приведенной в [11], введен параметр A, который учитывает распределение кристаллитов по размерам и равен 2.4 для частного случая близких значений среднего размера и дисперсии. При расчетах по формуле (1) использовали величину  $D_{eff} = 0.2$  мкм в соответствии с данными СЭМ. Параметр анизотропии  $\gamma$  принимали равным 5 (типичное значение для данного соединения).

Данные табл. 1 демонстрируют корреляцию между лондоновской глубиной проникновения  $\lambda_{ab}$  и качеством образца: видно, что с увеличением числа отжигов (Ar +  $O_2$ ) величина  $\lambda_{ae}$  уменьшается.



**Рис. 5.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  в переменном магнитном поле (амплитуда 6 Э) для образцов 1.3 и 1.4 (серия 1), 2.3t (серия 2), а также образца 3.1.

**Таблица 1.** Значения магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  в переменном магнитном поле и лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda_{ab}$  при  $T=82~{
m K}$ 

Образец	$ \chi_{ac}  \times 10^2$	$\lambda_{ab}$ , мкм
1.3	0.21	0.75
1.4	0.92	0.36
2.3 <i>t</i>	2.70	0.21

Свойства образцов в постоянном магнитном поле. На рис. 6 представлены зависимости намагниченности исследованных образцов от магнитного поля при  $T=82~{\rm K}$ . Видно характерное для мелкокристаллических образцов смещение положения максимума в область высоких полей [12]. Максимум намагниченности образца 3.1, имеющего больший размер кристаллитов, чем в образцах первой и второй серий, существенно более острый и наблюдается при меньших магнитных полях (см. вставку на рис. 6).

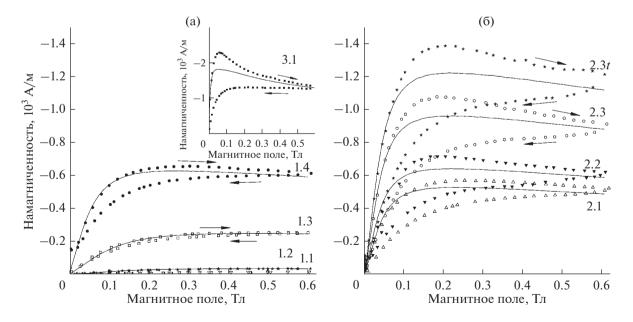
Видно, что величины намагниченности (как при вводе, так и при выводе магнитного поля), начальные наклоны кривых, а также ширины магнитных гистерезисов существенно различаются для образцов, принадлежащих двум разным (таблетированной и порошковой) сериям.

Важно отметить, что существует несколько причин возникновения гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности: краевой барьер, поверхностный барьер для входа и выхода вихрей, эффекты пиннинга. Данные рис. 6 показывают, что в зависимости от дефектности кристаллитов

изменяются соотношения между вкладами в необратимость. Так, для образцов первой серии (1.1, 1.2, 1.3) гистерезис M(H) отсутствует. Таким образом, в этих образцах как поверхностный барьер, так и пиннинг полностью подавлены. С увеличением структурного упорядочения возникает гистерезис, однако равновесная расчетная кривая близка к экспериментальной зависимости при вводе поля (образцы 1.4 и 2.1). Результаты [13] показывают, что такое поведение означает проявление поверхностного барьера только для выхода вихрей. При дальнейшем увеличении степени структурного упорядочения (образцы 2.2, 2.3, 2.3t и 3.1) реализуются все механизмы гистерезиса вследствие улучшения качества поверхности кристаллитов и увеличения энергии конденсации при уменьшении  $\lambda_{ab}$ .

Как известно, средние линии магнитных гистерезисов M(H), которые близки к равновесным значениям намагниченности, являются функциями глубины проникновения магнитного поля  $\lambda_{ab}$  и длины когерентности  $\xi$ .

Расчеты обратимой намагниченности, выполненные с учетом соизмеримости размеров кристаллитов и лондоновской глубины проникновения (см. [14] и приведенные там ссылки), дали значения  $\lambda_{ab}$  и к (к — параметр Гинзбурга—Ландау), приведенные в табл. 2. Для образцов серии 2, а также образца 3.1 в качестве  $D_{eff}$  принимались значения из данных СЭМ. Для образцов серии 1, обладающих более высокой степенью дефектности, для получения удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных кривых параметр  $D_{eff}$  считался подгоночным. Полученные



**Рис. 6.** Зависимости намагниченности образцов серий 1 (а) и 2 (б) от магнитного поля H при T=82 K: точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет обратимой намагниченности, стрелки — направление изменения поля; на вставке — данные для образца 3.1.

таким образом значения  $D_{eff}$  несколько меньше, чем расчитанные по данным СЭМ (табл. 2).

Таким образом, каждая стадия отжига  $(Ar + O_2)$  золь—гель-образцов приводит к уменьшению параметра  $\lambda_{ab}$ , что соответствует увеличению плотности сверхпроводящих носителей, т.е. улучшению сверхпроводящих свойств.

Небольшая абсолютная величина намагниченности в области высоких ( $\sim$ 0.6 Тл) полей, а также малая величина начального наклона кривых M(H), свидетельствуют о большой величине глубины проникновения  $\lambda_{ab}$ , что является следствием значительной дефектности в образцах после третьего и четвертого отжигов. Видно, что с ростом числа отжигов дефектность уменьшается, что сопровождается увеличением намагниченности вследствие уменьшения  $\lambda_{ab}$ . Отметим, что наилучшие (для сверхпроводящего состояния) значения параметров  $\lambda_{ab}$  и к оказались у образца 3.1, синтезированного непосредственно в аргоновой атмосфере и имеющего наибольшие по модулю значения намагниченности.

Зависимости намагниченности от магнитного поля для образцов, полученных в таблетированном состоянии (рис. 6а), иллюстрируют тот факт, что присутствие фазы  $BaCO_3$  препятствует перестройке структуры X-фазы в ромбическую структуру  $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ . После первых двух отжигов ( $Ar + O_2$ ) образцы этой серии остаются практически несверхпроводящими и тетрагональными (см. рис. 1а и 6а). Только после исчезновения фазы  $BaCO_3$  в них появляются ромбическое искажение и сверхпроводимость.

Намагниченность образцов порошковой серии 2 в отсутствие примеси  $BaCO_3$  показывает наличие сверхпроводимости уже после первого отжига (Ar +  $O_2$ ), при этом увеличенные значения  $\lambda_{ab}$  первых образцов в серии свидетельствуют об их значительной дефектности. Уменьшение дефектности и улучшение сверхпроводящих свойств (уменьшение  $\lambda_{ab}$ ) сопровождаются уменьшением количества примесной фазы  $BaCuO_2$ .

На основе анализа магнитных характеристик всего комплекса исследованных образцов, с учетом того, что стадия отжига в атмосфере аргона способствует возрастанию катионной подвижности, можно предположить, что наблюдающееся структурное разупорядочение не сводится к изменению концентрации и упорядоченности кислорода в цепочечной плоскости структуры YBaCuO. По-видимому, имеет место взаимозамещение катионов, на что указывает схожесть свойств исследуемых образцов и образцов, полученных с использованием механохимии (см. [8]), разупорядочение катионов в которых было подтверждено методом дифракции нейтронов [15].

**Таблица 2.** Значения величин  $\lambda_{ab}$ , к и  $D_{eff}$  из измерений намагниченности в постоянных магнитных полях

Образец	$\lambda_{ab}$ , мкм	κ	$D_{\it eff}$ , мкм
1.2	1.65	444	0.088
1.3	0.62	167	0.104
1.4	0.424	114	0.16
2.1	0.47	126	0.2
2.2	0.43	116	0.2
2.3	0.35	94	0.2
2.3 <i>t</i>	0.31	83	0.2
3.1	0.295	75	0.8

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение двухстадийной термообработки (аргон + кислород) образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  в порошковом состоянии оказывается эффективным методом уменьшения их степени дефектности и улучшения сверхпроводящих параметров. В свою очередь это обстоятельство демонстрирует важную роль газообмена в процессе синтеза данного типа сверхпроводников. В целом полученные результаты свидетельствуют в пользу проведения синтеза данного соединения в начальной фазе в порошковом состоянии. При этом таблетирование образцов только на последней стадии позволяет также существенно уменьшить присутствие сопутствующих фаз вследствие улучшения условий диффузии атомов и таким образом улучшить сверхпроводящие параметры и создать технологичный материал.

Исследование серии образцов с контролируемым структурным разупорядочением позволило проследить зависимость магнитных свойств и сверхпроводящих параметров при изменении степени их дефектности.

Вместе с тем показано, что в случае, когда мелкокристаллическая структура ВТСП-образцов не является необходимой, предпочтительным оказывается проведение начальных стадий синтеза непосредственно в атмосфере аргона, что позволяет существенно улучшить как магнитные, так и сверхпроводящие характеристики. Однако при этом необходимо учитывать, что средний размер кристаллитов оказывается не менее 1 мкм.

Представленный в работе материал, иллюстрирующий процесс постепенной эволюции X-фазы к искомой структуре  $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ , демонстрирует важность условий диффузии атомов и газообмена при синтезе наноразмерных ВТСП данного состава.

# БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.В. Божьева (Центр квантовых технологий Физического факультета МГУ) за проведе-

ние исследований методом сканирующей электронной микроскопии с использованием оборудования Учебнометодического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме 122040500071-0 "Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R., Uchida S., Zaanen J. From Quantum Matter to High-Temperature Superconductivity in Copper Oxides // Nature. 2015. V. 518. P. 179–186. https://doi.org/10.1038/nature14165
- 2. *Pathak L.C., Mishra S.K.* A Review on the Synthesis of Y–Ba–Cu-oxide Powder // Supercond. Sci. Technol. 2005. V. 18. № 9. P. R67–R89. https://doi.org/10.1088/0953-2048/18/9/R01
- 3. Schartman R.R., Hellstrom E.E. The Low-Temperature Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7−δ</sub> Under Reduced Oxygen Pressure // Physica C. 1991. V. 173. № 3–4. P. 245–250. https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90376-A
- 4. *Raittila J.*, *Huhtinen H.*, *Paturi P.*, *Stepanov Yu.P.* Preparation of Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub> Nanopowder by Deoxydation in Ar before Final Oxygenation // Physica C. 2002. V. 371. № 2. P. 90–96. https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)01059-0
- 5. Manthiram A., Goodenough J.B. Synthesis of the High- $T_{\rm c}$  Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> in Small Particle Size // Nature. 1987. V. 329. P. 701–703. https://doi.org/10.1038/329701a0
- 6. Gotor F.J., Odier P., Gervais M., Choisnet J., Monod Ph. Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> by Sol-Gel Route Formation of YBaCuO Oxycarbonate Intermediate // Physica C. 1993. V. 218. № 3–4. P. 429–436. https://doi.org/10.1016/0921-4534(93)90046-S
- 7. Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Karen V., Mighell A.D., Santoro A. Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structure of the Oxycarbonate Phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>2.85</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>O<sub>6.73</sub> // Physica C. 2000. V. 336. № 3–4. P. 279–286. https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)00275-6

- 8. *Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А., Пигальский К.С., Трахтенберг Л.И.* Сравнительное исследование физических свойств мелкокристаллических механоактивированных и золь—гель образцов высокотемпературных сверхпроводников YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.92</sub> // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 66—69. https://doi.org/10.31857/S0207401X20120109
- 9. *Harris D.C.*, *Hewston T.A*. Determination of  $Cu^{3+}Cu^{2+}$  Ratio in the Superconductor  $YBa_2Cu_3O_{8-x}$  // J. Solid State Chem. 1987. V. 69. № 1. P. 182–185. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90025-9
- 10. Williams A., Kwei G.H., Von Dreele R.B., Raistrick I.D., Bish D.L. Joint X-ray and Neutron Refinement of the Structure of Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>: Precision Structure, Anisotropic Thermal Parameters, Strain, and Cation Disorder // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7960–7962. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.7960
- 11. Вишнёв А.А., Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г. Формирование сверхпроводящего соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> в неравновесных условиях. Особенности структуры и свойств // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 10. С. 86—96.
- 12. *Красильников А.С., Мамсурова Л.Г., Пухов К.К., Трусевич Н.Г., Щербакова Л.Г.* Обратимая намагниченность мелкозернистых ВТСП // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. № 3. С. 1006—1023.
- 13. *Пигальский К.С., Мамсурова Л.Г.* Динамическая магнитная проницаемость тонкой пластинки ВТСП //Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 11. С. 1943—1947.
- 14. Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А., Рогова М.А., Гаврилкин С.Ю., Цветков Ф.Ю. Усиление псевдощелевых аномалий в ВТСП YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> под влиянием наномасштабной структурной неоднородности // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 10. С. 752—758. https://doi.org/10.7868/S0370274X15220063
- 15. Балагуров А.М., Мамсурова Л.Г., Бобриков И.А., То Тхань Лоан, Помякушин В.Ю., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнев А.А. Эффекты структурного разупорядочения в мелкокристаллических ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 6. С. 1144—1155.

УЛК 544.6

# КИНЕТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПИРОХЛОРОВ $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Gd, Lu) ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

© 2022 г. А. В. Шляхтина<sup>1, \*, \*\*</sup>, Г. А. Воробьева<sup>1</sup>, А. В. Леонов<sup>2</sup>, А. Н. Щеголихин<sup>3</sup>, С. А. Черняк<sup>2</sup>, Е. Д. Балдин<sup>1</sup>, А. Н. Стрелецкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: annashl@inbox.ru

\*\**e-mail: annash@chph.ras.ru* Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г. Принята к публикации 07.07.2022 г.

Методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и люминесценции, СЭМ, калориметрии (ДСК), масс-спектроскопии и количественной термогравиметрии (ТГ) проанализирована кинетика фазообразования и кристаллизации пирохлоров  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) из наноразмерных прекурсоров, полученных методом соосаждения, и установлено, что фазообразование пирохлоров проходит стадию кристаллизации наноразмерного флюорита. Оказалось, что исходные смеси в значительной мере находятся не в виде оксидов, а в виде гидроксидов и гидроксокарбонатов. Первой стадией синтеза при температурах ниже 550-650°C является разложение исходных соединений до оксида титана и оксикарбоната лютеция (или гадолиния). На второй стадии происходит синтез конечных соединений, сопровождающийся также выделением СО2. Таким образом, "высокотемпературное" выделение CO<sub>2</sub> позволяет визуализировать кинетику протекающего синтеза. Специальными опытами по длительному прогреву при низких температурах (540 ч при 550°С и 216 ч при  $700^{\circ}$ C) показано, что синтез Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> из исходных прекурсоров удается провести почти полностью уже при 550°C. Факт высокой степени превращения при 550°C подтвержден методом количественной ТГ. Методами рамановской спектроскопии и люминесценции доказано, что синтезированный при 550°C разупорядоченный нанооксид с размерами ОКР 15 Å является флюоритом. Длительная термообработка при 700°C сопровождается ростом ОКР и переходом флюорита в пирохлор. В условиях прогрева исходного прекурсора с большой скоростью 10°С/мин (ДСК, ТГ) все процессы смещаются в сторону более высоких температур. Процесс формирования конечного пирохлора  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) через стадию наноразмерного флюорита характерен для обеих систем. Таким образом, все пирохлоры типа  $3+/4+ \text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (M = Ti, Zr, Hf) образуются в результате перехода типа порядок—беспорядок из наноразмерного флюорита в пирохлор.

**Ключевые слова:** пирохлор,  $Ln_2Ti_2O_7$ , соосаждение, кристаллизация, наноразмеры, углерод, рамановская спектроскопия,  $P\Phi A$ ,  $C\Theta M$ 

DOI: 10.31857/S0002337X22090123

# **ВВЕДЕНИЕ**

Сложные оксиды  $Ln_2M_2O_7$  (Ln = La - Lu, M = Ti, Zr, Hf, Sn) относятся к большому классу соединений со структурой пирохлора и демонстрируют разнообразные структурные, химические и физические свойства. Соединения со структурой пирохлора являются перспективной керамикой для создания твердых электролитов для высокотемпературных твердооксидных топливных элементов [1–6]. Помимо этого, пирохлоры проявляют высокую ката-

литическую активность [7], люминесцентные свойства [8], высокую устойчивость к радиации [9, 10].

Большинство важных свойств пирохлоров (в общем виде формула может быть записана как  $A_2B_2O_7$ ) зависит от реализации разной степени структурного порядка в катионной и анионной подрешетках. Последнее связано с тем, что структура пирохлора является производной от базовой структуры флюорита. Образование пирохлора или флюорита зависит от соотношения  $t(R_4/R_{\rm B})$  ион-

ных радиусов катионов в А- и В-позициях. Когда t < 1.46, соединения  $A_2B_2O_7$  стабилизируются в структуре дефектного флюорита (пр. гр. Fm3m) или сильно разупорядоченного пирохлора. Когда 1.46 < t < 1.78, происходит стабилизация упорядоченного пирохлора (пр. гр. Fd3m) [11, 12]. Основное структурное отличие между фазами заключается в том, что у пирохлора две различные катионные позиции: А – в центре искаженного куба (скаленоэдра), B - B центре искаженного октаэдра (тригональной антипризмы) — и три различные анионные позиции: 48f (O1), 8a (O2) и 8b(О3). Координационные числа полиэдров в пирохлоре — 8 для  $AO_8$ -полиэдра и 6 для  $BO_6$ -полиэдра. Во флюорите все катионные и анионные позиции одинаковы и 1/8 часть анионов в 8b-позиции отсутствует; координационное число становится равным 7 для полиэдров АО<sub>7</sub> и ВО<sub>7</sub>. Для Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> t = 1.46, для  $Gd_2Ti_2O_7$  t = 1.40. Следовательно, Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ближе к области упорядоченных пирохлоров, чем  $Gd_2Ti_2O_7$ .

Титанаты РЗЭ синтезируют различными методами, в числе которых традиционный твердофазный синтез из оксидов [10, 13], соосаждение [4, 14–16], гидротермальный метод [17], золь—гельпроцесс (с последующей высокотемпературной термообработкой) [18].

Прекурсоры, полученные методами "мокрой" химии и некоторыми другими, как правило, являются наноразмерными [19–22]. Известно, что наноматериалы по своей природе неоднородны и состоят из объемных зерен и границ зерен с высокой протяженностью. Высокая доля дефектных межзеренных границ в материале может приводить к усилению таких важных свойств, как ионная проводимость, люминесценция, устойчивость к радиационному излучению [19, 20]. Известно, что в наноразмерном станнате иттрия  $Y_2Sn_2O_7$  связь A-O (Y-O) отличается высокой степенью ковалентности и поэтому наблюдается высокая степень искажения полиэдров BO<sub>6</sub> (SnO<sub>6</sub>) по сравнению с объемным материалом [21]. При сравнении наноразмерного и объемного люминофоров – вольфрамата, легированного европием ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> – установлено, что первый обладает более высокой термической стабильностью за счет однородности частиц в наноразмерных соединениях [22].

Процесс формирования пирохлоров  $Ln_2M_2O_7$  (Ln=Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf) из рентгеноаморфных прекурсоров широко изучен в связи с тем, что, благодаря формированию упорядоченного пирохлора из рентгеноаморфного состояния через стадию наноразмерного флюорита, появляется возможность исследования свойств материалов, находящихся в наноразмерном состоянии ( $\sim 10-40$  нм), и сравнения их со свойствами тех же

материалов с более крупными зернами (до ~200 нм), в которых вклад границ заметно меньше (т.н. объемных материалов).

Процесс кристаллизации упорядоченного пирохлора проходит несколько стадий: рентгеноаморфная фаза  $\rightarrow$  флюорит  $\rightarrow$  пирохлор. Процесс этот сложный, поскольку при повышении температуры происходят одновременно рост наночастиц, формирование фазы флюорита и на ее основе фазы пирохлора (изменения в ближнем (локальном) и дальнем порядке). Структура с ближним порядком может быть пирохлором, а с дальним — флюоритом [23—26], т.е. наряду с ростом кристаллитов происходят изменения локальной структуры (ближняя координационная сфера атомов) и общей структуры (дальний порядок — средняя структура для нескольких тысяч атомных ячеек [26]).

Существуют разногласия авторов о природе образования пирохлора из наноразмерных гомогенных прекурсоров для титанатов, цирконатов и гафнатов РЗЭ [15, 16, 23, 25, 27]. Некоторые авторы [23] считают, что, например, при механосинтезе  $\mathrm{Gd}_2\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_7$  из оксидов уже в процессе помола образуются упорядоченные нанодомены со структурой пирохлора, растворенные в матрице флюорита. В то же время установлено, что при фазообразовании цирконата и гафната гадолиния  $\mathrm{Gd}_2\mathrm{M}_2\mathrm{O}_7$  ( $\mathrm{M}=\mathrm{Zr},\mathrm{Hf}$ ) из аморфной фазы сначала образуется флюорит, а затем уже из него формируется пирохлор [16, 25, 27].

Процесс перехода пирохлор—флюорит (порядок—беспорядок) изучали в этих же системах с помощью других методов, среди которых следует выделить метод структурного разупорядочения. При последовательном изовалентном замещении титана цирконием в серии  $Gd_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$  ( $t_{\text{синт}}=1600^{\circ}\text{C}$ ) происходит структурная перестройка типа порядок—беспорядок, при этом первый член  $Gd_2Ti_2O_7$  является упорядоченным пирохлором, а последний  $Gd_2Zr_2O_7$  — флюоритом [28]. Таким же образом исследована серия  $Y_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ , крайние члены которой представляют также собой упорядоченный пирохлор и дефектный флюорит соответственно [24].

Для исследования переходов типа порядок— беспорядок в пирохлорах используют также радиационное излучение. Большое количество работ на эту тему связано с тем, что пирохлор является одним из целого ряда материалов, предложенных для иммобилизации ядерных отходов, в частности Pu [29]. Однако следует подчеркнуть, что механизмы структурного разупорядочения при использовании изовалентного замещения (например, в  $Gd_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ) и радиационного разупорядочения пирохлоров отличаются друг от друга. Весьма показательной является работа [28], авторы которой сопоставили с помощью спектроскопических методов (рамановская спектроскопия,

XANES-спектроскопия (тонкая структура ближнего края поглощения рентгеновских лучей)) эффекты композиционного и радиационного разупорядочения в серии  $Gd_2(Ti_{1-\nu}Zr_{\nu})_2O_7$ . Колебательные спектры показывают, что как анионный, так и катионный беспорядок предшествуют фазовому переходу, обусловленному изменением состава, но катионный беспорядок доминирует в случае воздействия радиационного излучения. Прямое заимствование спектроскопических данных, характеризующих переходы порядок-беспорядок при использовании этих методов для изучения процессов кристаллизации пирохлоров из наноразмерных прекурсоров [15, 16, 25], не является корректным, на наш взгляд, поскольку механизм разупорядочения в каждом случае свой [15, 16, 25, 28, 30–33].

Интересно также, что при исследовании процессов упорядочения при кристаллизации в цирконатах и гафнатах РЗЭ из нанопрекурсоров практически все авторы сходятся в том, что переход из аморфной фазы в упорядоченный пирохлор происходит через промежуточную стадию образования дефектного флюорита. Основные противоречия возникают при исследовании кристаллизации пирохлоров – титанатов РЗЭ-методом рамановской спектроскопии. Основной характеристикой разупорядоченного флюорита в этом случае является наличие сильной полосы  $\sim 750 \,\mathrm{cm}^{-1}$  [24, 33], тогда как при образовании пирохлора эта полоса исчезает. Авторы [15, 16, 25] полагают на основе данных не только рамановской, но и XANESспектроскопии, что это мнение ошибочно.

Важно подчеркнуть, что при исследовании кристаллизации пирохлоров из наноразмерных прекурсоров авторы уделяют незначительное внимание присутствию карбонатов и гидроксидов РЗЭ в прекурсоре и их роли в образовании упорядоченного пирохлора. Мы нашли упоминание об этом в [15], где методами РФА и рамановской спектроскопии показано, что два типа синтезированных разными методами прекурсоров  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Tb, Dy) являются по сути смесью аморфных гидроксокарбонатов Ln-Ti. При этом отмечены нарушение стехиометрии в конечном продукте и наличие до 3 мас. % углерода, причем примесь графита подтверждается данными РФА и РСА [15]. Нарушение стехиометрии и присутствие углерода в образцах, синтезированных методом соосаждения, по-видимому, связаны с тем, что в процессе совместного осаждения гидроксидов РЗЭ и гидроксида титана на воздухе  $Ln(OH)_3$  поглощают  $CO_2$  и частично превращаются в рентгеноаморфные основные карбонаты РЗЭ Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2CO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [34], LnOHCO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и гидроксокарбонаты  $Ln_2(CO_3)_2(OH)_{2(3-x)}$ · $nH_2O$  [13, 35–37]. Это происходит в системах  $Ln_2O_3-H_2O-$ СО2 даже при очень малых парциальных давлениях  $CO_2$  [11]. В основных карбонатах легких  $P3\Theta$  (Ln = La-Eu) соотношение  $CO_2/Ln_2O_3 \sim 2$ , для тяжелых это соотношение в два раза меньше [13, 34]. Основным лигандом в гидроксокарбонатах  $LnOHCO_3$ : $nH_2O$  является  $OH^-$ -группа, а груп-

пы  $CO_3^{2-}$  удерживаются в структуре в значительной степени водородными связями [35]. Процесс превращения гидроксидов РЗЭ в основные карбонаты и гидроксокарбонаты протекает медленно [13]. Поэтому их содержание в соосажденных осадках должно быть невелико, хотя этому противоречат результаты [15]. Процесс разложения основных карбонатов и гидроксокарбонатов РЗЭ многоступенчатый и протекает в широком интервале температур. Так, например, разложение гидроксокарбоната лантана LaOHCO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O происходит следующим образом: сначала до La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температуре около 500°C, а затем до La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале 750—830°C, согласно [38]:

$$LaOHCO_3 \cdot nH_2O \rightarrow La_2O_2CO_3 \rightarrow La_2O_3.$$
 (1)

Однако следует подчеркнуть, что выделение  ${\rm CO}_2$  при синтезе пирохлоров продолжается и при более высоких температурах (~1200°С и выше) [39]. Возможно, многоступенчатый процесс разложения карбонатов, гидроксокарбонатов РЗЭ, а также наличие рентгеноаморфного углерода препятствуют кристаллизации пирохлоров в интервале температур ~700—1600°С. В результате параметр пирохлоров меняется постепенно вплоть до 1400—1600°С [39].

Целью настоящей работы являлось выяснение механизма кристаллизации пирохлоров Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Gd, Lu) из соосажденных наноразмерных прекурсоров, полученных с использованием сублимационной сушки в широком интервале температур 550-1600°C. Особое внимание уделено процессам, происходящим в наноразмерных прекурсорах при длительной выдержке (до 540 ч) при 550°C, чтобы подтвердить или опровергнуть версию о кристаллизации пирохлоров - титанатов  $Ln_7Ti_7O_7$  (Ln = Gd, Lu) — непосредственно из аморфной фазы [15] и показать, что кристаллизация пирохлоров семейства 3+/4+ (цирконатов. гафнатов и титанатов РЗЭ) во всех случаях проходит через стадию образования флюорита. Для этого использован метод рамановской спектроскопии наряду с РФА. Значительное внимание уделено исследованию порошков и керамики методами калориметрии и количественной термогравиметрии для выяснения влияния карбонатов и гидроксокарбонатов на процесс кристаллизации титанатов гадолиния и лютеция Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> из наноразмерных прекурсоров.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсоры для образцов номинального состава Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> синтезированы с использованием метода совместного осаждения. Для синтеза соединений использованы следующие исходные реактивы: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%, GdO-I, ТУ 48-4-200-72, Россия), Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.93%, ТУ 48-4-524-80, Россия), TiCl<sub>4</sub> (12-3 ТУ-6-09-2118-77, Россия). Оксиды  $Ln_2O_3$  (Ln = Gd, Lu) растворяли в соляной кислоте и определяли титры растворов гравиметрическим титрованием. В качестве исходного реактива, содержащего титан, использовали TiCl<sub>4</sub>, растворенный в концентрированной соляной кислоте. Титр этого раствора также определяли гравиметрически. Соосаждение проводили из солянокислых растворов РЗЭ и титана, используя в качестве осадителя гидроксид аммония при рН 11. Полученные осадки центрифугировали, промывая несколько раз горячей водой. Осадки были заморожены и высушены с использованием сублимационной сушки. Обезвоженные осадки отжигали при следующих условиях: 550°C, 540 ч; 700°C, 216 ч; 1200°С, 113 ч, а спрессованные таблетки ( $P = 680 \text{ M}\Pi a$ ) — при 1500 и 1600°C, 10 ч. Полученные из прекурсоров при разных температурах порошки и керамика номинального состава  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) исследовали методами РФА, СЭМ, рамановской спектроскопии и дифсканирующей калориметрии ференциальной  $(\mathbf{\Pi}\mathbf{C}\mathbf{K})$  + термогравиметрии  $(\mathbf{T}\mathbf{\Gamma})$  + масс-спектроскопии (МС). Дополнительно были проведены кратковременные отжиги исходных прекурсоров при 350°C, 2 ч; 650°C, 2 ч; 850°C, 5ч; 1000°C, 2 ч.

Образцы анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М (Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $2\theta = 10^{\circ} - 75^{\circ}$ , шаг  $0.1^{\circ}$ ,  $\tau = 3$  с).

Рамановские спектры, так же как и флуоресценция, индуцированная лазером, исследованы с помощью дисперсионного рамановского спектрометра Raman Station-400 (PerkinElmer, США) с оптическим разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Все образцы в виде таблеток или порошков сняты без какой-либо пробоподготовки. Возбуждение осуществлялось рамановским лазером с длиной волны 785 нм и мощностью 30 мВт. Время набора сигнала составляло 30—60 с.

Микроструктуру порошков и керамики исследовали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6390LA). Размер частиц исследован в порошковых прекурсорах как в исходных, так и после длительных изотермических отжигов при 550, 700, 860°C.

Термографические исследования проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449C (NETZSCH, Германия), сопряженного с масс-спектрометром Aeolos-32 при температурах до 1200°C. Скорость нагрева образца составляла

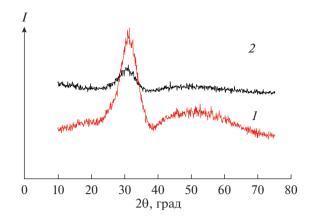
10°С/мин. Измерения проводили в атмосфере кислорода или гелия. Используемый гелий содержал небольшую (0.1 мм рт. ст.) примесь кислорода.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазообразования и кристаллизации  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln=Gd, Lu) из рентгеноаморфного прекурсора с использованием изотермической выдержки в интервале температур  $550-1600^{\circ}\mathrm{C}$  методом  $P\Phi A$ . Прекурсор, полученный в результате соосаждения с последующей сублимационной сушкой осадков, подвергали длительному отжигу при  $550^{\circ}\mathrm{C}$ ,  $540~\mathrm{u}$ . Температура выбрана в связи с результатами работы [40], в которой при использовании метода криоосаждения синтез хорошо закристаллизованного  $Ho_2Ti_2O_7$  удалось провести после  $Ho_2Ti_2O_7$  удалось провести после  $Ho_2Ti_2O_7$  удалось провести

На рис. 1 представлены дифрактограммы прекурсоров для синтеза  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) после изотермической выдержки при 550°C, 540 ч. Отметим появление в обоих случаях очень широкой линии при ~30°, совпадающей по положению с основной линией 111, характерной для структуры флюорита, или линиией 222 структуры пирохлора в случае его кристаллизации. Как будет показано ниже, эти линии можно приписать разупорядоченным флюоритам, а не аморфной фазе. При сравнении дифрактограмм видно, что полуширина основной линии для обеих систем примерно одинакова, а интенсивность линий для  $Lu_2Ti_2O_7$  в 4 раза выше, чем для  $Gd_2Ti_2O_7$ . Из ширин основной линии по соотношению Шеррера формально можно оценить размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) образовавшихся фаз L. Оказалось, что в обоих случаях  $L \sim 15$  Å. Возможной причиной более низкой интенсивности дифракционных линий Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> является существенно более высокое поглощение рентгеновских лучей в диапазоне излучения медного анода атомом гадолиния по сравнению с лютецием. Как следует из [41], массовые коэффициенты ослабления рентгеновских лучей на длине волны  $CuK_{\alpha}$ для Gd составляют 470 см $^2$ /г, а для Lu - 151 см $^2$ /г. В результате более существенного поглощения падающего излучения в гадолинии интенсивность пиков на дифрактограммах в системах с этим элементом становится заметно ниже. Итак, можно предположить, что при длительной выдержке при 550°C начинает происходить формирование продукта реакции в обеих системах, однако невозможно указать, в каком из прекурсоров (гадолиниевом или лютециевом) кристаллизация начинается раньше.

Рост размера кристаллитов может приводить как к образованию флюорита из аморфного прекурсора, так и к последующему изменению симметрии растущей фазы [42]. Например, низко-

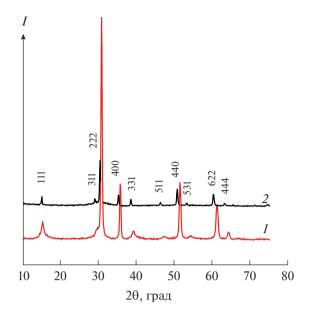


**Рис. 1.** Дифрактограммы прекурсоров  $Lu_2Ti_2O_7$  (*I*) и  $Gd_2Ti_2O_7$  (*2*) после изотермической выдержки при  $550^{\circ}C$ , 540 ч.

температурный флюорит может перестроиться в более сложную структуру (ромбическую, ромбоэдрическую [42]) или в пирохлор по мере увеличения размера кристаллитов [43]. Увеличения размера кристаллитов можно достичь либо увеличением времени изотермической выдержки, либо повышением температуры синтеза [15, 43].

На рис. 2 показаны дифрактограммы прекурсоров обеих систем после изотермической выдержки при 700°C, 216 ч. Видно, что на дифрактограммах появились "сверхструктурные" линии 111, 311. 331, 511, 531, и образовавшиеся соединения можно отнести к  $Lu_2Ti_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  со структурой пирохлора. Согласно данным [15], температура кристаллизации пирохлора Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> составляет 850°С, а пирохлора  $Lu_2Ti_2O_7 - 800$ °С, по данным ДТА [43]. В настоящей работе впервые показано, что продолжительная выдержка (216 ч) при температуре 700°C приводит к формированию структуры пирохлора у  $Gd_2Ti_2O_7$ , в отличие от данных [15], где при той же температуре после 2-часовой выдержки на дифрактограмме присутствовал только один широкий основной пик при  $2\theta \sim 30^{\circ}$ . Отсутствие кристаллизации в [15] обусловлено, по-видимому, меньшей на два порядка величины продолжительностью выдержки при этой температуре: 2 ч в [15] и 216 ч в нашей работе.

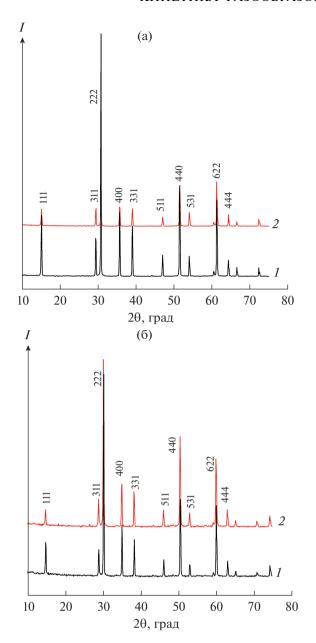
Можно предположить, что флюорит будет легче кристаллизоваться у титанатов с меньшей разницей в ионных радиусах, что и было показано для  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln=Tm, Yb, Lu) [43], а вот формирование из него пирохлора будет проходить быстрее для титанатов средних  $P39 Ln_2Ti_2O_7$  (Ln=Gd, Dy, Ho), у которых разница в ионных радиусах между Ln и Ti больше, поэтому катионам при перестройке легче занимать две разные катионные позиции в структуре пирохлора. Последнее предположение подтверждается оценкой размеров кристаллитов, которую можно сделать из анализа



**Рис. 2.** Дифрактограммы прекурсоров  ${\rm Lu_2Ti_2O_7}$  (*I*) и  ${\rm Gd_2Ti_2O_7}$  (*2*) после изотермической выдержки при  $700^{\circ}{\rm C}$ , 216 ч.

ширины сверхструктурных дифракционных линий (рис. 2). Видно, что сверхструктурные линии пирохлора у  $\mathrm{Gd_2Ti_2O_7}$  (рис. 2, кривая 2) более узкие и хорошо разрешенные, чем у пирохлора  $\mathrm{Lu_2Ti_2O_7}$  (рис. 2, кривая I). Согласно оценкам по формуле Шеррера, для  $\mathrm{Lu_2Ti_2O_7}$   $L \sim 250$  Å. Для  $\mathrm{Gd_2Ti_2O_7}$  провести оценку невозможно из-за того, что линии узкие, т.е. L > 1000-1500 Å. Таким образом, размеры кристаллитов пирохлора у  $\mathrm{Gd_2Ti_2O_7}$  существенно больше, чем у  $\mathrm{Lu_2Ti_2O_7}$ .

На рис. За и 36 (кривые 1) представлены дифрактограммы прекурсоров Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> после изотермической выдержки при 1200°C, 113 ч. Эта температура выше, чем температуры кристаллизации титанатов  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) со структурой пирохлора ~800-850°C по данным [15, 43]. Очевидно, что в результате такого отжига образовались упорядоченные пирохлоры с выраженными сверхструктурными линиями. Кривые 2 (рис. 3а и 3б) соответствуют дифрактограммам керамики, синтезированной отжигом при 1500°C, 10 ч. Видно, что для  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) отжиг при 1500°C не приводит к изменению (в пределах точности измерений) относительной интенсивности сверхструктурных линий. Однако, согласно значению фактора толерантности, Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (t = 1.4) более разупорядочен, чем Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (t = 1.46), поэтому высокотемпературный отжиг (1500°C) может приводить к началу разупорядочения структуры пирохлора у Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Анализ соотношения интенсивностей сверхструктурной линии 111 и максимальной 222 - I(111)/I(222) - для Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,синтезированного при 1200 и 1500°C, показал сни-



**Рис. 3.** Дифрактограммы прекурсора  $Ln_2Ti_2O_7$  (порошок), отожженного при  $1200^{\circ}C$ , 113 ч ( $\emph{I}$ ) и керамики, синтезированной при  $1500^{\circ}C$ , 10 ч ( $\emph{2}$ ); Ln = Lu (a), Cd (б).

жение интенсивности единственной сверхструктурной линии 111 с ростом температуры синтеза от 17.3 до 11%. Согласно [26], наибольший вклад в интенсивность этого отражения вносит разупорядочение катионов структуры пирохлора.

В табл. 1 приведены результаты систематических измерений параметров пирохлоров  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Lu, Gd) при отжиге от 700 до 1500°С. Видно, что для  $Lu_2Ti_2O_7$  параметр сохраняется примерно постоянным. Совпадение положения всех линий в этой системе иллюстрирует также рис. За. Для

 $Gd_2Ti_2O_7$  параметр изменяется сложным образом (табл. 1), что проявляется в сдвиге линий на рис. 36.

На основании только дифракционных данных невозможно однозначно определить, является ли продукт, полученный после длительной изотермической выдержки, аморфной фазой или наноразмерным флюоритом. Поэтому были использованы электронно-микроскопические и спектроскопические методы, в частности рамановская спектроскопия и люминесценция.

Микроструктура прекурсоров  $Lu_2Ti_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  до и после термообработки в интервале  $700-860^{\circ}$  С, исследованная методом СЭМ. Согласно данным РФА, пирохлоры  $Gd_2Ti_2O_7$  и  $Lu_2Ti_2O_7$  в настоящей работе образовались после изотермической выдержки при  $700^{\circ}$  С, 216 ч. Поэтому представляется важным определить размер частиц порошков исходной шихты и после отжига при 700 и  $860^{\circ}$  С. Температура  $860^{\circ}$  С выбрана в связи с тем, что температура кристаллизации титанатов  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) со структурой пирохлора составляет  $\sim 800-850^{\circ}$  С [15,43].

На рис. 4а, 4б представлена микроструктура исходного прекурсора для синтеза Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Размеры частиц исходной шихты находятся в пределах 20-90 нм, а средний размер составил ~40 нм. После отжига при 700°C, 216 ч средний размер частиц увеличился до 60 нм (рис. 4в). После отжига при 860°C средний размер частиц в порошке увеличился в 3 раза и составил 116 нм (рис. 4г). Для гадолиниевого прекурсора наблюдали похожую картину (рис. 5). Средний размер частиц в исходной шихте чуть выше, чем в лютециевой, и составляет 50-77 нм в среднем; после длительного отжига (700°C, 216 ч) средний размер частиц составил 83 нм, т.е. практически не изменился, а после отжига при 860°C вырос до 122 нм. Расхождения в размерах кристаллитов, полученных из данных Р $\Phi$ А (определение ОКР (L) по Шереру дает 15 Å) и СЭМ, для прекурсоров при низких температурах 25-500°C может свидетельствовать о том, что методом СЭМ мы наблюдаем агрегаты наночастиц. Результаты измерений для порошков титаната лютеция после термообработки при 850-860°C vже более близкие (L > 25 нм, а согласно CЭМ - 116 нм).

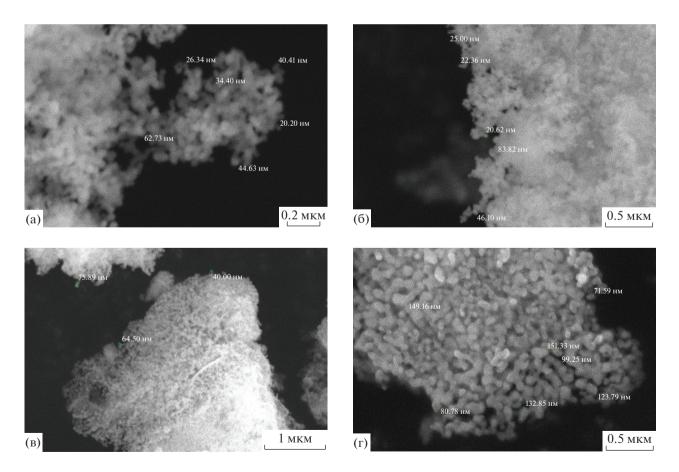
Исследование кинетики кристаллизации прекурсоров  $Lu_2Ti_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  спектроскопическим методом. Рамановские спектры. Исследование микроструктуры порошков прекурсоров  $Ln_2Ti_2O_7$  методом СЭМ показало, что вплоть до  $860^{\circ}C$  они являются наноразмерными с большим вкладом дефектных границ зерен. Для того чтобы оценить, идет ли процесс кристаллизации флюорита  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) из рентгеноаморфной смеси при температурах до  $700^{\circ}C$  (температура кристаллизации пирохлора по данным РФА (рис. 2)), использовали метод рамановской спектроскопии. Для

T T T T T T T T T T T T T T T T T T T						
Условия синтеза	700°C, 216 ч (порошок)	1200°С, 54 ч (таблетка)	1200°С, 113 ч (порошок)	1500°C, 10 ч (таблетка)		
Параметр ячейки Lu <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Å	_	10.021(3)	10.020(2)	10.022(3)		
Параметр ячейки $Gd_2Ti_2O_7$ , Å	10.179(2)	10.191(2)	10.182(2)	10.193(2)		

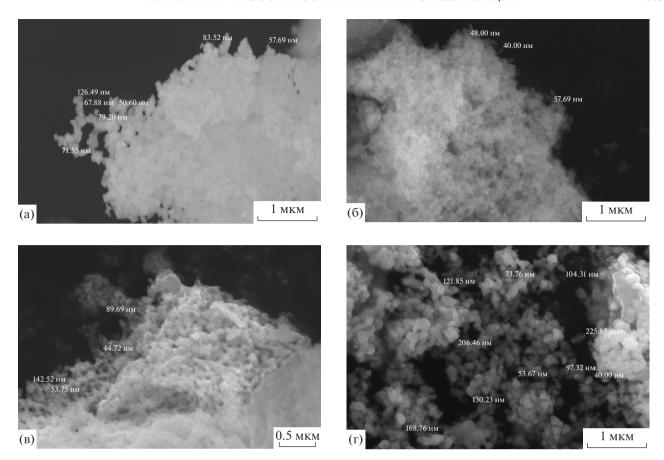
**Таблица 1.** Параметр ячейки пирохлоров  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Lu, Gd) (метод наименьших квадратов) в зависимости от термической предыстории

исследования низкотемпературной кристаллизации титанатов мы выбрали температуру  $550^{\circ}$ С. На рис. ба и бб представлены рамановские спектры порошковых прекурсоров для синтеза  $Lu_2Ti_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  соответственно с различной изотермической выдержкой при  $550^{\circ}$ С. Наблюдаются 2 широкие полосы при 750 и 350 см $^{-1}$  и одна узкая полоса при 150 см $^{-1}$ . Для лютециевого прекурсора полосы становятся более интенсивными при увеличении времени отжига до 360 ч и при увеличении времени до 540 ч более не изменяются (рис. ба). Для гадолиниевого прекурсора после 360 ч отжига интенсивность полос возрастает, а

при дальнейшем отжиге слегка уменьшается (рис. 6б). Аналогичный вид рамановских спектров наблюдали авторы [33], исследуя фазообразование  ${\rm Er_2Ti_2O_7}$  из наноразмерного прекурсора, полученного с использованием золь—гель-метода. Установлено, что наноразмерный флюорит  ${\rm Er_2Ti_2O_7}$  образуется после отжига при  $700^{\circ}{\rm C}$  и основной его характеристикой является появление сильной полосы при  $750~{\rm cm^{-1}}$ , относящейся к атомам  ${\rm Ti}~{\rm c}~{\rm ko}$  ординационным числом  ${\rm 7}~[23, 24, 33]$ . При дальнейшем нагревании флюорита  ${\rm Er_2Ti_2O_7}$  до  ${\rm 800^{\circ}C}$  сильная полоса при  ${\rm 750~cm^{-1}}$  исчезла. Для  ${\rm Er_2Ti_2O_7}$ , отожженного выше  ${\rm 700^{\circ}C}$ , характерно появление



**Рис. 4.** Микроструктура исходного прекурсора  $Lu_2Ti_2O_7$  при разных увеличениях (а, б) и после отжига при 700°C, 216 ч (в), при 860°C (г).



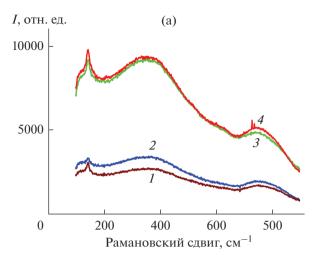
**Рис. 5.** Микроструктура исходного прекурсора  $Gd_2Ti_2O_7$  для разных участков образца (а, б) и после отжига при 700°C, 216 ч (в), при 860°C (г).

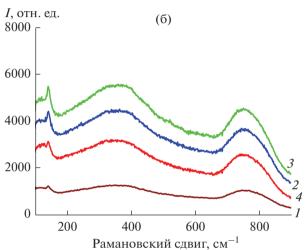
в спектре новых полос при 710, 524, 450 и 310 см $^{-1}$ , которые являются характеристикой структурного упорядочения и формирования пирохлороподобной структуры (табл. 2). О полном фазовом превращении свидетельствуют появление полосы при 450 см $^{-1}$  и высокая интенсивность полос при 310 и 524 см $^{-1}$ , отмеченных после отжига при 1200°С [28]. Исчезновение широкой и сильной линии 750 см $^{-1}$  флюорита наряду с появлением основных линий пирохлора (150, 306-312, 519-526, 725 см $^{-1}$ ) в рамановском спектре  $Gd_2Ti_2O_7$  после отжига при 800°С следует из данных [15, 16], где прекурсор был синтезирован комбинированным методом: золь-гель + соосаждение (табл. 2).

На рис. 7а и 76 представлены рамановские спектры прекурсоров для синтеза  $Lu_2Ti_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  соответственно, которые отжигали в течение короткого времени (2–5 ч) при различных температурах в сравнении со спектром наноразмерного эталонного прекурсора после выдержки при 550°С, 360 ч (кривые 2). Для того чтобы сравнить рамановские полосы различных по степени кристаллизации образцов, мы использовали шкалу относительных интенсивностей. Сравнительные данные для титанатов РЗЭ со структурой пирохлора, полученные другими авторами и в настоящей работе, представлены в табл. 2. На рис. 7а, 76, кривые I показан результат отжига исходной шихты после термообработки при 350°С, 2 ч.

Таблица 2. Основные рамановские полосы, относящиеся к структурному типу пирохлора в титанатах РЗЭ

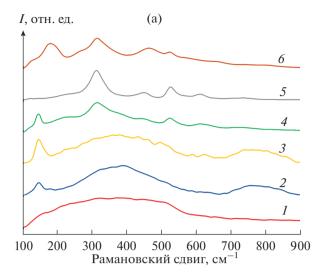
Состав	Основные полосы $Ln_2Ti_2O_7$ , см <sup>-1</sup>	Источник
Er <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	310, 450, 524, 710	[26]
$Gd_2Ti_2O_7$	145, 308, 450, 520, 725	[13, 14]
$Gd_2Ti_2O_7$	150, 210, 310, 450, 525	Настоящая работа
$Lu_2Ti_2O_7$	150, 310, 450, 520, 620	Настоящая работа

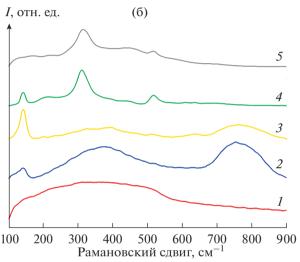




**Рис. 6.** Рамановские спектры наноразмерных прекурсоров  $Ln_2Ti_2O_7$  после отжига при 550°C в течение: 120 ( *I*), 240 ( *2*), 360 ( *3*), 540 ч ( *4*); Ln = Lu ( a), Cd ( б).

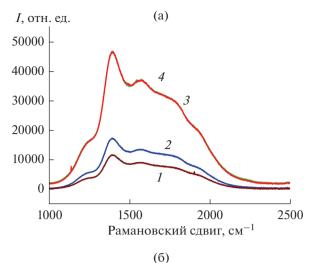
Образец является аморфным, если не учитывать широкую линию с максимумом ~350 см⁻¹. Эталонный образец (кривые 2) отличается от аморфного появлением выраженного максимума при 760-770  $cm^{-1}$ , более четким максимумом при 370—  $380 \, \text{cm}^{-1}$  и появлением новой узкой полосы при  $150 \text{ cm}^{-1}$ . Все три линии сохраняются и после отжига при 650°C, 2 ч (рис. 7а, 7б, кривые 3). Отметим, что первые две полосы ослабевают, а полоса при  $150 \, \mathrm{cm}^{-1} \, \mathrm{усиливается}$ . Полосы при  $380 \, \mathrm{u} \, 760 \, \mathrm{cm}^{-1} \, \mathrm{яв}$ ляются характерной особенностью структуры флюорита. Таким образом, изотермическая выдержка при 550°C, 360 ч (эталонный образец) обеспечила кристаллизацию флюорита в большей степени, чем кратковременный отжиг при 650°C, 2 ч (рис. 7а, 76, кривые 2 и 3). После отжига при 850°C, 5 ч и 1000°С, 2 ч (рис. 7а, кривые 4 и 5; рис. 7б, кривая 4) наблюдаются основные полосы, присущие пирохлору: при 524, 450 и 310 см $^{-1}$  (табл. 2). Полосы,

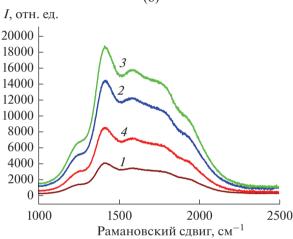




**Рис.** 7. Рамановские спектры  $Lu_2Ti_2O_7$  после отжига при 350°C, 2 ч (*I*); 550°C, 360 ч (эталонный образец) (*2*); 650°C, 2 ч (*3*); 850°C, 5 ч (*4*); 1000°C, 2 ч (*5*); 1600°C, 10 ч (*6*) (a) и  $Gd_2Ti_2O_7$  после отжига при: 350°C, 2 ч (*I*); 550°C, 360 ч (эталонный образец) (*2*); 650°C, 2 ч (*3*); 850°C, 5 ч (*4*); 1500°C, 10 ч (*5*) (б).

типичные для флюорита, после отжига при  $850^{\circ}$ С, 5 ч полностью исчезают. После отжига при  $1600^{\circ}$ С следует отметить искажение структуры пирохлора  $Lu_2Ti_2O_7$  в ближнем порядке, в отличие от  $Gd_2Ti_2O_7$  (рис 7a, кривая 6 и 76, кривая 5). Это проявляется в уширении основных линий пирохлора и возникновении новой полосы  $\sim 180~\text{сm}^{-1}$  у  $Lu_2Ti_2O_7$ . Процесс структурного разупорядочения пирохлора имеет место и у  $Gd_2Ti_2O_7$ , но выражен он в меньшей степени, чем у  $Lu_2Ti_2O_7$ . Таким образом, полностью упорядочена структура пирохлора  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) в ближнем порядке при  $t \sim 1000^{\circ}$ С, что согласуется с данными [15, 16]. Следует отметить появление значительной кислород-





**Рис. 8.** Спектры люминесценции наноразмерных прекурсоров  $Ln_2Ti_2O_7$  после отжига при 550°C в течение 120 ( *I*), 240 ( *2*), 360 ( *3*) и 540 ч ( *4*); Ln = Lu (a), Cd (6).

ионной проводимости у дефектного пирохлора  $\text{Lu}_{2}\text{Ti}_{2}\text{O}_{7}$ , синтезированного при  $t \ge 1600^{\circ}\text{C}$  [43].

Мы представили рамановские спектры в относительных единицах интенсивности для удобства сравнения положения полос, но следует заметить, что максимальную абсолютную интенсивность спектра в обоих случаях демонстрируют образцы керамики, полученные при высокой температуре (1500 и 1600°C).

Исследование кинетики кристаллизации прекурсоров Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> спектроскопическим методом. Спектры люминесценции. Особое внимание следует обратить на спектры люминесценции наноразмерного прекурсора для синтеза титанатов лютеция и гадолиния после термообработки при 550°C в течение 120, 240, 360 и 540 ч (рис. 8). Отметим, что Lu<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup> не являются оптически активными катионами в титанатах и цирконатах РЗЭ со структурой пирохлора, в отличие, например, от неодима, самария, европия [18, 44—46]. Поэтому люминесцентные свойства изучают обычно

на допированных Nd, Sm, Eu пирохлорах, например в [44, 45]. Для наноразмерных прекурсоров после отжига при 550°C с различной длительностью наблюдается широкополосная люминесценция в интервале 1000-2250 см $^{-1}$ . Она достигает максимума после 360 ч выдержки лютециевого прекурсора (рис. 8а. кривая 3) и при увеличении времени изотермической выдержки до 540 ч остается без изменений (рис. 8а, кривая 4). Для гадолиниевого прекурсора она также достигает максимума после 360 ч выдержки (рис. 8б, кривая 3), а после увеличения времени отжига до 540 ч несколько снижается (рис. 8б, кривая 4). Похожая ситуация наблюдалась при синтезе титаната эрбия Ег<sub>2</sub>Ті<sub>2</sub>О<sub>7</sub> из наноразмерного прекурсора, который в форме флюорита может быть использован в качестве нового красителя розового цвета, но при повышении температуры до 800°C после перестройки флюорита в пирохлор окраска полностью исчезала [33].

Известно, что в люминофорах, легированных РЗЭ, интенсивная люминесценция может быть достигнута только в неупорядоченной структуре за счет релаксации *f*—*f*-перехода в редкоземельных ионах, который строго запрещен по Лапорту в симметричных и упорядоченных фазах [47]. В связи с этим любопытно было проследить за динамикой изменения спектра люминесценции прекурсоров при других температурах в процессе эволюции структуры: аморфная фаза—флюорит—разупорядоченный пирохлор—упорядоченный пирохлор.

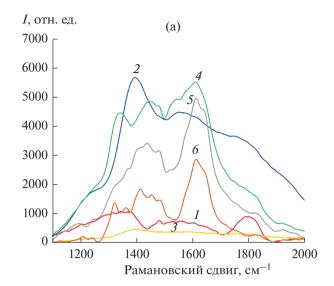
На рис. 9 представлены соотношения реальной интенсивности люминесценции тех же образцов. Интенсивность люминесценции возрастает при переходе от аморфного образца (рис. 9а, 9б, кривые 1) к эталонному образцу со структурой флюорита с длительной выдержкой при 550°C (360 ч) (рис. 9а, 9б, кривые 2). Образцы, полученные кратковременным отжигом при температуре 650°С, демонстрируют близкий по форме спектр люминесценции, но очевидно, что фаза флюорита после такой термообработки еще не сформировалась и люминесценция существенно слабее, чем у эталонного образца (рис. 9а, 9б, кривые 3 и 2). Интенсивность люминесценции не изменяется при образовании разупорядоченного пирохлора после отжига при 850°C, 5 ч (рис. 9a, 9б, кривые 4), однако для обоих прекурсоров она становится более структурированной. Полагаем, что в данном случае люминесценция связана с ростом локальных доменов со структурой пирохлора. Структура пирохлора не полностью упорядочена после отжига при этой температуре и полиэдры структуры пирохлора остаются искаженными, поэтому люминесценция не погасает. После отжига при 1000°C и выше, когда, согласно рамановским данным, образуется упорядоченный пирохлор, люминесценция погасает. Это справедливо для прекурсора  $Lu_2Ti_2O_7$ , однако для  $Gd_2Ti_2O_7$  после отжига при  $1500^{\circ}$ С, 10 ч можно наблюдать 4-кратный рост и появление структурированной узкополосной люминесценции (рис. 9а, кривая 6; 9б, кривая 5). Таким образом, при низких температурах наблюдается возникновение люминесценции, связанной с формированием наноразмерного флюорита из аморфной фазы. Для объяснения природы сильной люминесценции при высоких температурах, в частности в керамике  $Gd_2Ti_2O_7$  после отжига 10 ч при  $1500^{\circ}$ С, необходимы дополнительные исследования.

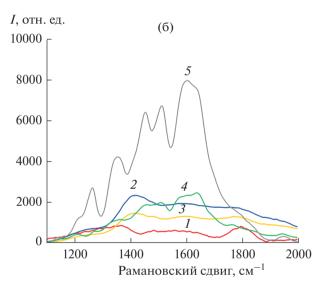
Калориметрия и термогравиметрия порошковых прекурсоров  $Lu_2Ti_2O_7$  в атмосфере гелия и кислорода с масс-спектральным контролем выделяющихся газов. Результаты термического анализа  $Lu_2Ti_2O_7$  приведены в табл. 3. В ней собраны результаты экспериментов с исходной шихтой (образцы 1-3) и прекурсором  $Lu_2Ti_2O_7$  после отжига при  $550^{\circ}C$ , 540 ч (образцы 4-8).

На рис. 10а приведены результаты ДСК, ТГ и ионные токи  $CO_2$  и  $O_2$  (m/z = 44 и 32 соответственно) при нагреве в Не исходной шихты Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (образец 1. табл. 3). При низких температурах (до 650°С) происходит уменьшение массы образца (рис. 10a, кривая I') с выделением CO<sub>2</sub> (рис. 10a, кривая I'') и воды (первичные данные по  $H_2O$ опушены), олнако интенсивность ионного тока воды (m/z = 18) примерно в 5—10 раз выше интенсивности ионного тока  $CO_2$  (m/z = 44). Максимум выделения этих газов при 150°C сопровождается эндотермическим тепловым эффектом (рис. 10а, кривая 1). К 650°С уменьшение массы составляет 20.2% (см. табл. 3). При ~720°C наблюдается резкое уменьшение массы образца на 2.5%, сопровождающееся пиком выделения СО2 и экзоэффектом. Одновременно происходит уменьшение парциального давления примесного кислорода (рис. 10a, кривая I"), т.е. поглощение кислорода. При более высоких температурах наблюдаются еще два участка поглощения кислорода (при 950 и  $1100^{\circ}$ С) и одновременного выделения СО<sub>2</sub>.

При повторном прогреве того же образца (опыт 2 в табл. 3 и кривые 2, 2', 2" на рис. 10а) не наблюдаются экзоэффект и поглощение кислорода; зафиксированы очень небольшое падение массы на 0.13% (табл. 3) и незначительное выделение  $\mathrm{CO}_2$  при t > 1000°C.

На рис. 11 дифрактограмма I соответствует опыту 2 в табл. 3. На ней зафиксированы линии пирохлора  $Lu_2Ti_2O_7$  со следами исходного компонента  $Lu_2O_3$ . Таким образом, при прогреве до 1200°С исходного прекурсора происходит синтез конечного продукта — пирохлора  $Lu_2Ti_2O_7$ . В условиях высокой скорости прогрева в ДСК ячейке синтез еще немного не завершен и в смеси сохранились следы исходного компонента. Можно предположить, что до 650°С происходит разложение кар-





**Рис. 9.** Люминесценция  $Lu_2Ti_2O_7$  после отжига при 350°C, 2 ч (I); 550°C, 360 ч (эталонный образец) (I); 650°C, 2 ч (I); 850°C, 5 ч (I); 1000°C, 2 ч (I); 1600°C, 10 ч (I) и I0 и I1 и I2 после отжига при 350°C, 2 ч (I3); 550°C, 360 ч (эталонный образец) (I2); 650°C, 2 ч (I3); 850°C, 5 ч (I3); 1500°C, 10 ч (I3).

бонатов и гидрокарбонатов с выделением воды и  $CO_2$ , а в диапазоне  $650-1200^{\circ}C$  — синтез конечного продукта, сопровождающийся выделением  $CO_2$ . Более детальный анализ данных приведен ниже.

ДСК-ТГ-МС-данные при прогреве исходного прекурсора в среде кислорода (образец 3, табл. 3) аналогичны (первичные данные опущены), однако в присутствии избыточного давления кислорода процесс протекает несколько быстрее и, как видно из табл. 3, уменьшение массы практически завершается при 850°С.

Результаты термического анализа в атмосфере кислорода прекурсора  ${\rm Lu_2Ti_2O_7}$  после длительной (540 ч) изотермической выдержки при 550°C при-

Срела:  $\Delta m$ . % Опыт Образец Фазовый состав  $t_{\text{max}}$ , °C 450°C 650°C 850°C 1200°C Исходная шихта He: 1200 -20.22 -22.77-25.1 $Lu_2Ti_2O_7(P) +$ 1 2 Повторный прогрев образца 1 He; 1200 + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(следы) -0.133 O<sub>2</sub>; 1200 Исходная шихта -20.05-24.49-24.294 550°С, 540 ч O<sub>2</sub>: 1200 -1.03-2.07-1.18-2.325 Повторный прогрев образца 4 O<sub>2</sub>; 1200 -0.25 $Lu_2Ti_2O_7(P)$ 550°C, 540 ч O<sub>2</sub>; 850 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>\* 6 -3.18-3.28-4.22550°С, 540 ч -4.127 O<sub>2</sub>; 650 Флюорит -4.378 550°С, 540 ч He; 1200 -2.22 $Lu_2Ti_2O_7(P)$ -1.18-1.93

**Таблица 3.** Результаты термического анализа и фазовый состав образцов Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Примечание. P — пирохлор.

ведены на рис. 10б. Кривые 1, 1', 1" и 1" соответствуют образцу 4 (табл. 3). Так как этот образец уже длительно прогревали при 550°C, то низкотемпературное уменьшение массы (кривая 1') с выделением  $CO_2$  (кривая I'') и  $H_2O$  (первичные данные не приведены) в этом случае примерно в 20 раз меньше, чем для исходной смеси, и к 650°C составляет всего 1.18%. В температурном диапазоне 700—850°С наблюдается дополнительное уменьшение массы образца на 0.9%, сопровождаемое двухступенчатым выделением СО2. Второй пик выделения газа совпадает с экзотермическим эффектом. В температурном диапазоне 850—1200°C масса образца уменьшается еще на 0.2%. После повторного нагрева в кислороде (образец 5 в табл. 3 и кривые 2, 2', 2" на рис. 10б) экзоэффекта при 800°С не наблюдали, а падение массы составило всего 0.25%.

В прекурсоре Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> после длительной изотермической выдержки при 550°C (рис. 1, кривая 1) присутствует широкая линия при ~30°, формально соответствующая линии 111 флюорита Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Данные рамановской спектроскопии и люминесценции подтверждают формирование фазы флюорита в этих условиях. Дифрактограммы (рис. 11, кривые 2-4) соответствуют прогретым до разных температур в ячейке ДСК образцам прекурсора Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, полученного предварительной изотермической выдержкой 540 ч при 550°C. Нагрев образца до 650°C в атмосфере кислорода не изменяет спектр (рис. 11, кривая 2). После достижения  $850^{\circ}$ С (рис. 11, кривая 3) в образце формируется фаза пирохлора с очень широкими и не полностью сформированными сверхструктурными линиями. Для упорядочения фазы пирохлора образец необходимо нагреть в ДСК-ячейке до 1200°С (рис. 11, кривая 4).

Сопоставляя эти данные с результатами ДСК, ТГ и МС (рис. 10), можно заключить, что в условиях быстрого прогрева со скоростью 10°С/мин в

ДСК-ячейке синтез разупорядоченной фазы пирохлора происходит при температурах  $700-800^{\circ}$ С. Можно полагать, что кристаллизация пирохлора инициируется разложением карбоната с выделением  $CO_2$ . Дальнейшее упорядочение пирохлора и повышение интенсивностей сверхструктурных линий в условиях быстрого нагрева происходит при температурах  $850-1200^{\circ}$ С и сопровождается небольшим уменьшением массы, связанным, возможно, с выделением следов  $CO_2$ .

Основные положения для количественного анализа ТГ-данных. Проанализируем термического анализа данные (рис. 10) в рамках предположений, что происходит 100%-ное образование гидроксокарбоната лютеция,  $TiO_2$  находится в виде гидроксида и протекающие процессы можно описать следующими реакциями [38]:

2LuOHCO<sub>3</sub>·
$$n$$
H<sub>2</sub>O + 2Ti (OH)<sub>4</sub> →  
→ Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + ( $n$  + 1) H<sub>2</sub>O +  
+ 2TiO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O ( $t$  < 650°C),

$$Lu_2O_2CO_3 + 2TiO_2 \rightarrow Lu_2O_3 + + CO_2 \uparrow + 2TiO_2 \rightarrow Lu_2Ti_2O_7 (t > 650^{\circ}C).$$
 (26)

Из реакции (26) следует, что уменьшение массы при выделении  $CO_2$  может отражать глубину протекания реакции образования конечного продукта  $Lu_2Ti_2O_7$ .

Анализ данных для исходного прекурсора  $Lu_2Ti_2O_7$  (образцы 1-3 в табл. 3)

Анализ данных рис. 10а и табл. 3 (образец 1) будет проведен в рамках предположения, что при температурах ниже  $650^{\circ}$ С протекает реакция (2а) с выделением воды и  $CO_2$ , а в диапазоне  $650-1200^{\circ}$ С происходит реакция (2б) с выделением только  $CO_2$ . Перепишем уравнение (2а), вводя под уравнением молекулярные массы

<sup>\*</sup> Уширенные линии, плохо сформированные сверхструктурные линии.

$$2LuOHCO3 · nH2O + 2Ti(OH)4 \rightarrow Lu2O2CO3 + H2O + CO2 + nH2O + TiO2 + 4H2O .$$

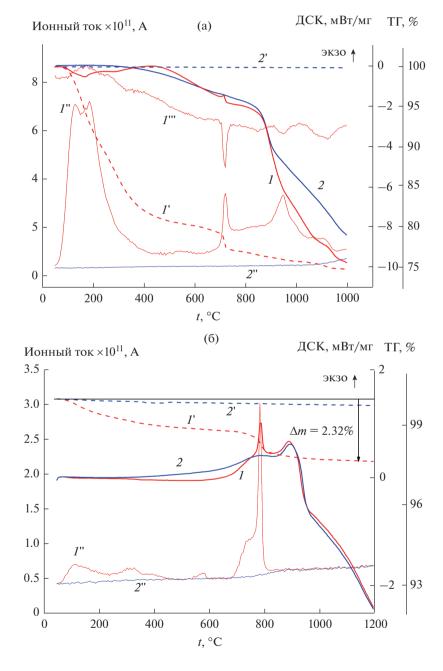
$$504 + n18 + 232 18 + 44 + n18 +72 (3)$$

Из табл. 3 следует, что к  $650^{\circ}$ С уменьшение массы, обусловленное выделением воды и  $CO_2$ , составляет 20.22%. Тогда получаем уравнение, из которого можно найти n,

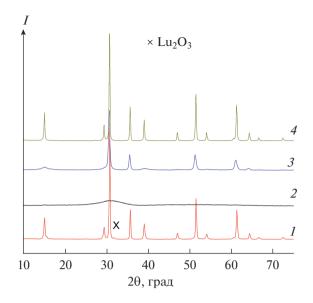
$$(18 + 44 + 72 + n18)/(736 + n18) = 0.20.$$
 (4)

откуда следует, что  $n \sim 1$ .

Следовательно, исходная смесь ( $2\text{LuOHCO}_3$ ·  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) имеет молекулярную массу 736 + + 18 = 754. Учитывая это, при протекании реакции синтеза (26) потеря массы за счет выделения  $\text{CO}_2$  должна быть 44/754 = 5.8%. Из рис. 10а вид-



**Рис. 10.** Результаты ДСК (1, 2), ТГ (пунктир, I', 2) и ионные токи  $CO_2$  (I'', 2'),  $O_2$  (I''') при первом (I) и повторном (2) прогреве в Не исходной шихты  $Lu_2Ti_2O_7$  (опыты 1 и 2, табл. 3) (а); ДСК (I, 2), ТГ (пунктир, I', 2') и ионный ток  $CO_2$  (I'', 2'') при первом (I) и повторном (I) и повторном (I) и повторном (I) и повторном (I) и при 550°С (I).



**Рис. 11.** Дифрактограммы образцов 1 (*I*), 7 (*2*), 6 (*3*), 4 (*4*) из табл. 3.

но, что реакция протекает в широком температурном диапазоне и есть максимумы выделения СО<sub>2</sub> и поглощения кислорода при температурах 700, 950 и 1100°C. После прогрева в ДСК-ячейке до 1200°C основной фазой является пирохлор  $Lu_2Ti_2O_7$  со следами  $Lu_2O_3$  (рис. 11, кривая 1 и табл. 3), т.е. синтез в основном прошел. Обшая потеря массы в процессе реакции составляет  $\Delta m(1200^{\circ}\text{C}) - \Delta m(650^{\circ}\text{C}) = 25.1 - 20.2 = 4.9\%$ . C yyeтом падения массы при повторном прогреве – 5%. В пределах точности оценок экспериментальные и расчетные значения потерь масс достаточно близки. Несколько меньшее экспериментальное уменьшение массы по сравнению с расчетным, может быть связано с тем, что при двух прогревах в ДСК-ячейке реакция еще не совсем завершилась и (или) часть оксида лютеция не была в карбонатной форме.

Таким образом, прогрев исходной смеси с высокой скоростью в ДСК-ячейке сопровождается двумя процессами: при температурах до  $650^{\circ}$ С — разложением гидроксидов и гидроксокарбонатов по уравнению (2a) с выделением воды и части  $CO_2$ , а в температурном диапазоне  $650-1200^{\circ}$ С — разложением оксикарбоната лютеция с выделением  $CO_2$ , образованием  $Lu_2O_3$  и одновременным последующим синтезом конечного продукта  $Lu_2Ti_2O_7$  по реакции (26). Синтез в ДСК-ячейке к  $1200^{\circ}$ С полностью не завершается, и в конечном образце наблюдаются следы исходного оксида.

Можно обратить внимание на то, что при прогреве в кислороде исходной шихты (табл. 3, образец 3) синтез начинается раньше и почти завершается уже при 800°C, т.е. при заметно более низ-

кой температуре, чем в гелии. Это следует из данных по уменьшению массы.

Анализ данных для прекурсора  $Lu_2Ti_2O_7$  после изотермической выдержки при  $550\,^{\circ}\mathrm{C}$  в течение  $540\,\mathrm{u}$  (образцы  $4-8\,\mathrm{magn}$ . 3). Эти прекурсоры перед опытами длительное время выдерживали при  $550\,^{\circ}\mathrm{C}$ , а затем хранили при комнатной температуре на воздухе. Как видно из рис. 106, кривая I' и табл. 3, для образца 4 уменьшение массы при прогреве до  $650\,^{\circ}\mathrm{C}$  составляет всего 1.18%, что примерно в 20 раз меньше, чем для исходного прекурсора (рис. 10a). Не исключено, что наблюдаемое небольшое низкотемпературное выделение  $\mathrm{CO}_2$  обусловлено реадсорбцией газа при хранении образца на воздухе после отжига.

Согласно дифракционным данным и результатам рамановской спектроскопии и люминесценции, в образце после длительной изотермической выдержки при  $550^{\circ}$ С образуется некоторое количество конечного продукта  $Lu_2Ti_2O_7$  в форме флюорита.  $T\Gamma$ -данные подтверждают этот вывод.

Действительно, из рис. 106 видно, что при температурах выше  $650^{\circ}$ С присутствуют признаки частично протекающего синтеза — резкое уменьшение массы с выделением  $CO_2$  и экзоэффектом. В связи с тем, что низкотемпературное уменьшение массы в этом случае незначительно, можно полагать, что реакция (2а) полностью или практически полностью прошла при приготовлении прекурсора. При 100%-ном протекании реакции (26) потеря массы должна быть 44/(442 + 160 = 602) = 7.3%:

$$Lu_2O_2CO_3 + 2TiO_2 \rightarrow Lu_2Ti_2O_7 + CO_2.$$

$$442 160 44 (5)$$

Даже если всю потерю массы в процессе ДСК образца 4 из табл. 3 (2.32%) отнести к этой реакции (что заведомо оценка сверху), то мы получим около (2.32/7.3 = 32% превращения). Если взять потерю массу только выше  $650^{\circ}$ С, то (2.32–1.18 = 1.14%) получаем 1.14/7.3 = 15%, если в диапазоне 650–  $850^{\circ}$ С (2.07–1.18 = 0.89%) – 0.89/7.3 = 12%.

Таким образом, в процессе прогрева в ДСК-ячейке прекурсора, полученного изотермической выдержкой при  $550^{\circ}$ С, синтезируется только 12-15% конечного продукта. Но из дифракционных данных следует, что выше  $1200^{\circ}$ С (рис. 11, дифрактограмма 4) существует только одна хорошо разрешенная фаза — пирохлора  $Lu_2Ti_2O_7$ . Следовательно, основной синтез прошел при длительном предварительном прогреве при  $550^{\circ}$ С.

Итак, в процессе длительной изотермической выдержки при  $550^{\circ}$ С основное количество продукта  $Lu_2Ti_2O_7$  уже синтезировалось, но он находится в состоянии сильно разупорядоченного флюорита с ОКР (L) 15 Å. Дополнительный прогрев этого образца при  $650-850^{\circ}$ С приводит к завершению синтеза  $Lu_2Ti_2O_7$  (с образованием не

Опыт	Образец	Среда		$\Delta m$ , %	Фазовый состав	
Опыт	Ооразец	Среда	600°C	900°C	1200°C	Фазовый состав
1	Исходная шихта	Не	-19.47	-22.3(950)	-26.83	$Gd_2Ti_2O_7 + Gd_2O_3$
2	Повторный прогрев образца 1	Не			-0.43	(следы)
3	Исходная шихта	O <sub>2</sub>	-18.52 -19.56*	-25.46	-25.75	
4	550°C, 540 ч	O <sub>2</sub>	-0.87	-1.99	-2.27	
5	Повторный прогрев образца 4	O <sub>2</sub>			-0.15	

**Таблица 4.** Результаты термического анализа и фазовый состав образцов  $Gd_2Ti_2O_7$ 

более 12—15% продукта) и переходу флюорита в пирохлор. Дальнейшее упорядочение пирохлора происходит при температурах 850—1200°С с небольшими изменениями массы и выделением СО<sub>2</sub>.

Калориметрия и термогравиметрия порошковых прекурсоров  $Gd_2Ti_2O_7$  в атмосфере гелия и кислорода с масс-спектральным контролем выделяющихся газов. Результаты ДСК  $Gd_2Ti_2O_7$  приведены в табл. 4. Разберем сначала результаты экспериментов с исходной шихтой (образцы 1-3), а затем с прекурсором  $Gd_2Ti_2O_7$  после отжига 540 ч при  $550^{\circ}$ C (образцы 4, 5).

На рис. 12 приведены данные ДСК, ТГ и МС, полученные при прогреве в ДСК-ячейке исходной шихты (табл. 4, образцы 1, 2). Так же как в случае титаната лютеция, для титаната гадолиния можно выделить два участка. До температур около 600°C наблюдается значительное уменьшение массы образца (рис. 12, кривая I'), обусловленное выделением  $CO_2$  (кривая I'') и воды (кривая I'''). Следует отметить, что воды выделяется на порядок величины больше, чем СО2. Этот процесс сопровождается эндоэффектом (рис. 12, кривая 1) с максимумом при 150°C. К 600°C потеря массы составляет около 20%. При температурах около 1000°С наблюдается второй участок резкого уменьшения массы примерно на 4% с отчетливо наблюдаемым выделением СО2, поглощением кислорода (рис. 12, кривая I"") и эндоэффектом. При повторном прогреве того же образца (табл. 4, образец 2) уменьшение массы составляет всего 0.43%, а выделение CO<sub>2</sub> фиксируется только при температурах выше 1000°С.

Результаты дифракционного анализа до и после прогрева суммированы также в табл. 4. Видно, что после прогревов в ДСК-ячейке до  $1200^{\circ}$ С образовался пирохлор  $Gd_2Ti_2O_7$ , однако синтез полностью не прошел.

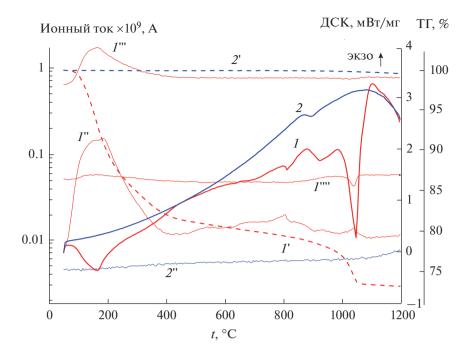
На рис. 13 представлены ДСК-ТГ-МС-результаты, полученные для прекурсора  $Gd_2Ti_2O_7$ 

после его длительной (540 ч) изотермической выдержки при 550°C (табл. 4, образец 4). При низких температурах (до 500°C) происходит уменьшение массы образца на 0.9% (рис. 13, кривая I'), т.е. в 20 раз меньше, чем для исходной шихты. Потеря массы обусловлена выделением СО2 (рис. 13, кривая I'') и воды (первичные данные по  $H_2O$  не приведены). В температурном диапазоне 700-900°С наблюдается дополнительное уменьшение массы на 1.36%. При этом зафиксированы три пика выделения СО2. Экзоэффект находится при 800°C, т.е. при точно той же температуре, что и у прекурсора титаната лютеция, и ему также предшествует выделение СО<sub>2</sub>. На дифрактограмме этого образца до ДСК-опыта (рис. 1, кривая 2) зарегистрирована широкая линия, которую можно отнести к линии 111 флюорита  $Gd_2Ti_2O_7$ . По аналогии с титанатом лютешия можно предполагать. что экзоэффект отражает протекание синтеза пирохлора из флюорита, который инициируется разложением карбонатов. При температурах выше 900°C наблюдается постепенное увеличение ионного тока, соответствующего СО<sub>2</sub>.

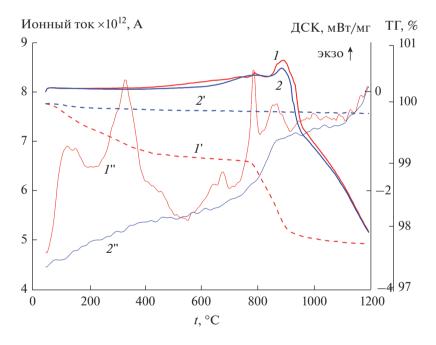
Повторный прогрев этого образца в кислороде сопровождается незначительным образованием  $CO_2$  (рис. 13, кривая 2") при низких температурах, наблюдается практически полное совпадение кривых выделения  $CO_2$  при первом и втором прогревах при температурах 900-1200°C. Общее уменьшение массы при повторном прогреве составляет 0.15% (рис. 13, кривая 2).

Таким образом, можно полагать, что процесс кристаллизации пирохлора инициируется разложением карбонатов с выделением  $CO_2$  и уровень  $CO_2$  в процессе прогрева при температурах выше  $600^{\circ}$ С может служить "меткой" начала процесса кристаллизации пирохлора. Из сравнения рис. 13 и 106 видно, что в прекурсоре  $Gd_2Ti_2O_7$  выделение  $CO_2$  "размазано" в широком температурном диапазоне и даже наблюдается при повторном про-

<sup>\*</sup> При 700°С.



**Рис. 12.** Результаты ДСК (I, I), ТГ (пунктир, I, I) и ионные токи от  $CO_2(I'', I'')$ ,  $II_2O(I''')$  и  $II_2O(I'''')$  при первом (I) и повторном (I) и поргревах в  $II_2O_1$  прогревах в  $II_2O_2$  прогревах



**Рис. 13.** Результаты ДСК (1, 2), ТГ (пунктир I', 2') и ионный ток  $CO_2$  (I'', 2'') при первом (I) и повторном (2) прогревах в кислороде прекурсора  $Gd_2Ti_2O_7$  после изотермической выдержки 540 ч при 550°C.

греве, а в  $Lu_2Ti_2O_7$  фиксируются только острые пики  $CO_2$  при первом прогреве. Эти данные, возможно, указывают на то, что в  $Gd_2Ti_2O_7$  скорость кристаллизации существенно ниже, чем в  $Lu_2Ti_2O_7$ , и при первом прогреве до  $1200^{\circ}C$  кристаллизация пирохлора  $Gd_2Ti_2O_7$  полностью не завершается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и люминесценции, СЭМ, калориметрии (ДСК), МС и ТГ проанализирована кинетика фазообразования и кристаллизации пирохлоров  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) из

наноразмерных прекурсоров, полученных методом соосаждения. Установлено, что фазообразование пирохлоров проходит стадию кристаллизации наноразмерного флюорита.

Исхолные смеси в значительной мере нахолятся не в виде оксидов, а в виде гидроксидов и гидроксокарбонатов. Первой стадией синтеза является разложение по реакции (2a) до оксида титана и диоксикарбоната лютеция (или гадолиния), происходящее при температурах ниже 550-650°C. На второй стадии происходит синтез конечных соединений по реакции (2б), сопровождающийся также выделением СО2. Таким образом, "высокотемпературное" выделение СО2 позволяет визуализировать кинетику протекающего синтеза. Можно предположить, что лимитирующим процессом второй стадии синтеза является разложение диоксикарбонатов Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В рамках предположения о полном переходе исходных оксидов в гидроксиды и гидроксокарбонаты удалось согласовать все экспериментальные данные по ТГ.

Специальными опытами по длительной термообработке при низких температурах (540 ч при 550°С и 216 ч при 700°С) показано, что синтез Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> из исходных смесей удается провести почти полностью уже при 550°C. Методом количественной ТГ определено, что степень превращения при 550°C близка к ~80%. Методами рамановской спектроскопии доказано, что синтезированный при 550°C разупорядоченный нанооксид с размерами OKP(L) 15 Å является флюоритом. Длительная термообработка при 700°C сопровождается ростом ОКР и переходом флюорита в пирохлор. Образование пирохлоров подтверждено методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Факт возникновения широкополосной люминесценции при 550°C оптически неактивных катионов РЗЭ в наноразмерных прекурсорах  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Lu) также свидетельствует о кристаллизации фазы флюорита, поскольку только в несимметричных полиэдрах  $LnO_7$  возможны f-f-переходы редкоземельных катионов, запрещенные в симметричных полиэдрах LnO<sub>8</sub> и LnO<sub>6</sub> структуры упорядоченного пирохлора. В то же время структурированная люминесценция, наблюдаемая при более высоких температурах, требует дополнительного исследования.

В условиях прогрева исходных смесей с высокой скоростью 10°С/мин в ДСК-ячейке все процессы сдвинуты в область более высоких температур. Синтез продукта с образованием флюорита происходит, по-видимому, в диапазоне 650—750°С, а формирование пирохлора подтверждено методом рентгеновской дифракции при 850°С.

Процесс формирования пирохлора  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln=Gd,Lu) через стадию наноразмерного флюорита характерен для обеих систем. Сравнение кинетики процессов в двух системах осложняется

противоречиями в данных по разным режимам прогревов и требует дальнейшего изучения.

Таким образом, в отличие от существующей в литературе точки зрения, что кристаллизация титанатов  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Gd, Dy) происходит непосредственно из аморфной фазы [15, 16], показано, что  $Gd_2Ti_2O_7$ , так же как и все пирохлоры  $3+/4+Ln_2M_2O_7$  (Ln = La-Lu; M = Ti, Zr, Hf), образуется в результате перехода типа порядок—беспорядок из наноразмерного флюорита в пирохлор.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания (№122040500071-0, №122040500068-0).

#### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы А.В. Шляхтина, Г.А. Воробьева, А.Н. Стрелецкий придумали и разработали эксперимент, синтезировали образцы и провели их ДСК—ТГ—МС-исследование. Авторы А.В. Леонов, А.Н. Щеголихин, Е.Д. Балдин провели исследования структуры керамики методом РФА и рамановской спектроскопии. С.А. Черняк провел исследование наноразмерных образцов методом СЭМ. Авторы А.В. Шляхтина, А.Н. Стрелецкий участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. 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 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 2. P. 1949–1961. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.025
- 2. *Omata T., Otsuka-Yao-Matsuo S.* Electrical Properties of Proton-Conducting Ca<sup>2+</sup>-Doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with a Pyrochlore-Type Structure // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 6. P. E252–E261. https://doi.org/10.1149/1.1369370
- 3. Antonova E.P., Farlenkov A.S., Tropin E.S., Eremin V.A., Khodimchuk A.V., Ananiev M.V. Oxygen Isotope Exchange, Water Uptake and Electrical Conductivity of Ca-Doped Lanthanum Zirconate // Solid State Ionics. 2017. V. 306. № 1. P. 112—117. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.023
- 4. Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G. Polymorphism and High-Temperature Conductivity of Ln<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Sm-Lu, M= Ti, Zr, Hf) Pyrochlores // Solid State Ionics. 2011. V. 192. № 1. P. 200–204. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.013
- 5. *Шляхтина А.В.* Морфотропия, изоморфизм и полиморфизм сложных оксидов на основе Ln<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La–Lu, Y, Sc; M= Ti, Zr. Hf, Sn) // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 545–560. https://doi.org/10.7868/S0023476113020252

- Shlyakhtina A.V., Pigalskiy K.S., Belov D.A., Lyskov N.V., Kharitonova E.P., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Karyagina O.K., Sadovskaya E.M., Sadykov V.A., Eremeev N.F. Proton and Oxygen Ion Conductivity in the Pyrochlore/Fluorite Family of Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>ScMO<sub>7-δ</sub> (Ln = La, Sm, Ho, Yb; M = Nb, Ta; x = 0, 0.05, 0.1) Niobates and Tantalates // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 7. P. 2376–2392. https://doi.org/10.1039/C7DT03912C
- 7. Sadykov V., Shlyakhtina A., Lyskov N., Sadovskaya E., Cherepanova S., Eremeev N., Skazka V., Goncharov V., Kharitonova E. Oxygen Diffusion in Mg-Doped Sm and Gd Zirconates with Pyrochlore Structure // Ionics. 2020. V. 26. № 1. P. 4621–4633. https://doi.org/10.1007/s11581-020-03614-5
- 8. Zuniga J.P., Gupta S.K., Abdou M., De Santiago H.A., Puretzky A.A., Thomas M.P., Guiton B.S., Lui J., Mao Y. Size, Structure and Luminescence of Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Nanoparticles by Molten Salt Synthesis // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 1. P. 12411–12424. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03745-9
- 9. Lu X., Shu X., Shao D., Chen S., Zhang H., Yuan X., Chi F. Radiation Stability of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramics as Nuclear Waste Forms // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 1. P. 760–765. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.244
- 10. Farmer J., Boatner L., Chakoumakos B., Du M.-H., Lance M., Rawn C., Bryan J. Structural and Crystal Chemical Properties of Rare-Earth Titanate Pyrochlores // J. Alloys Compd. 2014. V.605. № 1. P. 63–70. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153
- 11. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide Pyrochlores. A Review // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. № 2. P. 55–143. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8
- 12. Wang Y., Darapaneni P., Ofoegbuna T., Gupta S.K., Kizilkaya O., Mao Y., Dorman J.A. Effect of Oxide Ion Distribution on a Uranium Structure in Highly U-Doped RE<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = La and Gd) Nanoparticles // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 19. P. 14070–14077. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01850
- 13. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984.
- 14. Попов В.В., Менушенков А.П., Ястребцев А.А., Коровин С.А., Тумаркин А.В., Писарев А.А., Царенко Н.А., Аржаткина Л.А., Аржаткина О.А. Влияние условий синтеза на структуру соединений, образующихся в системе Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> // Журн. неорган. химии. 2016 Т. 61. № 4. С. 423—432. https://doi.org/10.7868/S0044457X16040152
- 15. Popov V.V., Menushenkov A.P., Gaynanov B.R., Ivanov A.A., d'Acapito F., Puri A., Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Berdnikova M.M., Pisarev A.A., Yastrebtsev A.A., Tsarenko N.A., Arzhatkina L.A., Horozova O.D., Rachenok I.G., Ponkratov K.V. Formation and Evolution of Crystal and Local Structures in Nanostructured Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Gd-Dy) // J. Alloys Compd. 2018. V. 746. № 1. P. 377–390. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.263
- 16. Popov V.V., Menushenkov A.P., Gaynanov B.R., Ivanov A.A., Yastrebtsev A.A., d'Acapito F., Puri A., Castro G.R.,

- Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Zubavichus Ya.V., Ponkratov K.V. Comparative Analysis of Long- and Short-Range Structures Features in Titanates Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Zirconates Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Gd, Tb, Dy) upon the Crystallization Process // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 130. № 1. P. 144–153. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.02.019
- Альмяшева О.В. Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе: Дис...,докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2017.
- 18. *Lin K.-M.*, *Lin C.-C.*, *Hsiao C.-Y.*, *Li Y.-Y*. Synthesis of Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> Phosphors by Sol-Gel Process and Its Luminescent Properties // J. Lumin. 2007. V. 127. № 2. P. 561–567. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.03.010
- 19. *Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T.* Grain Size Effect on the Electrical Properties of Nanocrystalline Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramics // J. Alloys Compd. 2020. V. 813. № 1. P. 152221. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152221
- 20. Huang Z., Deng J., Wang H., Zhang Y., Duan J., Tang Z., Cao Z., Qi J., He D., Lu T. Fast Low-Temperature Densification of Translucent Bulk Nanograin Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramics with Average Grain Size below 10 nm // J. Alloys Compd. 2020. V. 830. № 1. P. 154617. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154617
- 21. Nayak C., Nigam S., Pandey M., Sudarsan V., Majumder C., Jha S.N., Bhatacharyya D., Vatsa R.K., Kshirsagar R.J. Nano-Size Effects on the Nature of Bonding in Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: EXAFS and Raman Spectroscopic Investigations // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 597. № 1. P. 51–56. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.02.028
- 22. Chatterjee R., Chandra Das G., Chattopadhyay K.K. Luminescence Properties of Nano and Bulk ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphors for Solid State Lighting Applications // Mater. Res. Express. 2020. V. 7 № 1. P. 074002. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aba0ed
- 23. *Moreno K.J., Fuentes A.F., Maczka M., Hanuza J., Amador U.J.* Structural Manipulation of Pyrochlores: Thermal Evolution of Metastable Gd<sub>2</sub>(Ti<sub>(1-y)</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Powders Prepared by Mechanical Milling // Solid State Chem. 2006. V. 179. № 12. P. 3805–3813. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.023
- 24. Glerup M., Faurskov Nielsen O., Poulsen F.W. The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, to the Fluorite Structure, AO<sub>2</sub>, Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. № 1. P. 25–32. https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9142
- 25. Sanjuan M.L., Guglieri C., D'iaz-Moreno S., Aquilanti G., Fuentes A.F., Olivi L., Chaboy J. Raman and X-ray Absorption Spectroscopy Study of the Phase Evolution Induced by Mechanical Milling and Thermal Treatments in R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Pyrochlores // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 1. P. 104207. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104207
- 26. Mullens B.G., Zhang Z., Avdeev M., Brand H.E.A., Cowie B.C.C., Muzquiz M.S., Kennedy B.J. Effect of Long and Short-Range Disorder on the Oxygen Ionic Conductivity of Tm<sub>2</sub>(Tm<sub>2-x</sub>Tm<sub>x</sub>)O<sub>7-x/2</sub> "Stuffed" Pyrochlores //

- Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 7. P. 4517–4530. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03363
- 27. Popov V., Menushenkov A., Yaroslavtsev A., Zubavichus Y., Gaynanov B., Yastrebtsev A., Leshchev D., Chernikov R. Fluorite-Pyrochlore Phase Transition in Nanostructured Ln<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La-Lu) // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. № 1. P. 669–679. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019
- 28. Hess N.J., Begg B.D., Conradson S.D., McCready D.E., Gassman P.L., Weber W.J. Spectroscopic Investigations of the Structural Phase Transition in Gd<sub>2</sub>(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Pyrochlores // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 18. P. 4663–4677. https://doi.org/10.1021/jp014285t
- 29. Weber W.J., Ewing R.C. Plutonium Immobilization and Radiation Effects // Science 2000. V. 289. № 5487. P. 2051–2052. https://doi.org/10.1126/science.289.5487.2
- 30. Sattonnay G., Moll S., Thomé L., Decorse C., Legros C., Simon P., Jagielski J., Jozwik I., Monnet I. Phase Transformations Induced by High Electronic Excitation in Ion-Irradiated Pyrochlores // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 1. P. 103512. https://doi.org/10.1063/1.3503452
- 31. Kreller C.R., Valdez J.A., Holesinger T.G., Morgan J., Wang Y., Tang M., Garzon F.H., Mukundan R., Brosha E.L., Uberuaga B.P. Massively Enhanced Ionic Transport in Irradiated Crystalline Pyrochlore // J. Mater. Chem. A. 2019. V.7. № 1. P. 3917—3923. https://doi.org/10.1039/C8TA10967B
- 32. Li Y.H., Wen J., Wang Y.Q., Wang Z.G., Tang M., Valdez J.A., Sickafus K.E. The Irradiation Effects of Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 287 (2012) 130–134. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.06.003
- 33. *Martos M., Julia'n-Lo'pez B., Cordoncillo E., Escribano P.* Structural and Spectroscopic Study of a Novel Erbium Titanate Pink Pigment Prepared by Sol-Gel Methodology // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 8. P. 2319—2325. https://doi.org/10.1021/jp077369w
- 34. Sastry R.L.N., Yoganarasimhan S.R., Mehrotra P.N., Rao C.N.R. Preparation, Characterization and Thermal Decomposition of Pr, Tb and Nd-carbonates // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 5. P. 1165–1177. https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80442-6
- 35. *Caro P., Lemaitre-Blasé M.* Hydroxycarbonates de Terre Rare Ln<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2(3-x)</sub>·*n*H<sub>2</sub>O // C.R. Acad. Sci. 1969. V. 269. P. 687–690.
- 36. Aumont R., Genet F., Passaret M., Toudic Y. Preparation Par Voie Hydrothermale D'hydroxycarbonates D'elements des Terres Rares, et des Produits Correspondants Obtenus par Substitution de OH par Cl; Determination des Principaux Caracteres Cristallographiques // C.R. Acad. Sci. 1971. V. 272. P. 314—317.
- 37. Тьен Н.А., Миттова И.Я., Альмяшева О.В., Кириллова С.А., Гусаров В.В. Влияние условий получения

- на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана // Физика и химия стекла. 2008. Т. 6. № 6. С. 992—998. https://doi.org/10.1134/S1087659608060138
- 38. *Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eiring L.R.* On the Rare-Earth Dioxymonocarbonates and Their Decomposition // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 2. P. 238–246. https://doi.org/10.1021/ic50072a012
- 39. *Шляхтина А.В., Воробьева Г.А., Щеголихин А.Н., Леонов А.В., Колбанев И.В., Стрелецкий А.Н.* Фазообразование и поведение углеродсодержащих примесей в керамике Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2HfO<sub>2</sub> (Ln = Nd, Dy), синтезированной из механически активированной смеси оксидов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 555–570. https://doi.org/10.31857/S0002337X20050127
- 40. *Мамсурова Л.Г., Шабатин В.П., Шляхтина А.В., Шербакова Л.Г.* Особенности криохимического синтеза титанатов редкоземельных элементов // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 4. С. 637—641.
- 41. *Миркин Л.И*. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Уманского Я.С. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
- 42. *Escolástico S., Vert V.B., Serra J.M.* Preparation and Characterization of Nanocrystalline Mixed Proton—Electronic Conducting Materials Based on the System Ln<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 14. P. 3079—3089. https://doi.org/10.1021/cm900067k
- 43. *Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G., Knotko A.V., Steblevskii A.V.* Study of the Fluorite-Pyrochlore-Fluorite Phase Transitions in Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Lu, Yb, Tm) // J. Solid State Electrochem. 2004. V. 8. № 1. P. 661–667. https://doi.org/10.1007/s10008-003-0491-8
- 44. *Ćulubrk S., Antić Ž., Marinović-Cincović M., Ahrenkiel P.S., Dramićanin M.D.* Synthesis and Luminescent Properties of Rare Earth (Sm³+ and Eu³+) Doped Gd₂Ti₂O<sub>7</sub> Pyrochlore Nanopowders // Opt. Mater. 2014. V. 37. № 1. P. 598–606. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.001
- 45. *Gupta S.K.*, *Abdou M.*, *Ghosh P.S.*, *Zuniga J.P.*, *Mao Y.* Thermally Induced Disorder—Order Phase Transition of Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanoparticles and Its Implication on Photo- and Radioluminescence // ACS Omega. 2019. V. 4. № 1. P. 2779—2791. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03458
- 46. Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N., Stolbov D.N., Kolbanev I.V., Gomes E., Abrantes J.C.C., Shlyakhtina A.V. Study of Oxygen-Ion Conductivity and Luminescence in the ZrO<sub>2</sub>−Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System: Impact of Local Heterogeneity // Electrochim. Acta. 2022. V. 403. № 1. P. 139632. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139632
- 47. *You J.*, *Ma L.*, *Qu Y.*, *Li R.*, *Liu X.*, *Guo R.* UC/DC Luminescence of Ho<sup>3+</sup> Doped Pyrochlore Structured La<sub>2(1-x)</sub>Yb<sub>2x</sub>TiO<sub>5</sub> Phosphor Synthesized by Sol-Gel Method // J. Rare Earths. 2016. V. 34. № 3. P. 235–239. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60019-4

УЛК 621.315.592

## ПОЛУЧЕНИЕ КАДМИЯ, ЦИНКА И ТЕЛЛУРА КВАЛИФИКАЦИИ 6N5 (99.99995%) КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2022 г. В. Н. Абрютин<sup>1</sup>, Н. А. Потолоков<sup>1, \*</sup>, И. И. Марончук<sup>1</sup>, М. Н. Бреховских<sup>2</sup>, Т. К. Менщикова<sup>2</sup>, В. А. Федоров<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>ООО "АДВ-Инжиниринг", 1-ый Люсиновский пер., 3Б, оф. 117, Москва, 119049 Россия 
<sup>2</sup>Институт 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 12.04.2022 г.
После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

В работе приводится комплекс исследований по разработке основ технологии получения Cd, Zn и Те квалификации 99.9995% с применением кристаллизационных методов очистки. Проведен анализ теплофизических свойств Cd, Zn, Te и конструкционных материалов оснастки, обоснован выбор графита для изготовления тигля, определены его конструкционные особенности. Исследовано распределение примесей в Cd, Zn и Те при кристаллизационных процессах, определены эффективные технологические параметры процесса рафинирования материалов поэтапно методами горизонтальной направленной кристаллизации и зонной плавки. Получены Cd, Zn и Те чистотой 99.99995—99.99999% по наличию 30 основных примесей при максимальном выходе годного продукта до 85%.

**Ключевые слова:** кадмий, цинк, теллур, коэффициент распределения, направленная кристаллизация, зонная плавка, примесный состав

**DOI:** 10.31857/S0002337X22090019

## **ВВЕДЕНИЕ**

Растущие требования к качеству полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  и твердых растворов на их основе, их электрофизическим и структурным параметрам и химическому составу стимулируют поиск путей совершенствования технологических схем получения высококачественных исходных элементов для синтеза материалов [1]. При этом необходимо не только снизить уровень содержания примесей, но и обеспечить приемлемую стоимость выводимых в коммерческий оборот компонентов для сохранения рыночной привлекательности изготавливаемых полупроводниковых компонентов и приборов.

Выбор объекта исследований обусловлен большим интересом к теллуриду кадмия и твердым растворам  $\mathrm{Cd}_x\mathrm{Zn}_{1-x}\mathrm{Te}$ , используемым для изготовления детекторов ядерного излучения, детекторных модулей и приборов на их основе.

Цель работы — определение условий получения высокочистых кадмия, цинка и теллура с содержанием основного компонента не менее 99.9995 мас. % и высоким выходом годного материала с применением кристаллизационных методов и предварительной очистки исходного сырья

путем одно- или двухстадийной дистилляции в режиме простой перегонки.

Работа является продолжением собственных исследований и изысканий других авторов [2–8]. В качестве кристаллизационных методов выбраны:

- горизонтальная направленная кристаллизация (**HK**) как один из достаточно простых методов очистки от примесей с коэффициентами распределения ниже 0.01, который одновременно может служить способом формирования слитка для последующего зонного рафинирования;
- горизонтальная зонная плавка (3П) как эффективный метод удаления примесей с коэффициентами распределения, близкими к 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные работы проводились на опытной установке зонной плавки (УЗП), включающей четыре реактора из кварцевых труб с внутренним диаметром 30 мм и длиной 1 м с системой подачи смеси высокочистых инертного газа и водорода. Каждый из реакторов оснащен тремя нагревателями с шириной корпуса 50 мм, в которые могли быть вмонтированы тепловые элементы шириной 25—45 мм для создания рас-

плавленной зоны требуемых размеров. Температура нагревателей поддерживалась постоянной с точностью 0.3-0.1 К с помощью ПИД-регуляторов ТРМ101 с тиристорным модулем питания. Нагреватели установлены на плоскости подвижной рабочей платформы длиной 430 мм с возможностью варьирования расстояния между торцами их корпусов от 0 до 140 мм. Система перемещения позволяла выбирать скорость движения нагревателей в интервале от 0.00056 до 0.0281 мм/с (от 2 до 101 мм/ч); скорость перемещения платформы в исходное положение 3-6 мм/с (180-360 мм/мин). Длина рабочего участка перемещения платформы составляла 420 мм. Использовались тигли длиной 250, диаметром 29 мм с объемом загрузки очищаемого материала 65 см<sup>3</sup>.

Известно [9-11], что эффективность оттеснения примесей в расплав фронтом кристаллизации определяется рядом параметров процесса (в т.ч. формой фронта кристаллизации, скоростью процесса, градиентом температуры на границе формирования твердой фазы), которые в свою очередь зависят от теплофизических свойств очищаемых веществ и применяемых контейнерных материалов (тиглей). В частности, для обеспечения плоского фронта теплоту кристаллизации следует отбирать по возможности исключительно через слиток [11]. Условия теплообмена определяются теплофизическими свойствами материалов для кристаллизационной очистки, а также потенциальных контейнерных материалов для изготовления тиглей — их теплоемкостью  $c_p$ , теплотой испарения  $\Delta H_{\text{пл}}$  и теплопроводностью  $\lambda$ .

Из данных [12] следует, что для объектов исследования с относительно близкими температурами плавления (594, 693 и 723 К соответственно для Cd, Zn и Te) теплофизические свойства достаточно сильно отличаются друг от друга (ниже приведены отношения максимальных значений  $c_p$ ,  $\Delta H_{\rm пл}$  и  $\lambda$  к минимальным):

- по теплоемкости, определяющей время разогрева до температуры плавления,
   в 1.92 раза (цинк и теллур);
- по теплоте плавления, определяющей время достижения расплавленного состояния, — в 2.48 раза (теллур и кадмий);
- по теплопроводности, определяющей интенсивность теплоотвода вдоль слитка,
   более чем в 8 раз (цинк и теллур).

При сопоставлении теплопроводности цинка, кадмия и теллура с теплопроводностью потенциальных контейнерных материалов (кварц, графит) следует обратить внимание на то, что значения существенно выше для всех элементов по отношению к кварцу (в 11—87 раз), для кадмия и цинка сопоставимы с графитом, а теплопроводность теллура более чем в 7 раз меньше по сравнению с графитом. Поэтому при использовании гра-

фитовых тиглей наибольшее искривление фронта кристаллизации будет у теллура по сравнению с цинком и кадмием. Применение кварцевых контейнеров представляется наиболее целесообразным, однако в этом случае потребуется нанесение защитного покрытия, предотвращающего прямой контакт расплава теллура с поверхностью лодочки. Наиболее простым вариантом защитного покрытия считаем нанесение слоя графита пиролизом подходящих органических соединений.

В нашем случае использование графитовых тиглей было оправдано большей технологичностью их изготовления для обеспечения различной конфигурации начальной части, определяющей характер зарождения и кристаллизации головной части слитка. Снижение отвода тепла материалом контейнера при этом достигается минимизацией толщины боковой стенки тиглей, которая составила 1.0—1.5 мм, доля отвода тепла за счет теплопроводности стенок не превысила 10%.

НК кадмия, цинка и теллура осуществлялась с использованием трех нагревателей реакторов, устанавливаемых с зазором между их соседними торцами в 50 мм, в результате чего формировался тепловой узел в 250 мм длиной, равный длине формирующегося слитка. Прогрев исходной загрузки и ее плавление в промежутках между нагревателями достигались за счет теплопроводности материала. Формирование слитка проводили включением перемещения рабочей платформы с нагревателями со скоростью около 0.0056 мм/с (20 мм/ч).

Для уточнения возможностей применения НК для рафинирования материалов воспользуемся соотношением, описывающим закономерность распределения примесей [9, 11]:

$$C = kC_0(1-g)^{k-1}, (1)$$

где C — концентрация примеси в той точке слитка, в которой закристаллизовалась фракция g первоначальной жидкой фазы;  $C_0$  — исходная концентрация в объеме первоначальной жидкой фазы; k — эффективный коэффициент распределения примеси в системе кристалл—расплав на ее границе.

Из источников [9—11] известно, что графики C = f(g) пересекают линию  $C = C_0$  в некоторой точке  $g_r$ , зависящей в равновесных условиях только от величины k. Из уравнения (1) следует, что в этом случае имеем соотношение

$$\lg(1 - g_r) = -\lg k/(1 - k).$$
 (2)

Плоскость, проходящая через точку  $g_r$ , разделяет слиток исходной длины  $g_0=1$  на 2 части, в одной из которых  $C \leq C_0$  (очищенная часть материала с долей  $g_r$ , соответствующей выходу годного продукта), в другой —  $C \geq C_0$  (загрязненная часть материала с долей  $g_k=1-g_r$ , "концентрат" примесей).

k	$K_{\max}$ $g_r$ , % $K_r$		K	$K_k$	Степень очистки $K_{r(g)}$ при различных значениях $g$					
K	R max	817, 10	87, 70	11 <sub>K</sub>	40%	50%	60%	70%	80%	90%
0.5	2.0	75.0	1.50	2.0	1.77	1.71	1.63	1.54	1.43	1.29
0.2	5.0	86.6	2.6	50	4.10	3.84	3.57	3.26	2.89	2.39
0.1	10.0	92.3	3.3	90	8.0	7.5	6.8	6.1	5.3	4.2
0.05	20.0	95.7	6.8	200	15.8	14.7	13.3	11.9	9.0	7.4
0.01	100.0	99.0	20.0	950	75.2	66.9	57.5	52.6	46.0	36.9

**Таблица 1.** Данные расчета величин  $g_r$ ,  $K_r$ ,  $K_{r(g)}$  и  $K_k$  для различных коэффициентов распределения k

Рассчитаем некоторые характеристические параметры разделения примесей с k < 1 при НК. Средняя концентрация примеси  $C_r$  в очищенной части материала составит

$$C_r = \left(\int_0^g Cdg\right)/g_r. \tag{3}$$

Степень очистки равна:

$$K_r = C_0/C_r. (4)$$

Средняя концентрация примеси в загрязненной части материала (концентрате) составит

$$C_k = (g_0 C_0 - g_r C_r) / (1 - g_r) = (C_0 - g_r C_r) / (1 - g_r).$$
 (5)

Степень концентрирования будет равна

$$K_k = C_k / C_0. (6)$$

Очевидно, что максимальная степень очистки, достигаемая в точке g=0, будет определяться величиной  $K_{\rm max}=1/k$ . В табл. 1 представлены результаты расчетов перечисленных величин, а также возможных степеней очистки при заданных величинах выхода годного g.

Видно, что при величинах k, близких к 1, степень очистки невелика. В то же время доля слитка, в которой концентрация примесей уменьшена по сравнению с исходной, достаточно велика и тем больше, чем меньше коэффициент разделения (для случая k < 1). В частности, при k = 0.5 доля очищенного слитка составляет  $g_r = 75\%$  со степенью очистки  $K_r=1.5$ ; при k=0.1  $g_r=92.3\%$  и  $K_r=3.3$ , а при k=0.01  $g_r=99\%$  при  $K_r=20$ . Доля слитка с концентрацией  $C \ge C_0$  при этом уменьшается с 25% до 1% с одновременным возрастанием степени концентрирования с 2 до 950. Отметим, что последний факт используется в аналитических целях, когда требуется проводить анализ содержания микропримесей на аппаратуре и методиках с низким пределом обнаружения: НК рекомендована в качестве эффективного метода концентрирования [13, 14].

Таким образом, эффективность метода НК позволяет использовать его для очистки от примесей с коэффициентами разделения существенно меньше 1-0.01 и менее, при этом степень очистки пре-

вышает значение 60 при выходе годного продукта не менее 50. Более высокой степени очистки удается достичь повторением кристаллизации очищенной части слитка, хотя в отдельных случаях нужная очистка достигается при однократном процессе. В промышленности такой способ в варианте НК по Чохральскому успешно применяется при получении высокочистого галлия, физико-химические свойства которого (температура плавления около 30°С) благоприятны для осуществления процесса [15].

**ЗП**, позволяющая существенно повысить степень очистки от примесей с близкими к единице коэффициентами распределения, проводилась в одинаковых для рассматриваемых материалов условиях:

- в качестве исходного материала использовались предварительно очищенные методом дистилляции кадмий, цинк и теллур, содержание основного компонента в которых составляло 99.999—99.9999 мас. %;
- слитки для проведения процесса формировались методом НК;
- скорость перемещения нагревателей 0.0056 мм/с  $(20 \pm 3 \text{ мм/ч})$ ;
  - длина очищаемого слитка 250 мм;
- ширина зоны расплава 30–45 мм для Cd и Zn, 20–30 мм для Te;
  - количество проходов зоны 8-14.

Формирование слитка методом НК, на наш взгляд, позволяет использовать образующееся начальное распределение примесей в качестве первого этапа очистки, т.к. НК имеет преимущество по перераспределению примесей по сравнению с первым проходом зоны в методе  $3\Pi$  [10, 11] для примесей с  $k \to 1$ , в большей степени оттесняя их в конец слитка. Первая и последующие стадии  $3\Pi$  обеспечивают дополнительное оттеснение примесей, усиливая полученную при НК сегрегацию компонентов и способствуя достижению необходимой степени очистки.

Скорость перемещения расплавленной зоны выбрана на основании рекомендаций [9, 10] и собственного опыта [4]. Базовым материалом для выбора является теллур как продукт с наимень-

Таблица 2. Данные расчета характеристик распределения	примесей по длине слитка после ЗП при различном
числе проходов зоны п	

1-	-	Степень очистки		
k	n	$K_0 (g = 0\%)$	$K_{80} (g = 80\%)$	
	2	67	47	
0.1	4	$2.3 \times 10^{3}$	100	
0.1	7	$2.8 \times 10^4$	$4.2 \times 10^3$	
	9	$5.9 \times 10^{6}$	$8.8 \times 10^{4}$	
	4	170	45	
0.2	7	$3.3 \times 10^{3}$	330	
	10	$6.7 \times 10^4$	$6.7 \times 10^3$	
	6	17		
	8	27		
0.5	10	50	1.0	
0.5	12	83	1.0	
	14	150		
	20	620		

шей теплопроводностью, для которого скорость кристаллизации должна быть также наименьшей. Градиенты температуры на фронте кристаллизации, определенные экспериментально, составляли 75—90 К/см.

Ширина расплавленной зоны определялась конструкцией нагревателя и заданной температурой нагрева, составляя 30-45 мм для кадмия и цинка и 20-30 мм для теллура при указанной выше точности поддержания температуры в диапазоне 0.3-0.1 К. При проведении процессов очистки установлено, что по мере перемещения нагревателя наблюдалось изменение как ширины, так и расположения расплавленной зоны относительно центрального поперечного сечения нагревателя. Это обусловлено изменением тепловых условий процесса ввиду увеличения массы формирующейся очищенной части слитка и снижением количества его оставшейся нерасплавленной части, ответственных за величину отводимой теплоты в системе "нагреватель-расплавленная зона-твердая фаза".

В связи с использованием очищенных исходных материалов большое внимание уделялось начальной стадии кристаллизации как для НК, так и ЗП, поскольку образовавшийся расплав в силу склонности к переохлаждению в условиях отсутствия центров кристаллизации достаточно долго не начинал затвердевать, а при образовании зародыша скорость его роста существенно превышала скорость перемещения нагревателя (наблюдался режим неуправляемой спонтанной кристаллизации).

Для предотвращения данного нежелательного явления, снижающего эффективность сегрегации примесей, использовались следующие приемы:

- снижение скорости перемещения нагревателя на начальной стадии процесса до 0.0022-0.0033 мм/с (8-12 мм/ч);
- применение дополнительных алюминиевых радиаторов диаметром 60 и длиной 55 мм, устанавливаемых через керамические изоляторы на боковых стенках нагревателей на расстоянии 7—8 мм от них.

Расчет количества требующихся проходов расплавленной зоны для достижения необходимой степени очистки проведен по диаграммам Пфанна [1, с. 345, 346, 348]; результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что для примесей с k=0.1 высокая степень очистки достигается уже при n=4; для примесей с k=0.2 требуются семь проходов зоны, а для k=0.5 (по данным [4] к таким примесям относятся Fe, Ni, B в кадмии, Ni в теллуре) — не менее 12-14 проходов. Необходимо также отметить, что для примесей с k=0.5 их концентрация при g=80% для любого числа проходов зоны совпадает с начальной, в результате чего степень очистки остается равной 1.

Загрузка материалов при проведении экспериментов составляла 560—565 г для кадмия, 460—465 г для цинка и 400—410 г для теллура. После выполнения процессов зонного рафинирования проводился отбор проб для характеризации качества материала. Точки отбора выбирались следующим образом:

**Таблица 3.** Содержание остаточных примесей в очищенных Cd, Zn и Te

Петитовт	Содержание примеси, мас. %					
Примесь	в Cd	в Zn	в Те			
Ag	$< 2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-8}$	$<4 \times 10^{-7}$			
Sn	$< 5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$			
Al	$<1 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$			
Ti	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Au	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$			
Ba	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Be	$< 7 \times 10^{-8}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-8}$			
Ca	$<1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$			
Cu	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 6 \times 10^{-7}$			
Cr	$< 3 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-6}$	$< 7 \times 10^{-7}$			
Fe	$1 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$			
In	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-8}$	$< 5 \times 10^{-7}$			
Mg	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Mn	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-8}$			
Mo	$<1 \times 10^{-6}$	$< 4 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-6}$			
Ni	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 4 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$			
Pb	$5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Tl	$5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-7}$			
Ga	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$			
Co	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 7 \times 10^{-8}$	$< 4 \times 10^{-7}$			
Sb	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$			
Pd	$< 2 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-8}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
Si	$< 2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
Bi	$< 2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-8}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
W	$< 2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
Sc	$< 2 \times 10^{-8}$	$< 2 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$			
Cd	Основа	$< 3 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
Zn	$< 1 \times 10^{-7}$	Основа	$< 2 \times 10^{-7}$			
As	$< 1 \times 10^{-7}$	$<4 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-7}$			
Se	_	_	$< 3 \times 10^{-7}$			
Итого	99.99999	99.99998	99.99999			

проба 1 — начало слитка; 2—4 соответственно на расстоянии 60, 120 и 180 мм от начала слитка; 5 — конец слитка.

На основании анализа содержания примесей в пробах выполняется определение марочной части слитка, для чего:

- строится график зависимости отношения концентрации примеси C к исходной  $C_0$  от длины слитка в полулогарифмических координатах;
- на графике определяется точка, в которой концентрация примесей не превышает значений, нормируемых техническими условиями;

производится отделение непригодной части слитка.

В свете крайне высокой неоднородности примесного состава по длине слитка требуется также выполнять усреднение состава, которое достигается расплавлением нескольких слитков после операции зонного рафинирования.

Следующим этапом, на наш взгляд, должно быть формирование наиболее приемлемого для потребителя вида материала для поставки. Нами предлагаются 2 варианта, один из которых — гранулирование расплава методом распыления в жидкой среде в условиях, исключающих окисление.

Вторым вариантом является проведение разливки в изложницы, в которых методом кристаллизации будут формироваться слитки цилиндрической или иной формы различного веса, что позволит потребителям компоновать загрузку для производства их продукции без необходимости механического измельчения материала. Одновременно готовятся образцы для контроля качества конечной продукции на соответствие ТУ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с проектами технических условий в рассматриваемых материалах нормируется содержание Ag, Sn, Al, Ti, Au, Ba, Be, Ca, Cu, Cr, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Ga, Co, Sb, Pd, Si, Bi, W, Sc, Cd, Zn, As, Se в сумме не более 0.00001 мас. % (0.1 ppm). Выбор элементов примесного состава определен как функциональный в соответствии с данными [1, 16–19] с целью получения монокристаллов CdTe и  $Cd_xZn_{1-x}$ Te для детекторных элементов. Анализ полученных опытных образцов проводился на масс-спектрометре JMS-01-BM2в ИАСЦ АО "Гиредмет"; случайная погрешность результатов характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0.15-0.3. Установлено, что в испытанных образцах детектируются (B ppm): B Cd – Fe (0.01), Pb (0.005), Ta (0.005); B Zn - Ag (0.0007), Sn (0.005), Al (0.04), Ca (0.01), Cr (0.03), Pb (0.005), Tl (0.01), Pd (0.0008), Si (0.07), Bi (0.0003), W (0.003); B Te – Fe (0.005), Se (0.003); содержание остальных компонентов находится вне пределов обнаружения (табл. 3).

Таким образом, комбинированная схема рафинирования, включающая дистилляцию и кристаллизацию, позволяет получить кадмий и теллур квалификации 99.99999% (7N) и цинк 99.99998% (6N8). При этом возврат отделяемых загрязненных концов слитков на стацию дистилляции (рецикл сырья) дает возможность достигать высокого выхода годного продукта (более 85%) и тем самым обеспечить приемлемые технико-экономические параметры. Испытания опытных партий Cd, Zn и Te для получения кристаллов CdTe и  $Cd_xZn_{1-x}$ Те в ООО "КристалсНордс" с последующим изготовлением детекторов, работающих в токовом и счетном режиме, а также блоков детектирования и дозиметров показали большие потеншиальные возможности для разработки эффективных объектно-ориентированных приборов с целью применения в рентгеновской дозиметрии.

Опыт эксплуатации УЗП позволил определить технические требования к автоматизированной опытно-промышленной установке зонной плавки для производства высокочистых материалов с перспективой организации их выпуска на площадях ООО "АДВ-Инжиниринг" для удовлетворе-

ния нужд предприятий Российской Федерации в рамках программы импортозамещения.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс выполненных исследований дал возможность разработать основы технологии получения высокочистых Cd и Те квалификации 7N, а также Zn квалификации 6N кристаллизационными методами с предварительной очисткой исходного сырья дистилляцией.

На основании проведенного анализа теплофизических свойств Cd, Zn, Те и конструкционных материалов оснастки обоснован выбор графита в качестве материала, используемого для изготовления тигля, определены его конструкционные особенности.

Рассмотренные особенности рафинирования Cd, Zn и Te кристаллизационными методами при очистке от примесей с различными характеристиками (коэффициентами) разделения позволили подобрать технологические параметры процесса эффективной очистки материалов методом НК кристаллизации с дальнейшей ЗП.

Проведенные эксперименты по кристаллизации Cd, Zn и Te позволили получить Cd, Te квалификации 99.9999% (7N) и Zn квалификации 99.99998% (6N8) по 30 основным примесям в качестве компонентов при выращивании монокристаллов CdTe и  $Cd_xZn_{1-x}$ Te для детекторных элементов. Выход годного продукта с учетом рецикла сырья на предыдущих стадиях очистки составил около 85%.

Полученные результаты создали научно-технический задел для разработки опытно-промышленного оборудования с целью обеспечения планируемого запуска производства для нужд предприятий радиоэлектронной промышленности РФ.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Фонда содействия инновациям (Договор (Соглашение) № 627ГРНТИС5/63431 от 05.12.2020 г.) при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кондрик А.И., Ковтун Г.П.* Влияние примесей и структурных дефектов на электрофизические и детекторные свойства СТ и СZТ // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2019. № 5—6. С. 43—50.
- 2. *Беляев А.И.* Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
- 3. *Ковтун Г.П., Щербань А.П., Вирич В.Д.* Получение цинка высокой чистоты сочетанием дистилляцион-

- ного и кристаллизационного методов очистки // Вестн. Харьковского ун-та. 2004. № 619. С. 95–104.
- Потолоков Н.А., Федоров В.А. Глубокая очистка теллура и кадмия методами дистилляции и кристаллизации // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1212—1217.
- Александров Б.Н., Веркин Б.И. Очистка электролитически чистого кадмия методами зонной перекристаллизации и вакуумной дистилляции // ФММ. 1960. Т. 9. № 3. С. 362—365.
- 6. Мочалов А.М. Получение кадмия высокой чистоты методом зонной плавки // Тр. Алтайского горнометаллургического института АН Казахской ССР. 1960. Т. 9. С. 233–237.
- 7. *Киргинцев А.Н., Юделевич И.Г., Грязнова С.Г.* Распределение некоторых примесей при направленной кристаллизации кадмия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. № 7. Вып. 3. С. 47—50.
- Черняев В.Н., Зернов В.Б., Поведская Л.Г., Ершова С.А., Клофач И.И. Исследование глубокой очистки кадмия и цинка ректификацией и зонной перекристаллизацией // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 6. С. 1259—1266.
- 9. *Пфанн В.* Зонная плавка. М.: Металлургиздат, 1960. 366 с.
- Киргинцев А.Н. Математическая теория процессов зонной плавки. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. 1960. 72 с.
- 11. *Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А.* Распределение примеси при направленной кристаллизации. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
- 12. Химическая энциклопедия: в 5 томах. Т. 1—5. Гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. Энциклопедия, 1988.

- 13. Киргинцев А.Н., Грязнова С.Г., Зильберфайн З.В. Повышение чувствительности определения примеси концентрированием направленной кристаллизацией в кадмии // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. Вып. 6. С. 1069—1074.
- 14. *Киргинцев А.Н., Грязнова С.Г.* Концентрирование примесей в кадмии методом направленной кристаллизации // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 9. С. 1725—1730.
- 15. *Бельский А.А., Иванова Р.В.* Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов. М.: Наука, 1970. 100 с.
- 16. *Кондрик А.И., Ковтун Г.П.* Исследование свойств полупроводниковых материалов для детекторов ионизирующих излучений // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2003. № 6. С. 3—6.
- 17. Zázvorka J. Photoconductivity, Photoluminescence and Charge Collection in Semiinsulating CT and CZT: Doctoral thesis. Institute of Physics of Charles University Prague. 2016. p. 49.
- Zazvorka J., Hlidek P., Franc J., Pekarek J., Grill R. Photoluminescence Study of Surface Treatment Effects on Detector-Grade CTTE:In // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 250.
- 19. Павлюк М.Д., Суханова Е.А., Зыкова М.П., Воликов И.С., Каневский В.М., Субботин И.А., Подурец К.М., Павлюк Б.Ф., Иванов Ю.М. Математическое моделирование процесса выращивания монокристалла СdТе методом Обреимова-Шубникова //Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 1. С. 5—10. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48722.24ks

УЛК 543.612.2

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕЛЛУРА Т 000

© 2022 г. О. В. Лундовская<sup>1</sup>, А. Р. Цыганкова<sup>1, 2, \*</sup>, Н. А. Орлов<sup>2</sup>, Ф. В. Яцунов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия 
<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия 
<sup>3</sup>ООО "СибХимТехнологии", ул. Химзаводская, 11/26, Бердск, 633004 Россия 
\*e-mail: alphiya@yandex.ru
Поступила в редакцию 14. 22.2021 г.

Поступила в редакцию 14.12.2021 г. После доработки 24.06.2022 г. Принята к публикации 27.06.2022 г.

Исследование посвящено разработке унифицированной методики АЭС-ИСП, позволяющей оценить чистоту металлического теллура и примесный состав полупродуктов технологии получения теллура марки Т 000. Процесс получения состоит из двух последовательных стадий: гидрометаллургической переработки концентрата пылей электрофильтров, основанной на классической гидрометаллургической схеме переработки анодных шламов медного производства, и электролитического выделения теллура с последующей восстановительно-рафинирующей плавкой для получения металлического теллура. Для оперативного аналитического контроля технологии получения теллура марки Т 000 разработана атомно-эмиссионная спектральная методика. Выбраны аналитические линии, мощность индуктивно-связанной плазмы, оптимально-компромиссная концентрация матричного компонента и оценена правильность разработанной методики. В литературе отсутствуют экспрессные универсальные методики химического анализа металлического теллура, промежуточных продуктов разной степени чистоты и исходного сырья. Предложенная методика позволяет определять до 61 примеси с пределами обнаружения в интервале от  $n \times 10^{-7}$  до  $n \times 10^{-4}$  мас. % и внутрилабораторной прецизионностью не более 25%. Информация о содержании аналитов, полученная согласно предложенной методике, позволяет оптимизировать параметры технологического процесса, делать заключения о качестве исходного сырья и соответствии конечной продукции - металлического теллура — указанной марке Т 000. Полученные данные о химическом составе конечного продукта, промежуточных продуктов и сырья наглядно демонстрируют эффективность каждого этапа в предложенной схеме получения чистого теллура.

Ключевые слова: теллур и его соединения, атомно-эмиссионная спектрометрия

**DOI:** 10.31857/S0002337X2209010X

## **ВВЕДЕНИЕ**

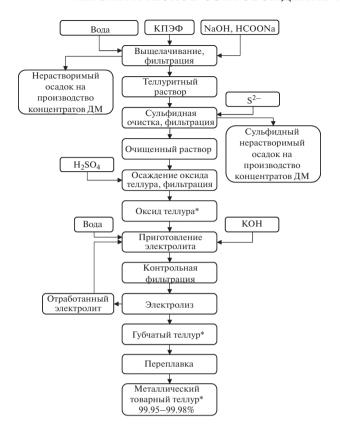
Теллур — это редкий металлоид с относительно низким содержанием в земной коре: 0.001—0.005 г/т (для сравнения: содержание золота в земной коре 0.0031 г/т, платины 0.0037 г/т) [1]. Металлический теллур и его соединения востребованы во многих сферах современного наукоемкого производства. В частности, стекла тройной системы Ge—Sb—Те прозрачны в дальнем ИК-диапазоне, а также испытывают быстрые и обратимые фазовые превращения при облучении лазерным лучом, что используется в технологии изготовления DVD-дисков [2]. Он широко используется в производстве полупроводников CdTe [3, 4], CdZnTe [5—7], BiTe [8, 9]. Значительная часть производимого в настоящее время теллура идет на изготовление высоко-

эффективных фотогальванических элементов для солнечных электростанций.

Диоксид теллура является ключевым компонентом при изготовлении стекол, обладающих уникальными свойствами: низкой температурой плавления, высоким показателем преломления и диэлектрической постоянной, прозрачностью в инфракрасной области [10, 11].

Основные промышленные источники для производства теллура — анодные шламы электролитического рафинирования меди, в значительно меньших масштабах щелочные съемы рафинирования чернового свинца и иные полупродукты металлургических производств [12, 13].

Данное исследование посвящено аналитическому сопровождению процесса получения тел-



**Рис. 1.** Общий технологический процесс получения теллура марки Т 000 на OOO "СибХимТехнологии".

лура Т 000 путем обогащения продуктов аффинажного производства — гидроксидных осадков (ГО) с относительно высоким содержанием теллура. К образованию ГО неблагородных металлов от концентратов пылей электрофильтров (КПЭФ) приводит переработка полупродуктов аффинажного производства от концентратов драгоценных металлов (ДМ) ПАО "ГМК "Норильский никель" с последующей гидрометаллургической переработкой КПЭФ по извлечению ДМ.

С 2011 года на предприятии ООО "СибХим-Технологии" после ряда укрупненных испытаний была разработана и внедрена опытно-промышленная переработка ГО неблагородных металлов от КПЭФ, поступающих с ОАО "Красцветмет". ГО от КПЭФ содержат в себе цветные металлы, основными из которых являются Te, Pb и Sn. ДМ представлены в полном составе — Au, Ag и металлы платиновой группы. За основу оригинальной схемы технологического производства была взята типовая схема гидрометаллургической переработки анодных шламов медного производства, в которую были внесены изменения. В настоящее время сырье, поступающее с ОАО "Красцветмет", характеризуется высоким содержанием свинца, что приводит к увеличению содержания данного примесного элемента в оксиде теллура – продукте для электроэкстракции теллура. Этим обусловлена необходимость оптимизации процесса очистки с целью получения теллура марки Т 000 (ГОСТ 17614-2018 [14]). Описанные в литературе методики анализа теллурсодержащих соединений трудоемки и/или не приспособлены к столь разнообразным объектам (не только форма присутствия теллура, но и содержание примесей и сопутствующих компонентов, обусловленных технологией очистки). Для достижения цели рационально применить постадийный аналитический контроль современным многоэлементным методом, например атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Общий технологический процесс получения теллура, внедренный на предприятии ООО "Сиб-ХимТехнологии", можно разделить на две последовательных стадии: гидрометаллургическая переработка КПЭФ и электроэкстракция теллура из щелочного электролита с последующей восстановительно-рафинирующей плавкой.

На первом этапе гидрометаллургической переработки КПЭФ проводят выщелачивание (70°С) в растворе NaOH (80–100 г/л) при соотношении ТВ :  $\mathcal{K}=1$  : 3. При этом в раствор переходят Se, Sn, Te, частично Pb (до 10 мас. %) и ряд примесных элементов, таких как Bi, Cu, Fe, Ni, Sb, Zn. На втором этапе проводят очистку теллуритных растворов введением сульфид-ионов  $S^{2-}$ , которые приводят к осаждению некоторых элементов, например Pb, Se, Sn и ДМ. На последнем этапе переработки ГО проводят осаждение оксида теллура раствором серной кислоты из очищенного раствора теллурита натрия.

Электроэкстракция теллура из щелочного электролита проводится по следующей схеме: промытый от избытка натрия и отжатый оксид теллур растворяют в растворе КОН, после чего проводят процесс электролиза при концентрациях теллура 100-120~г/л. В результате электролиза образуется плотный катодный осадок — губчатый теллур с содержанием основного компонента 99.5-99.9%. После нейтрализации и подсушивания теллуровую губку направляют на восстановительно-рафинирующую плавку. На рис. 1 представлена общая схема получения теллура марки Т 000, разработанная и внедренная на ООО "СибХимТехнологии".

Для характеризации исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов, а также для выбора или оперативного изменения технологического процесса требуется аналитический контроль на всех стадиях процесса. Наибольшее внимание следует уделять примесям As, Fe, K, Na, Pb, Se, Sn, присутствие которых связано как с исходным материалом (КПЭФ), так и с технологией получения. Следует отметить, что кроме перечисленных элементов ГОСТ 17614-2018 на теллур Т 000 регламентирует содержание Al, Cu, Ni и Si.

Для решения поставленной задачи целесообразно применять многоэлементные спектральные методы. При аналитическом контроле теллура высокой чистоты используют методику ГОСТ 24977.2-81 [15], основанную на методе атомноэмиссионной спектрометрии с возбуждением в дуге постоянного тока. Образцы сравнения и исследуемый образец готовят растворением в кислотах, далее полученные растворы упаривают на графитовом коллекторе. Данные методики позволяют определять 15 аналитов (Ag, Al, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn) с пределами обнаружения (ПО) на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-3}$  мас. %.

Авторы методики количественного химического анализа (**KXA**) диоксида теллура [16] растертую до мелкодисперсного состояния пробу TeO<sub>2</sub> смешивали с графитовым порошком, содержащим 30% NaCl, в соотношении 1 : 1 по массе. Далее определение примесей проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с двухструйным дуговым плазмотроном (**АЭС-ДДП**). Методика позволяет определить 36 аналитов (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Sn, Ta, Ti, Tl, V, W, Zn) с ПО на уровне 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> мас. %.

Анализ металлов и их оксидов при помощи приведенных методик — трудоемкий процесс. Пробоподготовка включает в себя растворение пробы, упаривание раствора на графитовом порошке и последующее последовательное разбавление графитовым порошком или спектральным буфером. В ходе подобной пробоподготовки трудно избежать загрязнения пробы и обеспечить экспрессность процедуры анализа.

Использование АЭС ИСП для анализа теллура, его оксида и других теллурсодержащих полупродуктов предпочтительней, так как процесс пробоподготовки сводится к растворению навески образца и приготовлению линейки растворов. Преимуществом является построение градуировочных зависимостей с использованием коммерчески доступных многоэлементных растворов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ выполняли методом АЭС-ИСП с использованием спектрометра высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo, Великобритания). Для растворения проб (сырье, промежуточный оксид теллура, теллур разной чистоты) использовали минимальные объемы концентрированных минеральных кислот:  $HNO_3$  ОСЧ 27-5 и HCl ОСЧ 20-4 дополнительно очищенных перегонкой без кипения; соотношение кислот HCl:  $HNO_3 = 3:1$ . Растворение проводили при нагревании (95– $100^{\circ}$ C) в открытых сосудах при 1 атм. Масса навески 100 мг для КПЭФ, 300-500 мг для оксида теллура и теллура металлического. Для разбавления головных растворов проб использовали 1 М раствор HCl или 1 М смесь HCl:  $HNO_3 = 3:1$ . Ре-

гистрацию первичных данных — спектров эмиссии — проводили в стандартных условиях, описанных в статье [17].

Для выбора аналитических линий (АЛ), свободных или подверженных минимальному влиянию со стороны матричного компонента, регистрировали полный спектр раствора, содержащего 70 мг/мл теллура, и раствор с тем же количеством матричного компонента и добавкой многоэлементных стандартных (МЭС) растворов 1, 2, 3, 4 и 5 ("Скат", Новосибирск) и одноэлементных лабораторных стандартов МПГ (кроме Os).

Для изучения влияния концентрации матричного компонента на аналитические сигналы ( $\mathbf{AC}$ ) аналитов были приготовлены растворы, содержащие теллур в концентрации от 0 до 70 г/л с добавкой растворов МЭС 1, 2, 3, 4, 5 и одноэлементных лабораторных стандартов МПГ (кроме Os). Для коррекции возможных матричных помех использовали внутренний стандарт — иттрий с концентрацией металла 50 мкг/мл.

Влияние мощности на интенсивность АЛ изучали в интервале 750—1350 Вт с шагом в 200 Вт при стандартном потоке аргона через распылитель 0.7 л/мин. В ходе эксперимента регистрировали спектры растворов, содержащих 40 г/л теллура и добавку аналитов.

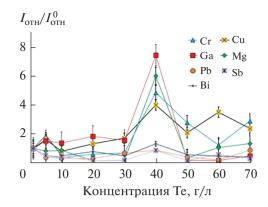
Чтобы оценить достоверность определения аналитов,  $\Pi O$  которых находятся в диапазоне от  $1 \times 10^{-7}$  до  $4 \times 10^{-4}$  мас. %, вводили примеси с концентраций в 2-10 раза выше  $\Pi O$ . Для приготовления образцов с введенными примесями к пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС.

Концентрация аналитов во всех экспериментах составила 0.2 мкг/мл. Растворы МЭС содержали следующие аналиты:

- 1: Al, Ca, Cd, Fe, K, P, Mg, Mn, Na, Cr, Zn 50 мкг/мл; Li 10 мкг/мл;
  - 2: B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti 50 мкг/мл;
- 3: Ba, Sr 20 мкг/мл; Be, Ag, Au 10 мкг/мл; As, Sn, Pb, Rb, Se, Sb 50 мкг/мл; Hg 5 мкг/мл;
  - 4: W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Zr 50 мкг/мл;
- 5: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm 50 мкг/мл; Yb 25 мкг/мл.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При АЭС-ИСП чистого теллура важно обеспечить минимальные ПО примесных элементов. Достигнуть низких ПО, не прибегая к отделению матричного компонента и концентрированию примесей, можно при анализе растворов с высоким содержанием матричного компонента. При этом необходимо добиться высокого АС аналита при минимальном уровне флуктуации фона. В ходе разработки методик КХА указанных объектов был проведен выбор спектральных линий, концентрации матричного компо-



**Рис. 2.** Зависимости  $I_{\text{отн}}/I_{\text{отн}}^0$  примесных элементов от концентрации теллура в растворе.

нента, мощности ИСП, выполнена оценка ПО аналитов и правильности их определения.

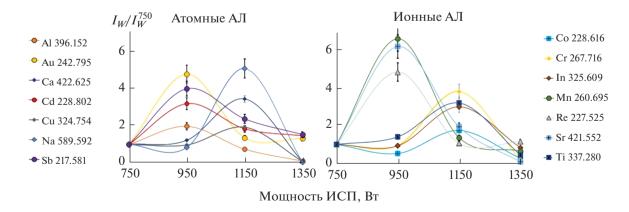
Выбор АЛ. Принимая во внимание все особенности профиля спектра теллура, было изучено более 100 спектральных линий, в качестве АЛ выбраны линии для 61 аналита и элемента внутреннего стандарта. Список АЛ с достаточной относительной интенсивностью и минимальным уровнем спектральных интерференций приведен в табл. 1 (I— атомные линии, II— ионные линии).

Выбор концентрации матричного компонента. Для унификации методик анализа теллура и его соединений целесообразно использовать единый набор образцов сравнения, например на основе водных или слабокислых растворов. По этой причине необходимо изучить влияние концентрации матричного компонента на АС аналитов. Для оценки уровня влияния концентрации матричного компонента на АС аналитов пользовали следующую относительную величину:  $I_{\text{отн}} = (I_{\text{Те+добавка}} - I_{\text{Те}})/S_{\phi}$ , где  $(I_{\text{Те+добавка}} - I_{\text{Те}})$  — чистый сигнал аналита для раствора, содержащего теллур (от 0 до 70 г/л);  $S_{\phi}$  — среднеквадратичное отклонение (**СКО**) сигнала фона при регистрации спектров раствора,

содержащего теллур (от 0 до 70 г/л). На рис. 2 для удобства сопоставления изменения  $I_{\text{отн}}$  для АЛ, обладающих различной интенсивностью, значения  $I_{\text{отн}}$  нормировали на отношение  $I_{\text{отн}}^0$  для раствора с концентрацией теллура 0 г/л. В качестве примера приведены некоторые АЛ: Ві 223.061, Ст 283.562, Cu 327.396, Ga 294.364, Mg 280.270, Pb 220.353, Sb 217.581 нм. Видно, что максимум отношения  $I_{\text{отн}}/I_{\text{отн}}^0$  наблюдается при концентрации теллура 40 г/л, в дальнейшем все эксперименты проводили при указанной концентрации матричного компонента. Для выбранной концентрации матрицы экспериментально показано наличие депрессирующего влияния на АС некоторых аналитов. При этом применение внутреннего стандарта Ү полностью компенсирует эффекты и позволяет исключить систематические погрешности при определении аналитов.

**Выбор мощности ИСП.** При выборе оптимальной мощности плазмы принимали во внимание тип АЛ (атомные и ионные). Как и при выборе оптимальной концентрации теллура, оценивали относительную интенсивность АС при разной мощности  $I_W$ . Значения  $I_W$ для текущей мощности нормировали на значение  $I_W$ для начальной мощности ИСП — 750 Вт ( $I_W^{750}$ ). На рис. 3 представлены зависимости  $I_W/I_W^{750}$  от мощности плазмы для атомных и ионных АЛ.

Зависимости, представленные на рис. 3, демонстрируют наличие двух экстремумов при мощности 950 и 1150 Вт, видно, что наличие экстремумов не зависит от типа АЛ. Повтор эксперимента в интервале 950—1150 Вт с шагом 100 Вт показал, что наибольшее количество АЛ достигает максимума  $I_W$  при мощности ИСП 1150 Вт (см. рис. 4), по этой причине указанная мощность была выбрана в качестве оптимально-компромиссной и использована для всех дальнейших экспериментов.



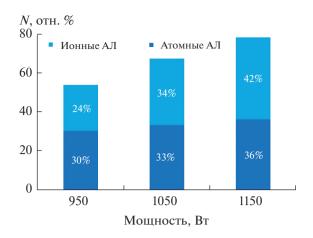
**Рис. 3.** Зависимости  $I_W/I_W^{750}$  примесных элементов от мощности плазмы для атомных и ионных АЛ.

Таблица 1. АЛ для АЭС-ИСП теллура и его соединений

Элемент	λ, нм	Тип	Элемент	λ, нм	Тип	Элемент	λ, нм	Тип
Λα	328.068	I	Gd	335.047	II	Rb	780.023	I
Ag	338.289	I	Hf	232.247	II	Re	227.525	II
Al	394.401	I	111	339.980	II	Ru	240.272	II
Al	396.152	I	Hg	194.227	II	Ku	349.894	I
As	189.042	I	Но	345.600	II		216.999	I
AS	197.262	I	110	339.898	II	Pb	220.353	II
Au	242.795	I	In	325.609	I		261.418	II
Au	267.595	I	111	230.606	II	Sb	217.581	I
В	249.773	I	Ir	212.861	II	Sc	361.384	II
Б	249.678	I	11	205.222	I	SC	363.075	II
Ba	455.403	II	K	766.490	I	Se	196.090	I
Da	493.409	II	Li	670.784	I	Sc	241.350	I
Be	234.861	I	La	333.749	II	Si	251.611	I
DC	313.107	II	La	412.323	II	31	288.158	I
Bi	223.061	I	Lu	261.542	II	Sm	330.639	II
Ca	393.366	II	Lu	291.139	II		189.989	II
Ca	396.847	II	Mg	279.553	II	Sn	283.999	I
Cd	226.502	II	IVIg	280.270	II		242.949	I
Cu	228.802	I	Mn	259.373	II	Sr	407.771	II
Ce	404.4076	II	IVIII	260.569	II	51	421.552	II
Co	228.616	II	Mo	202.030	II	Ta	263.558	II
Co	238.892	II	IVIO	284.823	II	Tb	332.440	II
Cr	205.562	II	Na	589.592	I	10	350.917	II
CI	267.716	II	Nb	313.079	II	Ti	323.452	II
Cu	324.754	I	Nd	406.109	II	11	334.941	II
Cu	327.396	I	INU	401.225	II	Tm	346.220	II
Dy	353.170	II	Ni	231.604	II	V	309.311	II
Dy	364.540	II	P	177.495	I	•	292.402	II
Er	323.058	II	1	178.284	I	Y	224.306	II
Li	337.271	II	Pd	340.458	I	1	371.030	II
Eu	381.967	II	ru	342.124	I	Yb	328.937	II
Lu	412.970	II	Pt	214.423	II	10	369.419	II
	259.837	II	1 (	265.945	I	W	207.911	II
Fe	239.562	II	Pr	414.311	II	, vv	224.875	II
	259.940	II	11	422.535	II	Zn	213.856	II
Ga	294.364	I	Rh	343.489	I	Zr	339.198	II
	403.298	I	KII	369.236	I	<b>Z</b> 1	343.823	II

**Оценка ПО методики.** Для оценки ПО аналитов использовали 3s-критерий:  $\Pi O = 3S_{\phi}$ , где  $S_{\phi} - CKO$  концентрации аналита в растворе, содержащем 40 г/л теллура. Величину  $S_{\phi}$  рассчитывали из 10-12 значений с использованием самого чистого об-

разца теллура, имеющегося в нашем распоряжении (6N). Результаты оценки ПО и сравнение их с опубликованной ранее инструментальной методикой анализа диоксида теллура методом АЭС-ДДП [16] представлены в табл. 2.



**Рис. 4.** Процент АЛ с максимальным значением  $I_{\rm AC}$  при различных мощностях ИСП.

Методика [16] позволяет определять 36 аналитов, в том числе Ge и Tl, которые не определяли методом АЭС-ИСП. Разработанная методика АЭС-ИСП позволяет определять 61 аналит, в том числе 17 важных технологических примесей — Ag, Al, As, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb и Sb [14]; 5 МПГ — Ir, Pd, Pt, Rh и Ru; 15 РЗЭ — Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Yb. ПО для большинства аналитов (за исключением Cu, Fe, Ga, Pb и Sn) по разработанной методике АЭС-ИСП ниже в среднем на 1 порядок величины, что объясняется более широким диапазоном доступных длин волн и приборными возможностями при детектировании сигнала.

Оценка правильности методики. Для проверки правильности разработанной методики проводили эксперимент "введено—найдено". В качестве примера в табл. 3 представлены результаты экспе-

Таблица 2. Сравнение ПО для опубликованной методики [16] и разработанной АЭС-ИСП

Аналит	ПО, ма			ПО, мас. %		
Апалит	[16]	АЭС ИСП	Аналит	[16]	АЭС ИСП	
Ag	$3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	Mo	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	
Al	$5 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-6}$	Na	_	$2 \times 10^{-6}$	
As	$8 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	Nb	$9 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	
Au	$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	Nd	_	$3 \times 10^{-6}$	
В	_	$3 \times 10^{-6}$	Ni	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	
Ba	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-7}$	P	_	$5 \times 10^{-5}$	
Be	$3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-7}$	Pb	$5 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$	
Bi	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	Pd	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	
Ca	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-6}$	Pr	_	$7 \times 10^{-6}$	
Cd	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-6}$	Pt	$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	
Ce	_	$7 \times 10^{-6}$	Rb	_	$2 \times 10^{-5}$	
Co	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-6}$	Re	_	$4 \times 10^{-6}$	
Cr	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	Rh	_	$7 \times 10^{-5}$	
Cu	$6 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	Ru	_	$3 \times 10^{-5}$	
Dy	_	$1 \times 10^{-6}$	Sb	$8 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$	
Er	_	$3 \times 10^{-6}$	Sc	$4 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-7}$	
Eu	_	$4 \times 10^{-7}$	Se	_	$6 \times 10^{-5}$	
Fe	$3 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	Si	_	$2 \times 10^{-5}$	
Ga	$8 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-5}$	Sm	_	$1 \times 10^{-5}$	
Ge	$2 \times 10^{-4}$	_	Sn	$3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-4}$	
Gd	_	$4 \times 10^{-6}$	Sr	_	$1 \times 10^{-7}$	
Hf	$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	Ta	$3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	
Hg	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-6}$	Tb	_	$3 \times 10^{-6}$	
Но	_	$2 \times 10^{-6}$	Ti	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	
In	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	T1	$4 \times 10^{-5}$	_	
Ir	_	$1 \times 10^{-4}$	Tm	_	$1 \times 10^{-6}$	
K	_	$1 \times 10^{-4}$	V	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-6}$	
La	$4 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-6}$	W	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-5}$	
Li	_	$1 \times 10^{-5}$	Yb	_	$1 \times 10^{-7}$	
Lu	_	$2 \times 10^{-7}$	Zn	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	
Mg	$4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	Zr	_	$3 \times 10^{-7}$	
Mn	$3 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$				

**Таблица 3.** Результаты эксперимента "введено—найдено" (P = 0.95 для n = 3-5)

Элемент	ПО, мас. %	Введено, мас. %	Найдено, мас. %	S <sub>r</sub> , %
Ba	$3 \times 10^{-7}$	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	9
Cd	$1 \times 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.5 \pm 1.2) \times 10^{-6}$	13
Co	$1 \times 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.2 \pm 1.2) \times 10^{-6}$	15
Cu	$1 \times 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.8 \pm 1.9) \times 10^{-6}$	22
Mg	$1 \times 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	2
Mn	$1 \times 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.7 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	7
Ru	$3 \times 10^{-5}$	$(8.0 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	$(8.0 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	13
Sc	$2 \times 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.8 \pm 0.8) \times 10^{-6}$	9
Sr	$1 \times 10^{-7}$	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	9
V	$1 \times 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.9 \pm 1.0) \times 10^{-6}$	11
Zr	$3 \times 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.6 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	11

Таблица 4. Результаты АЭС-ИСП аналитов в различных объектах

Этомонт	Содержание, мас. %						
Элемент	КПЭФ	1	2	3			
Ag	$(8.4 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$H/o(3 \times 10^{-6})$	$H/O(3 \times 10^{-6})$	$H/O(3 \times 10^{-6})$			
Al	Нет данных	$1.40 \pm 0.11$	$0.16 \pm 0.06$	$H/O(8 \times 10^{-6})$			
As	$0.15 \pm 0.03$	$0.8 \pm 0.2$	$0.10 \pm 0.05$	$H/O(1 \times 10^{-5})$			
Au	$(5.2 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$H/O(2 \times 10^{-6})$	$H/O(2 \times 10^{-6})$	$H/O(2 \times 10^{-6})$			
Cu	$(3.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(4.7 \pm 1.4) \times 10^{-4}$	$(5 \pm 3) \times 10^{-4}$			
Fe	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$H/O(5 \times 10^{-5})$	$H/O(5 \times 10^{-5})$			
Ga	Нет данных	$(7.1 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$H/O(2 \times 10^{-5})$	$H/O(2 \times 10^{-5})$			
Ir	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$H/O(1 \times 10^{-4})$	$H/O(1 \times 10^{-4})$	$H/O(1 \times 10^{-4})$			
K	Нет данных	$(1.03 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	$1.8 \pm 0.6$	$(9 \pm 6) \times 10^{-3}$			
Mo	Нет данных	$1.0 \pm 0.2$	$(4.0 \pm 1.9) \times 10^{-2}$	$H/O(3 \times 10^{-6})$			
Na	Нет данных	$0.157 \pm 0.014$	$(9 \pm 3) \times 10^{-2}$	$H/O(2 \times 10^{-6})$			
P	Нет данных	$0.243 \pm 0.014$	$(3.4 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	$H/O(5 \times 10^{-5})$			
Pb	8–25	$0.34 \pm 0.02$	$(4.9 \pm 1.9) \times 10^{-2}$	$(6 \pm 2) \times 10^{-3}$			
Pd	$(4.5 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$H/O(3 \times 10^{-6})$	$H/O(3 \times 10^{-6})$	$H/O(3 \times 10^{-6})$			
Pt	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$H/O(2 \times 10^{-5})$	$H/O(7 \times 10^{-5})$	$H/O(2 \times 10^{-5})$			
Rh	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$H/O(7 \times 10^{-5})$	$H/O(7 \times 10^{-5})$	$H/O(7 \times 10^{-5})$			
Sb	$0.13 \pm 0.03$	$(7.5 \pm 0.5) \ 10^{-2}$	$(2.1 \pm 1.1) \times 10^{-2}$	$H/O(6 \times 10^{-5})$			
Se	5—11	$2.02\pm0.08$	$0.20 \pm 0.11$	$0.403 \pm 0.014$			
Sn	8–16	$2.9 \pm 0.9$	$0.74 \pm 0.06$	$H/o(4 \times 10^{-4})$			
V	Нет данных	$(4.5 \pm 0.6) \ 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$H/o(1 \times 10^{-6})$			
W	Нет данных	$0.39 \pm 0.15$	$H/O(4 \times 10^{-5})$	$H/O(4 \times 10^{-5})$			
Zn	$(5.2 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(4.0 \pm 0.2) \ 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	$H/O(3 \times 10^{-6})$			

римента "введено—найдено" для некоторых примесей. Результаты "найдено" в пределах доверительного интервала совпадают с результатами "введено" для изученных аналитов, внутрилабораторная прецизионность при этом не превышает 25%, что удовлетворяет критериям количественного определения.

Анализ реальных объектов. Разработанная АЭС-ИСП-методика была применена для оперативного аналитического контроля. В табл. 4 представлены результаты анализа актуального исходного сырья: КПЭФ, оксида теллура после выщелачивания и обезблагораживания (1), катодного губчатого теллура (2), теллура металлического (3). На рис. 1 знаком "\*" отмечены этапы, на которых были получены перечисленные объекты: осаждение и фильтрация  $TeO_2$  (1), электролизный процесс получения губчатого теллура (2), восстановительно-рафинирующая плавка (3). В первом столбце представлен усредненный примесный состав КПЭФ, определенный в аналитическом центре OAO "Красцветмет".

При разработке методики использовали единый набор образцов сравнения на основе слабокислых растворов с добавлением внутреннего стандарта, что позволило достоверно определять примесный состав не только конечного продукта, но и полупродуктов ключевых этапов технологического процесса получения теллура.

Результаты АЭС-ИСП наглядно демонстрируют эффективность каждого этапа процесса. Прослеживается соответствие состава продукта и этапа технологической схемы. После гидрометаллургического этапа в исследуемых продуктах полностью отсутствуют Ag, Au, Ir, Pd, Pt и Rh на уровне концентраций  $2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$  мас. %. Губчатый теллур после электролизного процесса содержит существенные количества калия — 1.8 мас. %. Видно, что применение предложенной схемы позволяет эффективно отделить все основные компоненты ГО из КПЭФ — Pb, Se и Sn — с уровнем концентраций от  $n \times 10^{-1}$  мас. % и ниже.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика КХА контроля продуктов и полупродуктов приведенного технологического процесса получения теллура марки Т 000 на ООО "СибХимТехнологии" с высокой эффективностью реализует аналитические возможности метода АЭС-ИСП, при этом решает все производственные задачи. Явными достоинствами методики АЭС-ИСП является возможность использования высокой концентрации матричного компонента (до 40 г/л) и внутреннего стандарта, что при анализе конечного продукта обеспечивает достоверное определение как редких, так и распространенных примесей. При аналитическом контроле полупродуктов, характеризующихся значительным содержанием примес-

ных элементов, легко прибегнуть к разбавлению. Оптимизация операционного параметра метода АЭС-ИСП — мощности индукционного разряда — позволяет достичь максимального отношения интенсивности сигналов аналитов к флуктуациям фона и в результате снизить ПО аналитов. Тщательный выбор АЛ для определяемых примесей, оптимальной концентрации основного компонента в растворе обеспечивают минимальные матричные влияния при концентрации теллура в растворе до 40 г/л.

Представленная методика позволяет определять 61 аналит с пределами обнаружения  $1 \times 10^{-7}$ — $4 \times 10^{-4}$  мас. % и внутрилабораторной прецизионностью, не превышающей 25%. Методика позволяет охарактеризовать теллур чистотой 4N8, что удовлетворяет всем требованиям нормативного документа [14].

#### БЛАГОЛАРНОСТЬ

Авторы благодарят директора ООО "СибХимТехнологии" В.В. Яцунова.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Makuei F.M., Senanayake G.* Extraction of Tellurium from Lead and Copper Bearing Feed Materials and Interim Metallurgical Products A short review // Miner. Eng. 2018. V. 115. P. 79–87. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.013
- 2. *Bureau B. et al.* Tellurium Based Glasses: a Ruthless Glass to Crystal Competition // Solid State Sci. 2008. V. 10. № 4. P. 427–433. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.017
- 3. Zaiour A. et al. Electrical Properties Study of Three Highly Purified CdTe Ingots // Phys. Procedia. 2014. V. 55. P. 470–475. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.07.068
- 4. Zaiour A., Hamié A., Hage-Ali M. Segregation Study of Some Impurities in Three Purification Process of CdTe Ingots // Phys. Procedia. 2014. V. 55. P. 464—469. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.07.067
- 5. *Del Sordo S. et al.* Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications // Sens. Mol. Diversity Preservation Int. 2009. V. 9. № 5. P. 3491–3526. https://doi.org/10.3390/s90503491
- 6. *Liu H. et al.* Purification of Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te by Physical Vapor Transport Method // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 29–30. P. 3837–3840. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.059
- 7. Wang T. et al. Study on the Behaviors of Impurities in Cadmium Zinc Telluride // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. № 2. P. 313–316. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.03.013
- 8. *Horn W., Földvari I., Denz C.* Holographic Data Storage in Photorefractive Bismuth Tellurite // J. Phys. D:

- Appl. Phys. 2008. V. 41. № 22. P. 1–9. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/224006
- 9. *Földvári I. et al.* Bismuth Tellurite a New Material for Holographic Memory // Opt. Commun. 2000. V. 177. № 1. P. 105–109. https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00560-5
- 10. *Koudelka L. et al.* The Structural Role of Tellurium Dioxide in Lead Borophosphate Glasses // J. Non.-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 124–128. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.044
- 11. *Pujari N. et al.* Effect of Li<sub>2</sub>O Content on Structural and Optical Properties of Li<sub>2</sub>O—TeO<sub>2</sub>—As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 148. P. 124—128. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109627
- 12. *Кудрявцев А.А.* Химия и технология селена и теллура. М.: Высш. шк., 1961. 286 с.

- Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 286 с.
- 14. ГОСТ 17614-2018. Теллур технический. Технические условия (с Поправкой). М.: Изд. стандартов, 2018. 12 с.
- 15. ГОСТ 24977.2-81. Теллур высокой чистоты. Спектральный метод определения примесей. М.: Изд. стандартов, 1981. С. 18—27.
- 16. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 240—244.
- 17. Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. A Procedure of ICP-AES Analysis of Silicon Using Microwave Digestion and Preconcentration // J. Anal. Chem. 2015. V. 7. № 1. P. 28–31. https://doi.org/10.1134/S1061934815010153

УДК 669.2/.8

# ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СЛИТКОВ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННОГО БЕСЩЕЛЕВОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $Ti_2MnAl$

© 2022 г. Д. Н. Борисенко<sup>1, \*</sup>, Э. В. Девятов<sup>1</sup>, В. Д. Есин<sup>1</sup>, Н. Н. Колесников<sup>1</sup>, О. Ф. Шахлевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: bdn@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г. После доработки 31.05.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Работа посвящена получению объемных слитков спин-поляризованного бесщелевого полупроводника  $Ti_2MnAl$  (сплав Гейслера).  $Ti_2MnAl$  получали из элементарных титана, марганца и алюминия левитационной плавкой с использованием высокочастотного индукционного нагрева в атмосфере аргона, а также электродуговой плавкой в гарнисаже в атмосфере гелия. Детально изучены механизм и кинетика кристаллизации расплава.

**Ключевые слова:** сплав Гейслера, индукционная плавка, электродуговая плавка, гарнисаж, прецизионная металлургия

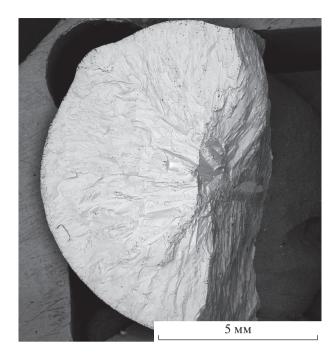
**DOI:** 10.31857/S0002337X22090032

## **ВВЕДЕНИЕ**

В области разработки новых материалов в настоящее время большой интерес представляют тройные сплавы Гейслера. Занимая промежуточное положение между бинарными интерметаллидами (фазы Юм-Розери, Лавеса и др.) и высокоэнтропийными сплавами, сплавы Гейслера обладают многообразием физических свойств, связанных с особенностями электронной структуры и магнитоупругих взаимодействий, обусловленных симметрией кристаллической решетки: магнитной памятью формы, обменным смещением, магнитокалорическим эффектом, магнитосопротивлением и большим эффектом Холла [1]. Свойства этих сплавов сильно зависят от химического состава, кристаллической структуры, способов получения, температуры отжига, скорости нагрева и охлаждения, давления и приложенного магнитного поля — все это затрудняет выявление факторов, ответственных за конкретные явления, и исследование механизмов магнитоструктурных переходов [2]. Современные способы получения тонких пленок благодаря своей универсальности используют повсеместно в экспериментах по выявлению новых свойств и фундаментальных открытий в физике твердого тела. Физико-химические особенности тонкопленочных технологий наряду с огромными преимуществами имеют и ряд существенных недостатков, затрудняющих интерпретацию результатов измерений. Получение объемных образцов высокого структурного совершенства является нетривиальной задачей, особенно для таких материалов, как сплавы Гейслера. Поэтому поиск, развитие и совершенствование способов получения объемных слитков сплавов Гейслера является важным направлением прецизионной металлургии.

В металлургии прецизионных сплавов для получения требуемых характеристик используют в различном сочетании большинство существующих химических элементов [3]. Следует отметить, что многочисленные опубликованные диаграммы состояния тройных систем требуют существенной доработки с учетом влияния примесей на положение фазовых областей, что существенно осложняет поиск оптимальных технологических схем выплавки, кристаллизации и передела тройных сплавов.

Влияние физико-химических свойств марганца на особенности технологии изготовления сплавов с его участием изучено недостаточно полно, несмотря на большое количество работ, посвященных сплавам на основе Al—Mn [4]. При кристаллизации и последующем охлаждении марганец претерпевает превращения ( $\delta \to \gamma \to \beta \to \alpha$ ), сопровождающиеся существенным изменением кристаллической структуры с высокой объемной усадкой при затвердевании (до 4.5%) [5]. Эти превращения обладают большим гистерезисом и зависят от



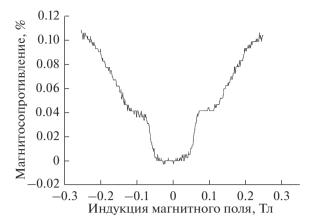
**Рис. 1.** Изображение скола слитка Ti<sub>2</sub>MnAl.

скорости кристаллизации и охлаждения отливок. Следует отметить, что структура слитка играет решающую роль в формировании физических свойств такого класса прецизионных сплавов. Анизотропия физических свойств и их улучшение часто достигаются созданием специальных текстур при кристаллизации расплава. При учете этих особенностей возможно получение марганецсодержащих тройных сплавов Гейслера с требуемым сочетанием свойств. Высокая стоимость металлических порошков, требование к наличию инертной атмосферы для защиты поверхности металла от окисления, сложность получения материала в компактном состоянии – все это ограничивает использование порошковой металлургии для получения чистых металлов и сплавов строго стехиометрического состава.

Цель работы — разработка гибридных технологий получения прецизионных сплавов на стыке порошковой металлургии, электродуговой плавки в гарнисаже в защитной атмосфере в сочетании с гетерофазными химическими реакциями, что является перспективным направлением для формирования заданной структуры слитка и точности воспроизведения химического состава сплавов Гейслера.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

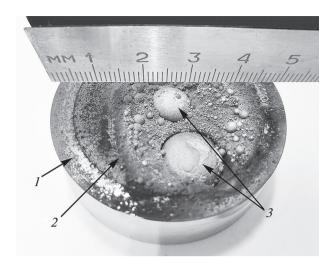
Получение  $Ti_2MnAl$  в виде объемных слитков проводили из элементарных Ti, Mn и Al: навески



**Рис. 2.** Зависимость магнитосопротивления от приложенного поля при  $T=15~\mathrm{K}.$ 

марганца и алюминия помещали в капсулу из титана и подвергали плавке во взвешенном состоянии с использованием высокочастотного индукционного нагрева в атмосфере инертного газа при температуре 1700-1730°C в течение 15-20 мин с последующей кристаллизацией расплава в медном водоохлаждаемом тигле. Температуру расплава контролировали при помощи радиационного пирометра Тера-50 РС-20 (ГОСТ 10627-71; ТУ 25-02.1539-75). При температуре ниже 1700°C не происходит полного взаимного растворения компонентов сплава, что, вероятно, обусловлено образованием тугоплавких промежуточных соединений, в том числе таких, которые остаются в равновесии с жидкой фазой вплоть до температуры плавления титана (наиболее тугоплавкого компонента в сплаве Ti<sub>2</sub>MnAl); увеличение температуры выше 1730°C нецелесообразно; продолжительность плавки 15-20 мин была обусловлена полной гомогенизацией расплава. На рис. 1 показана электронная микрофотография скола полученного слитка Ti<sub>2</sub>MnAl, на поверхности которого в 10 точках был проведен микрорентгеноспектральный анализ, подтвердивший стехиометрический состав слитка. Монокристаллические образцы в виде чешуек размером ~100 мкм, полученные раскалыванием объемного слитка и сортировкой под микроскопом МБС-10, демонстрируют характерную для Ti<sub>2</sub>MnAl зависимость магнитосопротивления от приложенного поля при температуре 15 К (рис. 2), что подтверждает однородность состава слитков и пригодность предложенной методики для получения сплавов Гейслера [6].

Стоит отметить, что применение левитационной плавки ограничивает масштабируемость процесса в силу эмпирического правила: на каждый 1 см<sup>3</sup> слитка требуется до 30 кВт подводимой мощно-

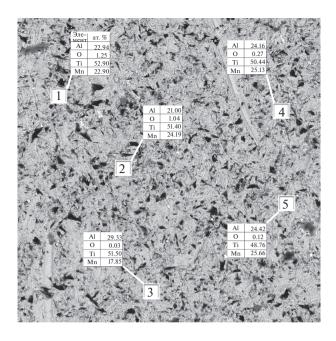


**Рис. 3.** Электродуговая плавка в гарнисаже: 1 — тигель, 2 — гарнисаж, 3 — слитки  $\mathrm{Ti}_2\mathrm{MnAl}$ .

сти. Такая плотность мощности делает предложенную методику получения Ti<sub>2</sub>MnAl энергозатратной и не позволяет получать слитки без закалочных напряжений, так как при небольшом снижении мощности для равномерной кристаллизации капля расплава падает вниз и подвергается закалке [7, 8]. Наличие в материале больших закалочных напряжений затрудняет его дальнейшую обработку, приводит к выкрашиванию при подготовке образцов и требует проведения высокотемпературного отжига в течение нескольких часов.

Для получения слитков Ti<sub>2</sub>MnAl с равномерной кристаллизацией была предложена методика электродуговой плавки в гарнисаже в атмосфере гелия [9]: в тигель, изготовленный из нержавеющей стали Х18Н9Т, расположенный в герметичной камере, позволяющей вести процесс в гарнисаже, в контролируемой атмосфере, засыпают смесь порошков титана, марганца и алюминия; над тиглем помещают электрод (катод) из вольфрама для создания электрической дуги прямой полярности; плавку проводят в атмосфере гелия при давлении 1 атм, напряжении 70 В и токе 10 А; продолжительность процесса 20 мин. Плавным снижением мощности до нуля удается получить слиток Ti<sub>2</sub>MnAl (рис. 3). На рис. 4 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа полученного слитка Ti<sub>2</sub>MnAl в 5 точках.

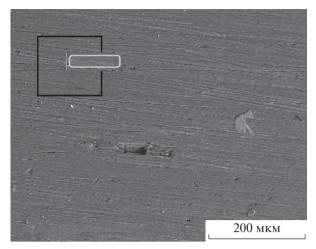
Недостатком предложенной методики является наличие оксидных пленок на поверхности металлических порошков Ті, Мп и Аl из-за высокой степени сродства к кислороду перечисленных металлов, причем в процессе электродуговой плавки алюминий (как наиболее активный металл) восстанавливает оксиды марганца и титана до выс-



**Рис. 4.** Результаты рентгеноспектрального микроанализа (ат. %).

ших оксидов за счет образования  $Al_2O_3$  и смещения стехиометрии сплава Гейслера в сторону дефицита алюминия. Поэтому методика электродуговой плавки в гарнисаже требует существенной доработки для успешного применения в области прецизионной металлургии.

С этой целью электродуговую плавку в гарнисаже проводили с участием гетерофазной химической реакции в присутствии гидрида титана(II):  $2\text{TiH}_2 + \text{Mn} + \text{Al} + \text{O}_{2(\text{пов})} = \text{Ti}_2 \text{MnAl} + 2\text{H}_2 \text{O} \uparrow$ . Гидрид титана(II) при температурах выше 300 °C разлагается [10, 11] с образованием атомарного водорода, который восстанавливает поверхностные оксиды металлов, позволяя получать прецизионный сплав стехиометрического состава Ti<sub>2</sub>MnAl. В этом случае процесс включал в себя подготовку смеси порошков алюминия, марганца и гидрида титана(II), которую засыпали в тигель и нагревали до плавления в гарнисаже плазмой дугового разряда напряжением от 65 до 70 В и током от 8 до 10 А в атмосфере гелия при давлении от 0.8 до 1 атм. Для равномерной кристаллизации слитков Ti<sub>2</sub>MnAl плавно снижали мощность до нуля. На рис. 5 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа. На рис. 6 представлен энергодисперсионный спектр образца Ti<sub>2</sub>MnAl (область на рис. 5). Из представленных данный видно, что кислород отсутствует в качестве примеси, и дефицита алюминия не наблюдается.



Элемент	С, мас. %	MDL	<i>C</i> , ат. %	Ошибка
Al $K$	16.02	0.23	26.20	8.58
Ti K	53.97	0.41	49.72	2.72
$\operatorname{Mn} K$	30.01	0.44	24.09	4.08

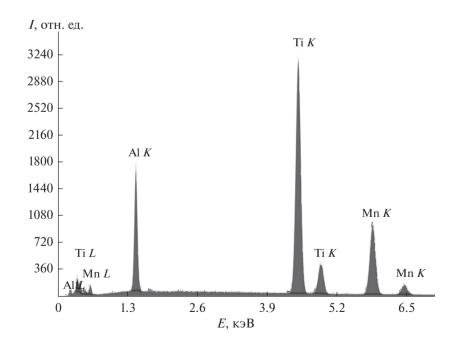
**Рис. 5.** Результаты рентгеноспектрального микроанализа слитка  $Ti_2MnAl$ , полученного электродуговой плавкой в присутствии  $TiH_2$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

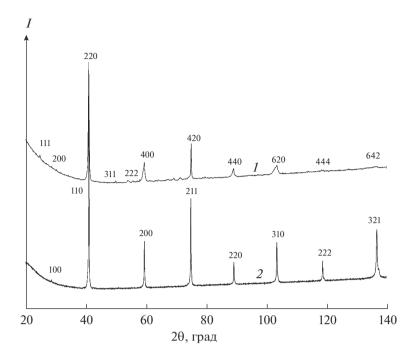
Фазовый анализ образцов проводили методом рентгеновской дифракции с поверхности шлифов полученных слитков и образцов, измельченных до состояния порошка, на дифрактометре

Siemens D-500 с использованием монохроматизированного Cu  $K\alpha_1$ -излучения в ступенчатом режиме с шагом  $0.02^{\circ}$ , в диапазоне углов  $10^{\circ}-140^{\circ}$ . Уточнение выполнено методом Ритвельда с использованием программы PowderCell 2.4.

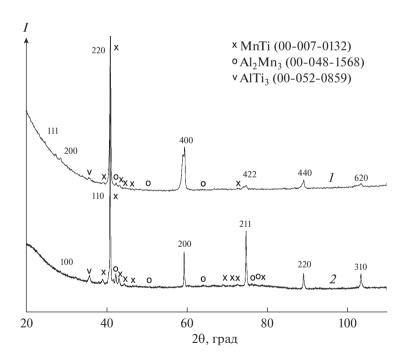
Сплавы Гейслера X<sub>2</sub>YZ обычно кристаллизуются либо в структуре типа  $Cu_2MnAl(Fm\overline{3}m)$ , либо в обратной структуре Гейслера типа  $CuHg_2Ti$  ( $F\overline{4}3m$ ) [12]. Известно, что если элементы Y и Z принадлежат олному периолу Таблины Менлелеева, то обратная структура Гейслера образуется, когда атомные номера компонентов удовлетворяют неравенству: Z(Y) > Z(X), поэтому полученное соединение Ti<sub>2</sub>MnAl также должно кристаллизоваться в обратной структуре Гейслера. В нашем случае дифрактограммы, полученные со шлифа Ti<sub>2</sub>MnAl и уточненные по методу Ритвельда, описывают простую структуру Гейслера типа Си<sub>2</sub>MnAl  $(Fm\overline{3}m)$  с параметром решетки a = 6.02 Å. Дифрактограммы порошка описывают примитивную  $(Pm\overline{3}m)$  ячейку типа CsCl, параметр которой составляет половину от параметра гранецентрированной ячейки, a = 3.01 Å. Можно предположить, что сверхструктурная упорядоченная решетка  $Fm\overline{3}m$  образуется в приповерхностных слоях образцов, а в объеме образца она идентифицируется как примитивная  $Pm\overline{3}m$  (рис. 7). Исследованные образцы подвергались дополнительному отжигу при 800°C в течение 24 ч с последующим



**Рис. 6.** Энергодисперсионный спектр образца Ti<sub>2</sub>MnAl.



**Рис. 7.** Рентгенограммы закаленных образцов  $Ti_2MnAl: 1$  — поверхность шлифа, 2 — порошок.



**Рис. 8.** Рентгенограммы отожженных образцов  $Ti_2MnAl: 1$  — поверхность шлифа, 2 — порошок.

быстрым охлаждением на воздухе. После отжига на рентгенограммах наблюдалось присутствие фаз MnTi,  $Al_2Mn_3$ ,  $AlTi_3$  при наличии основной фазы  $Ti_2MnAl\ (Pm\overline{3}m)$  (рис. 8).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные методики получения сплава Гейслера  $Ti_2MnAl$  являются перспективным направлением прецизионной металлургии. Фазо-

вый анализ образцов показал, что сплав  $Ti_2MnAl$  метастабилен при  $800^{\circ}C$  и распадается с образованием бинарных интерметаллидов. Поэтому для успешного получения крупных слитков тройных интерметаллических соединений стехиометрического состава требуется детальное изучение механизма и кинетики кристаллизации расплава.

#### БЛАГОЛАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Manna K., Sun Y., Muechler L. et al. Heusler, Weyl and Berry // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. P. 244–256. https://doi.org/10.1038/s41578-018-0036-5
- Dubenko I., Granovsky A., Lahderanta E. et al. Comparing Magnetostructural Transitionsin Ni<sub>50</sub>Mn<sub>18.75</sub>Cu<sub>6.25</sub>Ga<sub>25</sub> and Ni<sub>49.80</sub>Mn<sub>34.66</sub>In<sub>15.54</sub> Heusler Alloys. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 401. P. 1145–1149. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.11.025
- 3. *Грацианов Ю.А., Путимцев Б.Н., Молотилов Б.В. и др.* Металлургия прецизионных сплавов. М.: Металлургия, 1975. 448 с.
- 4. *Marenkin S.F., Ril' A.I.* Al–Mn Hard Magnetic Alloys as Promising Materials for Permanent Magnets (Review) // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 14.

- P. 2007–2019. https://doi.org/10.1134/S003602362014003X
- 5. *Салли А.* Марганец.; Пер. с англ. Башнина Ю.А., под ред. Бернштейна М.Л. М.: Металлургиздат, 1959. 296 с.
- Esin V.D., Borisenko D.N., Timonina A.V. et al. Spin-Dependent Transport Through a Weyl Semimetal Surface // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2020. V. 101. 155309.
   https://doi.org/10.1103/Phys.Pey.P.101.155309.
  - https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.155309
- 7. *Фогель А.А.* Индукционный метод удержания жидких металлов во взвешенном состоянии. Л.: Машиностроение, 1979. 104 с.
- 8. *Глебовский В.Г., Бурцев В.Т.* Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии. М.: Металлургия, 1974. 176 с.
- 9. *Чернышов Е.А.* Специальные плавильные печи Ч. 1. Электродуговые печи. Нижний Новгород: Изд-во НГТУ, 2014. 253 с.
- 10. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия, 1986. 128 с.
- 11. *Мюллер В., Блэкледжер Д.* Гидриды металлов; Пер. с англ. Бутова В.А. и др., под ред. Андриевского Р.А. и Ткача К.Г. М.: Атомиздат, 1973. 432 с.
- 12. Goraus J., Czerniewski J. Magnetic Properties of Ti<sub>2</sub>MnAl, Ti<sub>2</sub>FeAl and Ti<sub>2</sub>FeGa Compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. 166106. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166106

УЛК 536.46539.26

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ti–Al–Si, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ

© 2022 г. П. А. Лазарев<sup>1, \*</sup>, М. Л. Бусурина<sup>1</sup>, А. Н. Грядунов<sup>1</sup>, А. Е. Сычев<sup>1</sup>, О. Л. Боярченко<sup>1</sup>, А. В. Карпов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия \*e-mail: lazarev@ism.ac.ru

> Поступила в редакцию 23.03.2022 г. После доработки 09.06.2022 г. Принята к публикации 15.06.2022 г.

Впервые методом компактирования в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен легкий интерметаллидный сплав на основе фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  с пористостью менее 3%. Микроструктура синтезированного продукта исследована методами сканирующей электронной микроскопии и времяпролетной масс-спектроскопии. Содержание основной фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  составило 87 мас. %, фазы  $Ti_3Al-13$  мас. %. Предложен механизм фазообразования в тройной интерметаллидной системе Ti-Al-Si в процессе СВС. Повышенные значения микротвердости (9905  $\pm$  450 МПа) обусловлены формированием фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  с высоким содержанием Si (около 28.13 ат. %).

**Ключевые слова:** интерметаллиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, система Al—Ti—Si, рентгенофазовый анализ, сплав

DOI: 10.31857/S0002337X22090093

## **ВВЕДЕНИЕ**

Высокотемпературные конструкционные материалы с низкой плотностью и улучшенными механическими свойствами представляют большой интерес в автомобильной и авиакосмической промышленности [1]. Интерметаллические соединения на основе системы Ti—Al являются перспективными материалами, сочетая хорошие механические свойства, стойкость к окислению и низкую плотностью [2, 3].

Сплавы на основе титана с другими легкими элементами (алюминий, кремний) перспективны для высокотемпературных применений [3] в различных отраслях промышленности. Кремний является привлекательным компонентом для формирования армирующей составляющей  ${\rm Ti}_5{\rm Si}_3$  в композите на основе TiAl [4–7]. Это связано с тем, что фаза  ${\rm Ti}_5{\rm Si}_3$  обладает высокой твердостью и прочностью, а также проявляет хорошую химическую и механическую совместимость с матрицами на основе алюминида титана благодаря близости ее коэффициента теплового расширения (KTP) к KTP TiAl. Кроме того, Si имеет низкую плотность (2.34 г/см³), которая является важным преимуществом в снижении общего веса сплава и

изделий из него. Для системы Ti—Al кремний является одним из наиболее привлекательных элементов, повышающих сопротивление ползучести сплавов за счет фазы  ${\rm Ti}_5{\rm Si}_3$ , образующейся в качестве упрочняющей составляющей. Содержание кремния также влияет на микротвердость  $H_\mu$  тройных интерметаллидных соединений на основе Ti—Al—Si. Так, в работе [8] установлено, что увеличение содержание кремния с 3 до 60 мас. % повышает микротвердость сплавов Al—xSi-2Ti примерно в 5 раз.

Известны различные способы получения интерметаллидных сплавов на основе Ti-Al-Si: плавление, механическое легирование, реакционное спекание [5–7]. Получение сплавов на основе Si, содержащих TiAl, методом металлургии ограничено эвтектическими и доэвтектическими сплавами на основе  $\alpha_2$ - $Ti_3Al$ , поскольку они чрезвычайно хрупки из-за первичных силицидов, образующихся при затвердевании [9]. В связи с этим актуальна разработка новых способов синтеза интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al-Ti-Si, которые позволят получить легкий материал с хорошими свойствами. Одним из таких способов является самораспространяющийся высокотемпературный син-

тез (**CBC**) [5—7]. Ранее в работе [10] методом **CBC** был получен однофазный интерметаллидный сплав на основе фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  при горении прессованного свободностоящего (без нагружения) образца с достаточно высокой пористостью около 41.5%.

Целью настоящей работы является получение сплава на основе системы Ti—Al—Si методом CBC с последующим его компактированием/прессованием до беспористого состояния и исследование его структуры и свойств.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовалась приготовленная из элементарных Si (кремний полупроводниковый (солнечный), ~100 мкм, не менее 99 мас. %), Ті (ПТМ, <100 мкм, 99.2 мас. %) и Al (АСД-4, ~10 мкм, 99.20 мас. %), порошковая реакционная смесь состава (мас. %): Ti - 74.10, Al - 6.30, Si -19.60. Исходную порошковую заготовку получали сухим перемешиванием в ступке с последующим прессованием образца диаметром 30 и высотой 16 мм с относительной плотностью 0.6 и помещали в реакционную пресс-форму, предварительно поместив образец на Ті-подложку толшиной 200 мкм. В качестве инициатора СВС-реакции использовали высокоэкзотермическую таблетку, изготовленную из смеси Ti/C = 50/50 мас. %. Для получения беспористого материала применялся метод СВС-прессования [11].

СВС проводили в реакционной пресс-форме, описанной в [12], при начальном давлении нагружения 10 МПа с последующим (после инициирования СВС-реакции) компактированием/прессованием образца до давления 100 МПа в течение 3 с.

Реакцию СВС инициировали в поджигающей таблетке Ti/С с помощью вольфрамовой спирали, раскаленной электрическим током, которая в свою очередь инициировала СВС-реакцию в образце на основе Ti—Al—Si. После проведения синтеза пресс-форма разгружалась и продукты синтеза охлаждались в засыпке кварцевого песка на воздухе. Синтезированные образцы разрезались, шлифовались и полировались для дальнейших структурных исследований.

Микроструктуру синтезированного сплава исследовали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) по стандартной методике (фокусировка Брегга-Брентано) с использованием кристаллографической базы данных PDF-4. Съемка дифрактограмм осуществлялась как с порошков (измельченный и просеянный через сито <100 мкм продукт), так и с поверхности шлифов образцов.

Состав синтезированных образцов исследовали с помощью масс-спектрометрии на время-пролетном вторично-ионном масс-спектрометре TOF-SIMS.5.

Плотность синтезированных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах с точностью  $10^{-4}$  г в дистиллированной воде. Микротвердость ( $H_{\mu}$ ) измеряли с помощью прибора ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 3450-76 при нагрузке 1 H и времени выдержки 10 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

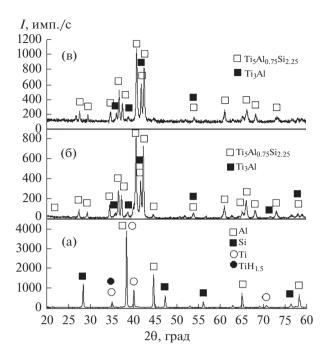
На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) исходной порошковой смеси и синтезированного сплава на основе системы Ti-Al-Si. РФА исходной реакционной смеси (рис. 1а) показывает наличие только исходных реагентов Ті, Al и Si. РФА с поверхности компактированного в процессе СВС образца (рис. 1б) показывает, что материал содержит фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  и  $Ti_3Al.$  РФА пробы (рис. 1в), полученной после измельчения компактированного в процессе СВС образца до порошкового состояния, показывает, что основной фазой является  $Ti_{20}Al_3Si_9$  (PDF-01-079-2701) с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, также присутствует небольшое количество вторичной упорядоченной фазы Ti<sub>3</sub>Al со сверхструктурой  $D0_{19}$  (PDF 52-859), обладающей ГПУ-кристаллической решеткой (пр. гр. P63/mmc). Содержание основной фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$ (рассчитанное по методу Ритвельда) составило 87 мас. %, фазы  $Ti_2Al - 13$  мас. %.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 2a, 2б), наблюдается однородная практически беспористая микроструктура. Невысокая пористость присутствует только в приповерхностном слое синтезированного образца. Теоретическая плотность фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  составляет 4.01 г/см<sup>3</sup>. Плотность синтезированного образца, измеренная методом гидростатического взвешивания, равна 3.9 г/см<sup>3</sup>, значение открытой пористости — 2.7%.

Микроструктура синтезированного образца (рис. 2в) представлена зернами фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$ , размер которых изменяется в пределах 5-10 мкм. Различимы также отдельные поры с размером, не превышающим 1 мкм.

В результате проведенного энергодисперсионного анализа с поверхности шлифа площадью  $1 \times 1$  мм<sup>2</sup> получены данные по химическому элементному составу сплава (ат. %): 8.83 Al, 27.52 Si и 63.65 Ti, что достаточно точно соответствует составу фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$ .

Микроструктурный анализ поверхности излома показал, что синтезированный сплав имеет

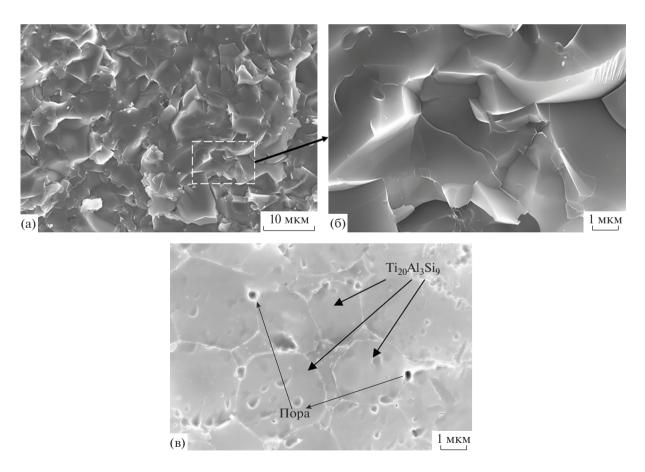


**Рис. 1.** Дифрактограммы исходной смеси (а), поверхности синтезированной таблетки (б) и порошкового образца на основе Ti-Al-Si (в).

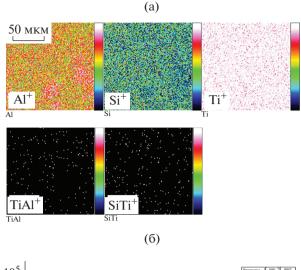
плотноупакованную зеренную структуру. Поверхность излома зерен  $Ti_{20}Al_3Si_9$  в основном соответствует хрупкому типу внутризеренного разрушения без заметных признаков пластической деформации с образованием фасеток внутризеренного и, частично, межзеренного скола, а также ступенек скола (рис. 2б). Фазу  $Ti_3Al$  [13, 14], как и  $\beta$ -Ti в виде параллельно расположенных частиц пластинчатой формы или округлых частиц на стыках зерен, идентифицировать не удалось.

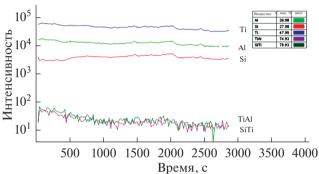
Между отдельными зернами на поверхности излома также наблюдаются трещины, возникшие при разрушении сплава.

Химический элементный состав поверхности синтезированного сплава, а также ионное картирование определяли с помощью метода времяпролетной масс-спектрометрии (рис. 3). Спектрометр работал с двумя ионными пучками: импульсный пучок ионов  $\mathrm{Bi}^+$  с энергией 25 кэВ использовался для анализа, а послойное распыление образца проводилось ионами  $\mathrm{O}_2^+$  с энергией 2 кэВ. Перед исследованием проводилась предварительная очистка с помощью ионного травления кислородом в течение 15 с. Ток ионов кисло-



**Рис. 2.** Микроструктура излома (а), увеличенный фрагмент синтезированного образца (б) и микрофотография синтезированного сплава на основе системы Ti–Al–Si (в).





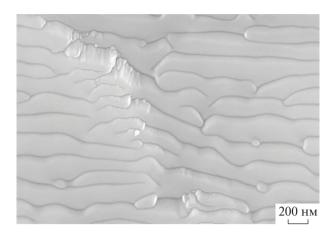
**Рис. 3.** Картина распределения ионов Ті, Al и Si на поверхности образца (а) и концентрационные профили травления (б).

рода был порядка 120 нА, пучок разворачивался в растр по площади  $500 \times 500$  мкм. Измерялась интенсивность различных атомарных и кластерных вторичных ионов положительной полярности. В качестве характеристических вторичных ионов для исследуемых образцов выбраны вторичные атомарные ионы  $Ti^+$ ,  $Si^+$ ,  $AI^+$  и кластерные ионы  $SiTi^+$  и  $TiAI^+$ .

Результаты ионного картирования показали однородное распределение ионов титана, алюминия и кремния на поверхности образца (рис. 3а), что также подтверждает гомогенность синтезированного продукта по глубине травления (рис. 36).

Микрофотография поверхности синтезированного образца после ионного травления кислородом представлена на рис. 4. Поверхность зерен после травления характеризуется наноразмерным рельефом, который может быть обусловлен тем, что в кристаллитах присутствуют участки, содержащие структурные дефекты, а также приграничные области с разными коэффициентами распыления.

На рис. 5 представлены микрофотография в области соединения (переходной зоны) реакционной таблетки с титановой подложкой и кон-



**Рис. 4.** Микроструктура поверхности синтезированного образца после ионного травления кислородом.

центрационный профиль распределения элементов Ті. Al и Si. полученные с помощью метода энергодисперсионного анализа. Анализ показал, что в области, образовавшейся в результате взаимодействия Ті-подложки и слоя Ті-Al-Si, сформировалось сварное соединение (переходная зона) толщиной 1-2 мкм. Тепло, выделившееся в результате экзотермической реакции в реакционных составах в процессе СВС-синтеза, способствует протеканию диффузии в Ті-подложке и слое Ti-Al-Si. Профили распределения Ti и Al в области переходной зоны имеют плавное незначительное изменение концентрации (рис. 5а). Концентрация же Si заметно падает при переходе из слоя Ti-Al-Si в Ti-подложку, что может говорить о прочной химической связи в образовавшемся силициде титана.

Учитывая, что растворимость Si в Ti составляет менее 0.7 ат. % при температуре 800°C, 3.35 ат. % при 1000°C и 5.0 ат. % при 1200°C, можно предположить, что с ростом температуры СВС-реакции происходит твердотельная диффузия Si в Ti. Coгласно равновесной фазовой диаграмме, при твердотельной диффузии Si в Ti первой образуется фаза Ti<sub>3</sub>Si, затем следуют фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TiSi<sub>2</sub>. Фаза Ti<sub>3</sub>Si является нестабильной при температурах выше 1170°C и распадается на β-Ті и Ті<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Инициирование СВС-реакции происходит при температуре образования жидкой фазы Al, которая смачивает частицы титана Ті и Si. Растворение β-Ті в расплаве Al приводит к появлению интерметаллидной фазы ТізАІ, которая образуется по реакции β-Ti  $\leftrightarrow$  Ti<sub>3</sub>Al при температуре 1125°C, соответствующей температуре горения в данной системе [10]. Формирование фазы Ti<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>9</sub> происходит на основе Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с замещением кремния алюминием и образованием (TiSi)Al. Присутствие же фазы ТізАІ обусловлено избыточным содержа-

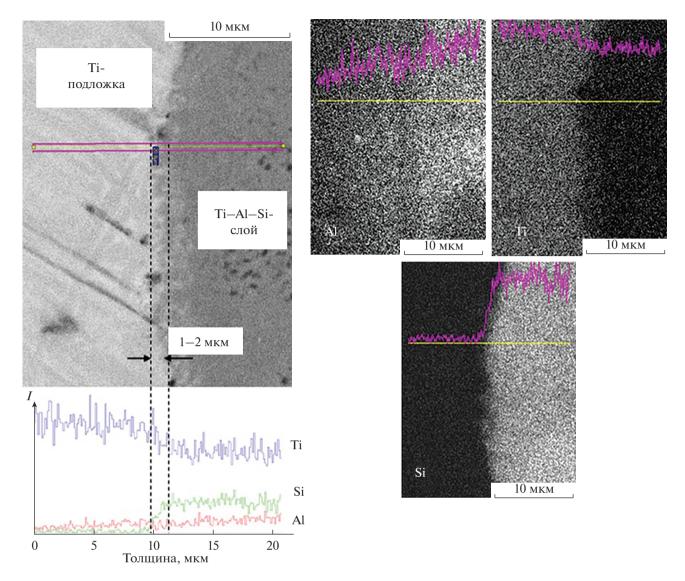


Рис. 5. Микрофотография и концентрационные профили Ti, Al, и Si (a); распределение элементов в переходной зоне (б).

нием алюминия в реакционной смеси, который вступает в реакцию с недореагировавшим титаном.

Одним из основных факторов, ограничивающих более широкое применение сплавов Ti—Al—Si, является их низкая вязкость разрушения при комнатных температурах из-за отсутствия области пластической деформации [5]. Микротвердость синтезированного компактированного образца имеет среднее значение 9905 ± 450 МПа. Высокое значение микротвердости синтезированного тройного сплава указывает на значительное его упрочнение по сравнению с двойными интерметаллидными сплавами. Твердость алюминида титана TiAl достигает 5300 МПа [15]. Это различие в микротвердости обусловлено замещением алюминия кремнием в алюминиде титана и образованием мелких частиц исходной матрицы силицида титана.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода СВС-прессования для синтеза интерметаллидного сплава на основе Ti-Al-Si позволило снизить пористость полученных образцов с 41.5 до 2.7%. Синтезированный сплав имеет однородную низкопористую микроструктуру. Содержание основной фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  составило 87 мас. %, фазы  $Ti_3Al-13$  мас. %. Повышенные значения микротвердости 9905  $\pm$  450 МПа обусловлены формированием фазы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  с высоким содержанием Si (около 28.13 ат. %).

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.Д. Ковалева за проведение рентгенофазового анализа и О.В. Белоусову за измерение пористости и плотности материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / Eds. Leyens C., Peters M. Weinheim: WILEY, 2003.
- 2. *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. 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
- 6. 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. № 2. P. 2247–2258. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.056
- 7. 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
- Gao T., Li P., Li Y., Liu X. Influence of Si and Ti Contents on the Microstructure, Microhardness and Performance of TiAlSi intermetallics in Al-Si-Ti alloys // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 803–817.

- 9. Lee J.-H., Park H.-K., Jang J.-H., Hong S.-K., Oh I.-H. Amorphization/Crystallization Behaviors of Ti50Al45-Si5 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
- 10. Лазарев П.А., Сычев А.Е., Боярченко О.Д., Аборкин А.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti—Al—Si: горение и свойства // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1272—1278. https://doi.org/10.31857/S0002337X21110087
- 11. *Питюлин А.Н.* Силовое компактирование в СВС-процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. Сычева А.Е. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.
- 12. *Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И.* Синтез и характеристики композитов B<sub>4</sub>C−ZrB<sub>2</sub> // Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 4. С. 398–401. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401
- 13. *Курзина И.А., Калашников М.П., Попова Н.А., Сав-кин К.П.* Особенности формирования α<sub>2</sub>—Ti<sub>3</sub>Al в ионно-легированных слоях α—титана // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 4. С. 495—502. http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000463186
- 14. *Курзина И.А., Козлов Э.В., Попова Н.А., Калашни-ков М.П., Никоненко Е.Л., Савкин К.П., Окс Е.М., Шаркеев Ю.П.* Модификация структурно-фазового состояния мелкозернистого титана в условиях ионного облучения // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 11. С. 1384—1392.
- 15. *Knaislová A., Novák P., Kopeček J. and Průša F.* Properties Comparison of Ti-Al-Si Alloys Produced by Various Metallurgy Methods // Materials. 2019. V. 12. № 19. P. 3084. https://doi.org/10.3390/ma12193084