

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 7, 2022

Спинодальный распад в химии и технологии неорганических материалов <i>О. В. Бойцова, О. Н. Макаревич, Д. И. Шароваров, А. М. Макаревич</i>	699
Магнитные свойства соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ <i>Г. Г. Шабунина, Е. В. Бушева, П. Н. Васильев, Н. Н. Ефимов</i>	713
Обусловленные комбинированным возбуждением примесные фотоэлектрические явления в кристаллах <i>n</i> -InSe, легированных гольмием и эрбием <i>А. Ш. Абдинов, Р. Ф. Бабаева</i>	722
Синтез наноразмерного феррита кобальта и его каталитические свойства в фентоноподобных процессах <i>Е. В. Томина, Н. А. Куркин, А. В. Дорошенко</i>	727
Синтез нитридов ниобия и тантала азотированием порошков в процессе восстановления их оксидных соединений кальцием <i>В. М. Орлов, Р. Н. Осауленко, В. Я. Кузнецов, Д. В. Лобов</i>	733
Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом <i>М. Л. Беликов, С. А. Сафарян</i>	742
Влияние вольфрама на температурный гистерезис сопротивления пленок диоксида ванадия <i>О. Я. Березина, П. П. Борисков, Е. А. Тутов, В. П. Зломанов, Н. А. Авдеев</i>	750
Особенности получения и свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$ <i>И. В. Бирюкова, И. Н. Ефремов, О. Э. Кравченко, В. А. Сандлер, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников</i>	757
Калорические и волюметрические свойства стеклообразующей системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$ для оптических применений <i>А. Д. Плехович, Е. Е. Ростокина, М. Е. Комшина, К. В. Балужева, К. Ф. Игнатова, А. М. Кутьин</i>	763
Влияние температуры термообработки на дилатометрические и денсиметрические характеристики плазменнонапыленной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3$ <i>И. В. Беляев, А. А. Степнов, П. С. Могильников, А. В. Киреев</i>	771
Низкотемпературная люминесценция литий-алюминиевой шпинели $\text{LiAl}_3\text{O}_8$ , активированной ионами хрома <i>Н. М. Хайдуков, К. С. Никонов, М. Н. Бреховских, Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов</i>	778
Получение керамики гидроксиапатита методом высокоскоростного микроволнового послойного спекания <i>С. С. Балабанов, С. В. Егоров, А. Г. Еремеев, И. В. Плотников, Е. Е. Ростокина, К. И. Рыбаков, А. А. Сорокин, В. В. Холопцев</i>	792
Электроимпульсное плазменное спекание керамики на основе $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ <i>Л. С. Алексеева, П. В. Андреев, П. Д. Дрожжилкин, М. С. Болдин, К. Е. Сметанина, А. А. Мурашов, К. О. Каразанов, Г. В. Щербак</i>	801
Исследование процесса механохимического разложения кобальтсодержащих источников тока методами теории подобия <i>В. М. Ретивов, А. М. Гонопольский, Д. А. Макаренков, В. И. Назаров, А. П. Попов</i>	807



УДК 54.057546.05

## СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. О. В. Бойцова<sup>1, 2, \*</sup>, О. Н. Макаревич<sup>1</sup>, Д. И. Шароваров<sup>1</sup>, А. М. Макаревич<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: boytsova@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Спинодальный распад представляет большой интерес с практической точки зрения, поскольку он обеспечивает получение мелкодисперсной микроstructures, которая во многих случаях позволяет значительно улучшить физические свойства материала. Так, в современной химии материалов для создания пленочных многослойных систем, которые являются основой большинства электрических, оптических, биомедицинских, сенсорных и многих других функциональных устройств, все чаще пользуются приемом самоорганизации через особые термодинамические условия без привлечения сложных и энергозатратных методик. В обзоре описаны существующие теории и экспериментальные подходы, а также технологии пленочных материалов на основе анализа литературы за последние 60 лет. Приведены примеры распада твердых растворов в керамике и стеклах.

**Ключевые слова:** твердые растворы, оксидные системы, метасостояния, пленки

DOI: 10.31857/S0002337X22070077

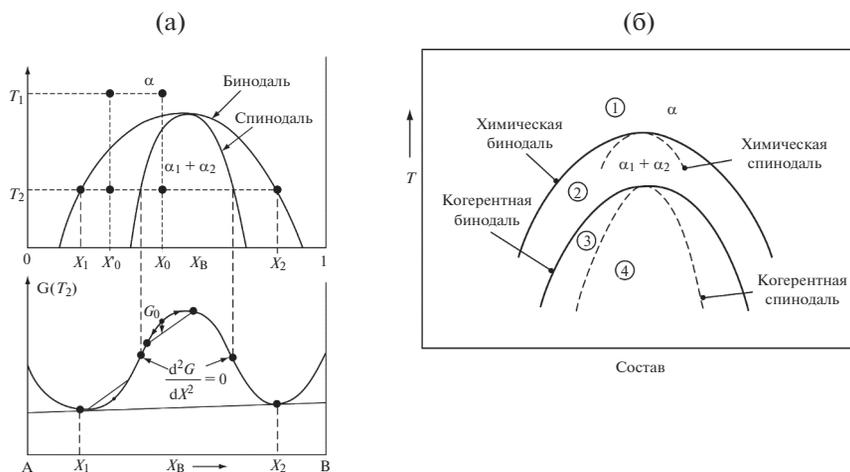
### ВВЕДЕНИЕ

Спинодальный распад – это один из двух возможных механизмов разделения гомогенного раствора (твердого или жидкого) двух или более компонентов на отдельные фазы, различающиеся по составу и, соответственно, по химическим и физическим свойствам. Такой механизм отличается от классического механизма образования и роста зародышей тем, что он не требует достижения критической разности концентраций образующихся фаз и инкубационного периода, но характерен для ограниченной области концентраций растворов (спинодальная область) и происходит равномерно по всему объему.

Спинодальный распад представляет большой интерес с практической точки зрения, поскольку он обеспечивает получение мелкодисперсной микроstructures, которая во многих случаях позволяет значительно улучшить физические свойства материала [1]. Так, в современной химии материалов для создания пленочных многослойных систем, которые являются основой большинства электрических, оптических, биомедицинских, сенсорных и многих других функциональных устройств, все чаще пользуются приемом самоорганизации через особые термодинамические условия без привлечения сложных и энергозатратных методик.

В настоящее время почти во всех классах неорганических соединений открыты системы со спинодальным распадом. Например, спинодальный распад эпитаксиальных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  и  $Ga_xIn_{1-x}P$  происходит с формированием периодических упорядоченных структур, что открывает возможность изготовления гетероструктур, в которых узкозонный полупроводник помещен в матрицу материала, имеющего большую ширину запрещенной зоны. Это обеспечивает ограничение потенциальной энергии электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне [2, 3].

Эпитаксиальный ферромагнитный нанокompозит  $CoFe_2O_4$ – $BaTiO_3$ , наравне с другими системами шпинель–перовскит (например, мультиферроик  $CoFe_2O_4$ – $BiFeO_3$ ), может быть получен через спинодальный распад [4]. Эта система демонстрирует сильную связь параметров порядка через гетероэпитаксию двух решеток. Происходит расслоение на две фазы: богатую Fe – магнитную и богатую Co – парамагнитную. При этом необходимость в дополнительном отжиге после осаждения пленки отпадает. Полученный слоистый материал показывает увеличение магнитной анизотропии.



**Рис. 1.**  $T$ - $x$ -диаграмма с куполом расслоения и общий вид изменения свободной энергии (а), купол распада (б): 1 – область неограниченной смешиваемости фаз, 2 – метастабильные и термодинамически неустойчивые состояния (для изоструктурных компонентов – область 3), 4 – нереализуемые состояния [10].

Получение перовскитного слоя  $(\text{CsI})_{0,8}(\text{CsPbI}_2\text{Br})$  в солнечных перовскитных элементах нового поколения через спиноподальный распад в системе  $\text{CsI}-\text{CsPbI}_2\text{Br}$  позволяет увеличить эффективность на 10% по сравнению с элементами той же архитектуры, полученными конверсионными методами осаждения [5].

Твердый раствор оксидов  $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ , подвергшийся спиноподальному распаду, весьма перспективен в качестве стабильного материала для датчика газов-восстановителей ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ). Улучшенные характеристики зондирования датчика газа связаны с формированием барьера Шоттки на границах сильно разветвленных зерен  $\text{SnO}_2$ , тонко диспергированных в аморфной матрице  $\text{TiO}_2$  [6].

Обнаруженный в 2013 г. спиноподальный распад в системе  $\text{TiO}_2-\text{VO}_2$  приводит к образованию двух равновесных составов с преобладанием титана  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  ( $x \ll 1$ ) и ванадия  $\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $y \ll 1$ ) с совершенно разными свойствами:  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  является широкозонным изолятором, а  $\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$  демонстрирует резкий переход металл-диэлектрик при температурах, близких к комнатной [7].

Спиноподальный распад позволяет сделать метастабильный однофазный твердый раствор, состоящий из двух объемных фракций, термодинамически более стабильным и может быть положен в основу создания метаматериалов, представляющих собой искусственные композиты с экзотическими оптическими, магнитными и электрическими свойствами, свойствами проводимости и другими функциональными характеристиками.

В обзоре кратко рассмотрена термодинамическая теория и кинетика спиноподального распада твердых растворов, приведены примеры распада

твердых растворов в керамике и стеклах, а также предложены направления развития явления спиноподального распада в химии материалов. Особое внимание уделено современным пленочным метаматериалам, полученным в результате спиноподального распада.

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Под спиноподальным распадом понимают механизм разделения фаз, при котором термодинамически неустойчивый твердый раствор (рис. 1) расслаивается на сосуществующие фазы [8, 9]. Такое разделение фаз осуществимо при условии

$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} < 0$ , где  $G$  – энергия Гиббса [10]. Твердые рас-

творы между спиноподальными точками неустойчивы и, как правило, распадаются на фазы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , при этом преодоление активационного энергетического барьера не требуется. В действительности такой барьер может возникать из-за появления упругой деформации решетки, т.е. в случае, когда твердый раствор состоит из изоструктурных компонентов и параметры их элементарных ячеек несколько различаются. Возникновение таких напряжений приводит к тому, что распад происходит по когерентной спиноподали, расположенной внутри (иногда на несколько десятков градусов ниже) химической, из-за того, что схожесть структур стабилизирует твердый раствор.

Согласно теории спиноподального распада, имеются три последовательных уточнения. Первое описание спиноподального распада представил Джон (Ханс) Кан [11]. Он разработал теорию механизма спиноподального упрочнения, предсказывающую, что предел текучести должен быть пропорционален квадрату амплитуды композицион-

ных флуктуаций и прямо пропорционален длине волны. В этой теории были изучены только кубические материалы с преимущественным направлением кристаллизации [100] [12]. Кан не рассматривал, например, гексагональные структуры с преимущественным направлением роста [111]. В дальнейшем теория получила более общее описание, которое дал Хиллард.

Протекание спинодального распада в системе определяется уравнением Кана–Хилларда, которое представляет собой обобщенное уравнение диффузии с учетом изменения энергии или изменение концентрации во время происходящего в системе спинодального распада [13–15]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(M\nabla\mu) = M\nabla\mu, \quad (1)$$

где  $M$  в общем случае – это феноменологический коэффициент, характеризующий диффузионную подвижность компонентов [16], а  $\mu$  – локальный химический потенциал, определяемый как

$$\mu = F'(c) - k\nabla^2 c. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $F(c)$  – это плотность свободной энергии однородной системы состава  $c$ , а  $k\nabla^2 c$  – положительная константа, которую часто называют градиентным энергетическим коэффициентом.

Основная идея уравнения Кана–Хилларда заключается в том, что граница между двумя фазами, к примеру фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , не резкая, но имеет конечную толщину, в которой состав  $c$  изменяется постепенно. Например, когда бинарная система приближается к состоянию равновесия, состоящего из  $\alpha$ -фазы с  $c = c_\alpha^{eq}$  и  $\beta$ -фазы с  $c = c_\beta^{eq} > c = c_\alpha^{eq}$ , а области, где  $c(x, t) = c_\alpha^{eq}$  и  $c(x, t) = c_\beta^{eq}$ , соответствуют фазам  $\alpha$  и  $\beta$ , область, где  $c(x, t)$ , постепенно изменяясь от  $c_\alpha^{eq}$  до  $c_\beta^{eq}$ , представляет собой границу раздела между фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , как показано на рис. 2.

Благодаря уникальному уравнению Кана–Хилларда в моделировании эволюции микроструктуры можно избежать явного отслеживания границы раздела фаз. Такая концепция диффузной границы раздела фаз была принята для моделирования различных физических явлений, включающих движущиеся границы раздела фаз, в которых для описания пространственного распределения всей микроструктуры системы вместо поля состава  $c(x, t)$  вводится параметр порядка или фазовое поле  $\phi(x, t)$ . Если общая фазовая доля в системе сохраняется во время эволюции, как в явлении укрупнения фазы преципитата в матричной фазе, определяющее уравнение для временно-го уравнения  $\phi(x, t)$  задается уравнением типа Кана–Хилларда, аналогичным уравнению (1).

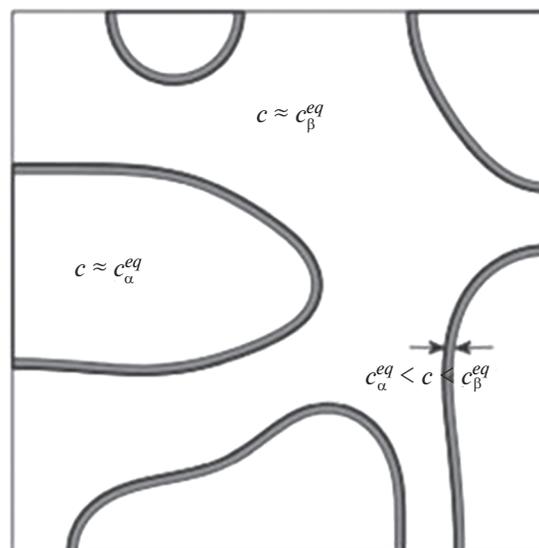


Рис. 2. Двухфазная микроструктура с параметром порядка  $c$ .

Некоторыми частными примерами применения уравнения Кана–Хилларда являются: фазовое разделение бинарной и тройной жидких смесей [17, 18], многофазные потоки жидкости [19–22], течение Тейлора в мини/микроканалах [23], двухслойное течение в каналах с резкими топографическими особенностями, спинодальное разложение с зависящей от состава теплопроводностью [24], фазовый распад и укрупнение в шариках припоя [17], явление термического разделения фаз [25], эволюция произвольных морфологий и сложных микроструктур, таких как затвердевание, твердотельные структурные фазовые превращения [26–28], метастабильные модуляции химического состава в спинодальной области, моделирование мартенситного фазового превращения, рост зерен, миграция пор в температурном градиенте и даже рост опухоли [29, 30].

Исследователи стекол Мотт и Набарро [31] предложили теорию, в которой предел текучести определяется полями внутренних напряжений из-за выделения твердых фаз. На ранних стадиях образования твердый раствор значительно пересыщен и частицы выделяющихся твердых фаз принимают форму интенсивно растущих толстых дисков. Процесс приводит к увеличению энергии деформации и твердости. Со временем сплав деформируется и скорость роста частиц снижается. В то же время крупные частицы приобретают тонкую пластинчатую форму, поэтому энергия деформации и твердость достигают максимума и снова уменьшаются. Данная теория была развита для структур, содержащих небольшую объемную долю выделений дисков и пластин. Их теория предсказывает среднее внутреннее напряжение  $\sigma$ ,

не зависящее от размера частиц, но зависящее от размерного фактора и объемной доли выделяющейся фазы  $f$ , которая определяется выражением

$$\sigma = 2G\epsilon f, \quad (3)$$

где  $G$  — средний модуль сдвига. Если упругие постоянные в двух фазах существенно не различаются и коэффициент Пуассона равен  $1/3$ , то  $\epsilon \sim 2\delta/3$ , где рассогласование  $\delta = \Delta a/a$ . Это уравнение является очень важным в спинодальных структурах из-за наличия двойных фаз в микроструктуре и возникновения внутренних напряжений.

Теория Мотта и Набарро для выделенных твердых частиц сферической формы была развита Дальгреном [32], который пришел к выводу, что предел текучести не зависит от длины волны и объемной доли второстепенной фазы и прямо пропорционален разнице в параметрах решетки двух когерентных фаз. Предел текучести ( $\sigma_y$ ) зависит только от различий параметров решетки, отсюда следует, что когерентные напряжения регулируют пределы текучести. Анализ предела текучести, основанный только на внутренних деформациях и когерентных напряжениях, дает уравнение для анизотропных кристаллов с когерентной пластинчатой микроструктурой

$$\sigma = m/36(1/S_{11} + S_{12})\Delta a/a, \quad (4)$$

где  $m$  — средний фактор Шмида для поликристаллических частиц,  $S_{11}$  и  $S_{12}$  — соответствующие компоненты упругости,  $\Delta a$  — разница в параметрах решетки двух фаз,  $a$  — средний параметр решетки закаленного твердого раствора. Таким образом, для контроля предела текучести в области упругости спинодальных растворов используется предел текучести и разница в параметрах решетки между фазами.

Легко видеть, что модели Кана и Дальгрена отличаются друг от друга. В первом случае предел текучести пропорционален амплитуде и длине волны. Согласно второй модели, предел текучести не пропорционален длине волны и объемной доле, но пропорционален разности параметров решетки когерентных фаз. В обеих моделях исследовали анизотропные кристаллы. Как было указано ранее, в модели Кана учитывались только волны плоскостей (100), обладающие самой высокой мягкостью, и не учитывались гексагональные плоские волны (111). В свою очередь, модель Дальгрена является более общей. Для ранней стадии старения расчет Кана о пропорциональности между твердостью и длиной волны является более точным, но это неприменимо к более поздней стадии. Многие экспериментальные результаты показали, что во время длительного старения длина волны непрерывно увеличивается, тогда как затвердевание уменьшается из-за краевых дислокаций. Современные исследователи, работающие преимущественно с экспериментальными

расчетами, чаще предпочитают использовать уточненную модель Дальгрена.

На сегодняшний день в литературе нет других теорий описания спинодального распада.

## ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Наиболее интенсивные исследования явления спинодального распада (как теории, так и экспериментов) пришлись на 60–80-е годы, когда были открыты системы Cu–Ni–Sn, Cu–Ti.

К последним наиболее интересным открытиям систем со спинодальным распадом следует отнести работы [7] и [33]. Появление этих работ подтолкнуло исследователей и разработчиков материалов с переходом металл–диэлектрик (на примере пленок VO<sub>2</sub>) и перовскитных материалов для солнечной энергетики (CsI–CsPbI<sub>2</sub>Br) к расширению спектра синтетических методов [33–37].

Само явление, как было отмечено выше, впервые описано металловедом. Ранние экспериментальные исследования спинодального распада в твердых телах были в первую очередь ориентированы на сплавы Al–Zn и возраст упрочнения сплавов Cu–Ti [38]. Лафлин и Кан [38] заявили, что периодичность, наблюдаемая с начала преобразования, — это явное указание на спинодальный распад. Впоследствии исследования подтвердили, что этот процесс является основным источником повышения механической прочности сплавов Cu–Ni–Sn, используемых в качестве межсоединений в электронных компонентах [39]. Чуть позже были обнаружены спинодальные распады в стеклах и оксидных бинарных системах. Самыми последними были изучены полимерные системы [40], которые в настоящее время лидируют по публикационной оценке (больше всего статей за последние 10 лет появилось именно по полимерным системам и обычным двойным жидким растворам). Благодаря возникающей необычной самоорганизации в материале и стабилизации нестабильных фаз спинодальный распад позволяет значительно расширить круг применения тех или иных материалов. Чаще всего на практике такой прием используют для резкого или неординарного (нехарактерного) изменения свойств.

## МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА

Для обнаружения спинодального распада в материале классически используются данные просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции и томографической атомно-зондовой микроскопии.

Картина рентгеновской дифракции чаще всего выдает присутствие спинодального распада через уширение и появление раздвоенных пиков. В

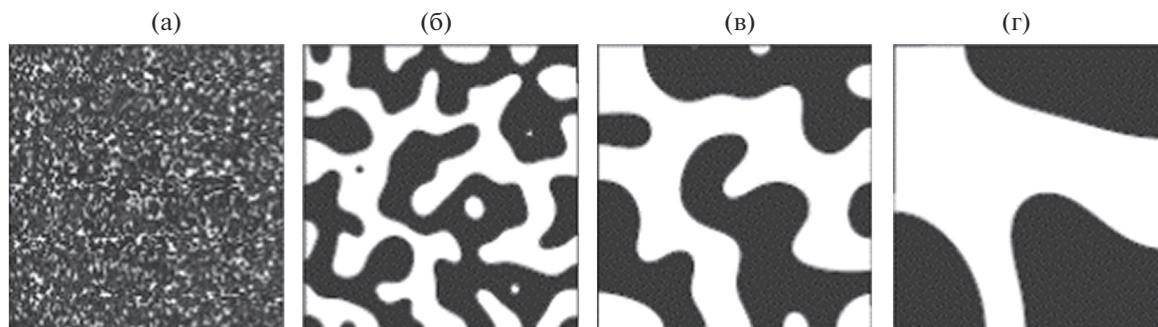


Рис. 3. Эволюция микроструктуры со временем (от 0 до 30 с слева направо) [44].

1940 г., исследуя закаленные, а затем отожженные в области несмешиваемости сплавы Cu–Ni–Fe, Брэдли обнаружил слабые боковые полосы вокруг брэгговских пиков, соответствующих однофазной системе на картине рентгеновской дифракции [41]. Вскоре Дэниэль и Липсон показали, что дифракционная картина объясняется периодическим изменением параметров решетки, а также обратили внимание на то, что соответствующий период растет со временем отжига [42]. Объяснение этому феномену было дано Хиллертом. Он описал явление в предположении восходящей диффузии, предложив уравнение потока для одномерной диффузии на дискретной решетке, отличавшееся от классического уравнения Фика [43].

На картинах просвечивающей электронной микроскопии исследователи чаще всего наблюдают появление включений в виде микро- и наночастиц, колонн с диаметром до 100 нм, слоистых объектов, а также порообразования. Перечисленные особенности характерны прежде всего для пленок, покрытий и стекол. Для массивных объектов вроде сплавов, стекол и керамики чаще всего изучается поверхность или срез методом растровой электронной микроскопии (объекты крупные – разрешения растровой микроскопии достаточно). Контрастное чередование аморфных или расплавленных областей с кристаллическими в виде островков преимущественно изогнутой формы – наиболее распространенная визуализация спинодального распада на поверхности пленочных материалов (рис. 3) [44].

В последние годы интенсивно используются *in situ* методы, в том числе с применением синхротронного излучения, а также косвенные доказательства появления двух фаз через бифуркацию функциональных свойств. В эру цифровизации, усложнения объектов исследования, наращивания мощностей аналитического и синтетического оборудования немаловажную роль в предсказании или объяснении свойств материалов со спинодальным распадом играет математическое моделирование и симуляция с использованием многоядерных кластеров [45, 46].

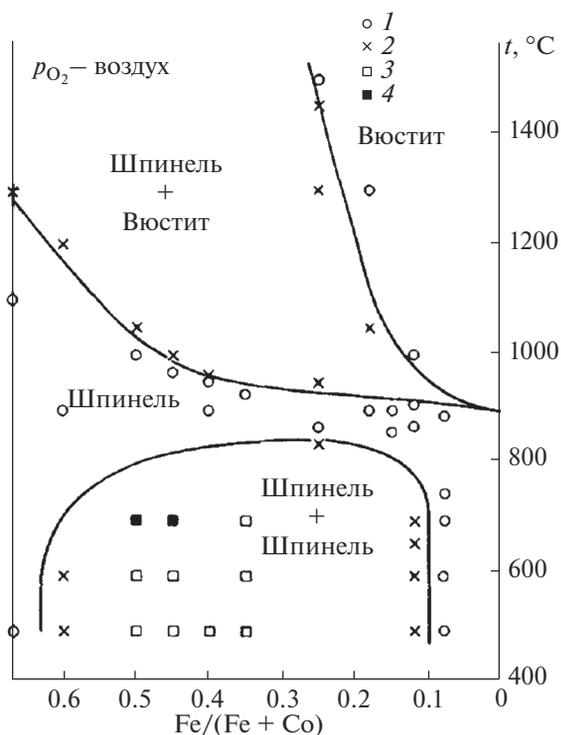
Методами малоуглового рассеяния и нейтронной дифракции можно изучать кинетические процессы [47–49]. Например, закономерности могут позволить более детально разобраться в причинах роста однородных эпитаксиальных слоев многокомпонентных твердых растворов и полупроводников, составы которых соответствуют области спинодального распада [50].

Список методов визуализации и детектирования спинодального распада в различных материалах с появлением новых современных приборов и технологий постоянно расширяется.

### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРЕЗ СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД

Спинодальный распад по-разному проявляет себя в различных материалах: сплавах, гелях, стеклах, керамиках, жидких растворах и растворах полимеров [51]. Существуют два основных сценария разрушения микроструктуры: образование неоднородной смеси с мелкозернистой структурой при резком охлаждении некоторых твердых растворов в процессе их плавления при высоких температурах и аморфизация с одновременным образованием пустот в разупорядоченной фазе при более низкой температуре и значительном отрицательном давлении, что может использоваться, например, для синтеза нанотрубок и наностержней в присутствии нанопор [52].

Вначале спинодальный распад был открыт для металлов. До тех пор для усиления свойств сталей использовали различные примеси, которые активировали с помощью разноуровневых отжигов. Так, для синтеза метастабильных магнитомягких нанокompозитных систем, состоящих из ферромагнитных нанокристаллов, богатых переходными металлами, встроенных в межзеренную аморфную фазу, исторически применялась кристаллизация из аморфного предшественника. Предыдущие исследования делали акцент на развитии строгого понимания термодинамических и кинетических факторов, которые определяют микроструктуру магни-



**Рис. 4.** Квазибинарная фазовая диаграмма системы Fe–Co–O: 1 – однофазное поле, 2 – двухфазное поле, 3 – на дифрактограмме обнаружены двойные рефлексы, 4 – на дифрактограмме не обнаружены рефлексы, характерные для второй фазы.

томягких нанокмозитов и детальную корреляцию между микроструктурой в нанометровом масштабе и магнитными свойствами [53].

Железо, а затем углеродные стали (С-стали) использовали в качестве постоянных магнитов. Механизмы упрочнения в С-сталях в значительной степени связаны с закреплением доменных границ вследствие выделения карбидов. Стали с W и Cr были получены в середине 1800-х годов. За разработкой в 1917 г. постоянных магнитов из стали с кобальтом последовало открытие постоянных магнитов AlNiCo [54]. Этот крупный прорыв, раскрывающий потенциал материалов с улучшенной микроструктурой, был реализован посредством спинопального разложения. NiAl представляет собой соединение, близкое к стехиометрическому, благодаря прочным связям Ni–Al. Сплавы ниже спинопального купола будут разлагаться на фазу, богатую Fe, и фазу, богатую NiAl. Тонкие микроструктуры, которые могут появляться вследствие спинопального распада, приводят к появлению монодоменных областей Fe, разделенных областями, обеспечивающими отличный пиннинг слабомагнитной фазой NiAl [54].

Далее последовали многочисленные исследования твердых магнитных сплавов Al–Co–Fe–Ni, где спинопальный распад использовали для адапта-

ции микроструктуры и магнитно-твердых свойств (т.е. для улучшения значения коэрцитивной силы  $H_c$ ) [55].

Такахашаи и Файн [56] сообщили о первых доказательствах спинопального разложения в ферритной системе шпинели. Исследованные оксиды Co–Fe–O показали увеличение коэрцитивной силы, которое было приписано образованию однодоменных частиц, богатых Fe. Для дальнейшего исследования процесса разложения Такахашаи и др. провели синтез и соответствующую термическую обработку нескольких соединений, у которых соотношение катионов Fe/(Fe + Co) варьировалось от 0.35 до 0.5 и находилось в пределах разрыва смешиваемости на фазовой диаграмме Co–Fe–O (рис. 4). Для описания данной системы удачно подходит уточнение теории Хилларда [57].

Во время бума изучения спинопального распада также были рассмотрены системы, интересные с точки зрения фундаментальной науки, но технически неоправданные в производстве. К таким системам можно отнести, например, титаномагнетиты. Явление возникновения в титаномагнетите анизотропных частиц, содержащих магматические породы и вызывающих большую остаточную намагниченность, интересно только с точки зрения изучения модельных объектов [58].

В настоящее время помимо металлических описано множество сложных систем, в том числе неорганических оксидных и бескислородных.

Сложные системы, имеющие области расслаивания в жидкой фазе (ликвация), до сих пор бурно обсуждаются в научном мире и уточняются. Так, система SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, рассмотренная в [59], до сих пор активно дополняется экспериментальными данными, иногда весьма противоречивыми. Авторы противопоставляют работы [60], где построена фазовая диаграмма системы SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> с одной эвтектикой и без области жидкофазного расслаивания, и [61], где обнаружена область несмешиваемости двух жидких фаз в интервале от 35.7 до 75.1 мол. % TiO<sub>2</sub> при температуре монотектики 1580 °C. Приводятся также многочисленные труды, в которых авторы изучают различные части фазовой диаграммы, получая разные параметры существования эвтектики. Согласно [62], эвтектика в системе SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> соответствует составу 8.1 мол. % TiO<sub>2</sub> и температуре 1550 ± 4 °C. В этой работе приведены данные о положении в системе области несмешиваемости двух жидких фаз, возникающей при 1780 ± 10 °C в интервале от 15.0 до 90.9 мол. % TiO<sub>2</sub>, существенно отличающиеся от данных [61].

Сообщается также о теоретической работе [63], где приведена расчетная диаграмма состояния системы SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, полученная на основании опубликованных ранее данных о фазовых равновесиях и

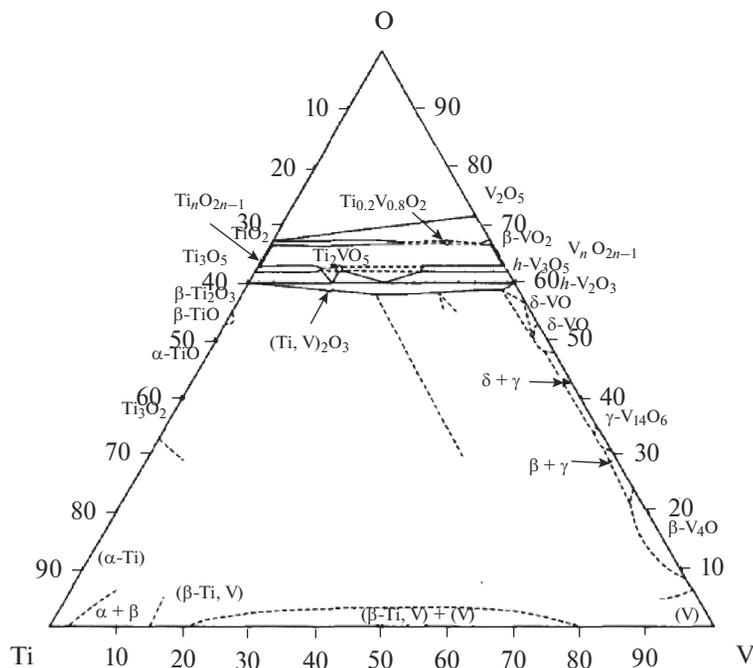


Рис. 5. Диаграмма состояния тройной системы Ti–V–O при 700°C [71].

термодинамических свойствах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Следует отметить, что в работе [63] использован подход, который базируется на объединении имеющейся экспериментальной информации о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз системы, последующем описании свойств каждой фазы математической моделью, содержащей набор настраиваемых параметров, и проведении процедуры поиска параметров моделей фаз, которые оптимальным образом отвечают всей имеющейся информации о фазовых равновесиях интересующей системы. Данный подход получил широкое распространение и фактически стал стандартом проведения термодинамической оптимизации фазовых диаграмм.

Динамичную систему пополнения и уточнения данных о нахождении спинодального купола и области возможного расслоения фаз, а также данных об опровержении спинодального распада можно проследить для некоторых классических систем со спинодальным распадом. Это лишний раз подтверждает трудоемкость получения указанных сведений и неоднозначное поведение системы со спинодальным распадом при изменении условий проведения эксперимента.

Еще одним примером сложной системы со спинодальным распадом являются боратно-силикатно-натриевые стекла. Ранние работы были в основном посвящены изучению проводимости и ее связи со структурой и микроструктурой  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  [64, 65]. Материалы на основе таких стекол в зависимости от состава могут быть

полезны в качестве оптических стекол, эмали, химически стойких фармацевтических контейнеров и трубок, материалов для захоронения ядерных отходов и стекол для электронной промышленности [66, 67]. Несмотря на всестороннее изучение системы [68], в настоящее время найден новый способ получения пористого железосодержащего боратно-силикатно-натриевого стекла (диаметр пор 3–14 нм) – базовой составляющей композитных материалов (мультиферроиков) – и описаны его ферромагнитные свойства [69, 70].

Метаматериалы, которые образуются в результате спинодального распада смеси веществ, представляют особый интерес, так как обычно обладают периодичной структурой с очень маленьким (десятки нанометров) латеральным размером компонентов.

Так, в системе  $\text{VO}_2-\text{TiO}_2$  спинодальный распад приводит к расслоению на две фазы, обогащенные соответственно ванадием и титаном (рис. 5, 6) [71], причем ориентация подложки (речь идет о пленочных системах) определяет направление образующихся ламелей: расслоение происходит перпендикулярно ориентации [001] рутила, поскольку наибольшее рассогласование решеток  $\text{VO}_2(R)$  и  $\text{TiO}_2(R)$  реализуется именно вдоль оси  $c$  [72].

На рис. 7 приведены зависимости пропускания для образцов V-A, V-R, V-C, V-M – пленки  $\text{VO}_2$  на  $a$ -,  $r$ -,  $c$ - и  $m$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно [73] и SD-A, SD-R, SD-C, SD-M – образцы спинодального распада  $\text{V}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$  на соответствующих сре-

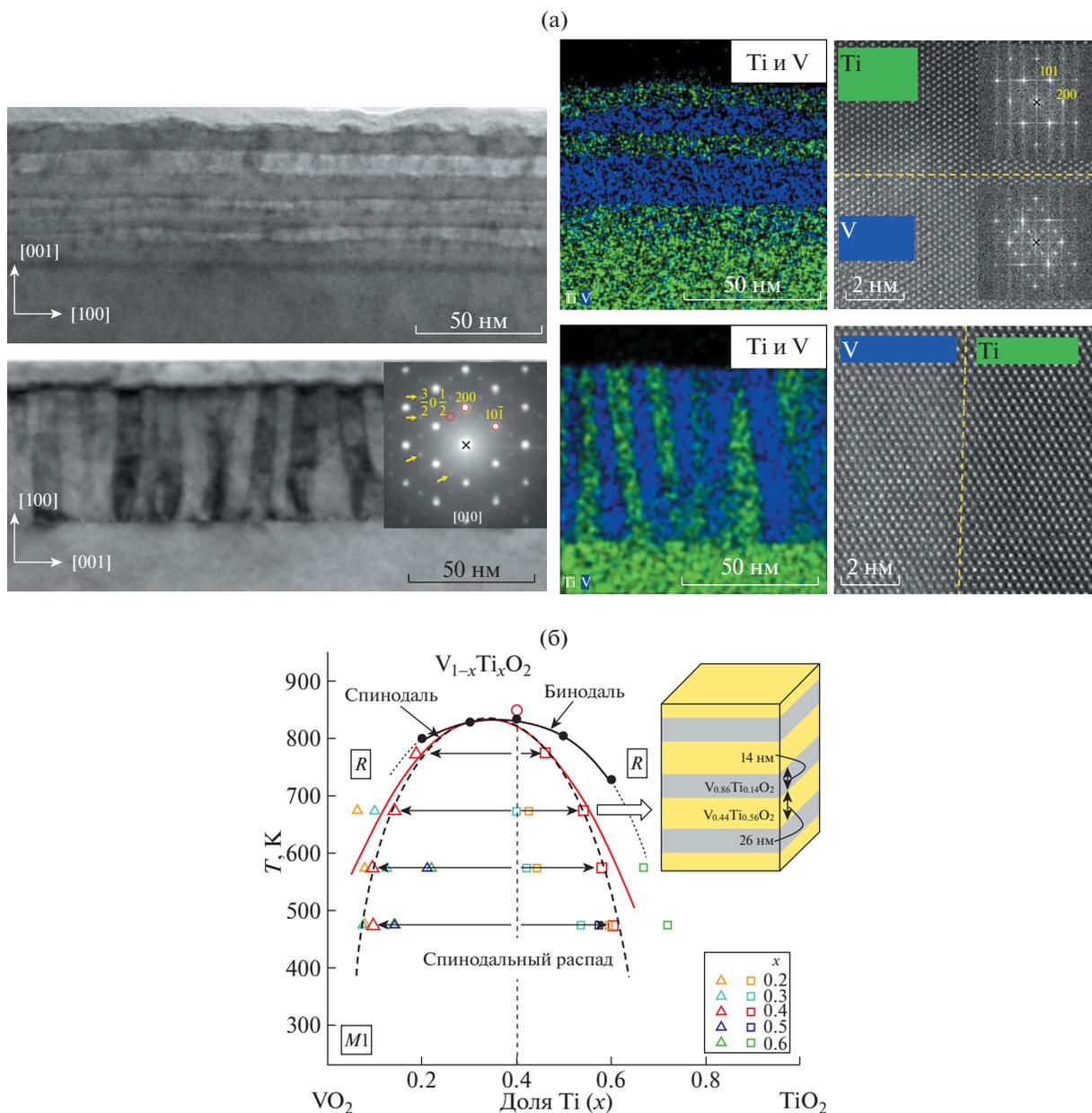


Рис. 6. Слоистые и вертикальные гетерогенные микроструктуры (а), фазовая диаграмма системы  $\text{VO}_2\text{--TiO}_2$  (б).

зах сапфира (*a*, *r*, *c* и *m*). Такое разное поведение связано с тем, что на разных срезах распад происходит в различных направлениях, например, в случае *c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  получается слоистая структура, а в случае *r*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  расслоение происходит по наклонной плоскости. Модификация электрических и оптических свойств диоксида ванадия возможна за счет допирования, применения буферных слоев и создания гетероструктур с другими функциональными оксидами, а также за счет использования специальных режимов термообработки пленок [74, 75]. Использование спинодального распада, обнаруженного в 2013 г., позволяет весьма эффектив-

но реализовать синтез материалов с усиленными показателями пропускания пленок  $\text{VO}_2$ .

Для получения периодических структур с очень маленьким (десятки нанометров) латеральным размером компонентов через спинодальный распад чаще всего используют следующие методы: химическое осаждение из газовой фазы, физическое лазерное осаждение, лазерное импульсное осаждение, магнетронное напыление, реже — золь-гель-метод и гидротермальный синтез с каскадом последующих отжигов.

Известны системы, в которых спинодальный распад использовался для усиления магнитных

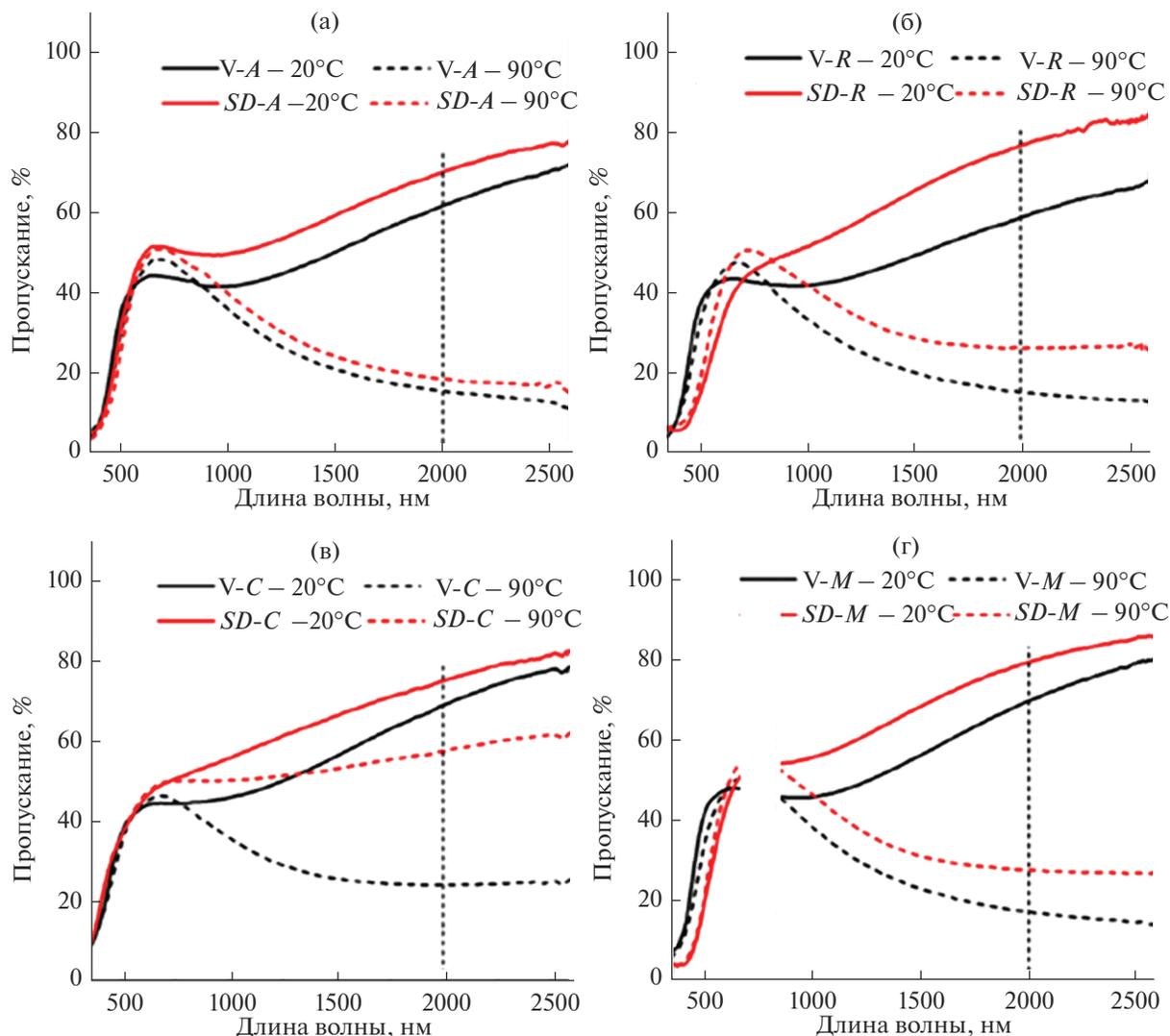


Рис. 7. Зависимости пропускания образцов V-A, V-R, V-C, V-M – пленки  $\text{VO}_2$  на *a*-, *r*-, *c*- и *m*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – от длины волны соответственно (а–г) и от температуры (д–з) образцов SD-A, SD-R, SD-C, SD-M спинодального распада  $\text{V}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  на соответствующих срезах сапфира (*a*, *r*, *c* и *m*).

свойств. Например, спинодальный распад в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--Co}_3\text{O}_4$  был замечен и подтвержден на материалах, полученных методом лазерного импульсного осаждения [76], а затем при использовании альтернативного метода – радиочастотного напыления (Radio Frequency sputtering) при низких температурах ( $300^\circ\text{C}$ ). В обоих случаях было зафиксировано образование наночастиц. Необходимо отметить, что псевдопериодичность для данного объекта была открыта в 1970 г. [56], а интересные свойства оксида кобальта замечены еще на 20 лет раньше.

Также благодаря спинодальному распаду были получены композитные пленки (ферромагнетик–сегнетоэлектрик)  $x\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$  на подложке монокристаллического кремния  $\langle 111 \rangle$  золь–гель-методом с последующим отжигом

при  $1100^\circ\text{C}$ . Образовавшаяся после спинодального распада многослойная тонкая пленка  $0.8\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/0.2\text{BaTiO}_3$ , содержащая наночастицы  $\text{BaTiO}_3$  диаметром 20 нм, растущие вертикально по всей толщине, показала увеличение намагниченности на 40% [77].

Образование наностержней (подобно рис. 8) в толще матрицы пленки вследствие псевдоспинодального распада может приводить к усилению функциональных свойств. Так, образование центров пиннинга на наностержнях  $\text{BaZrO}_3$  в пленке сверхпроводника позволяет существенно изменить внутреннюю морфологию сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и воздействовать на поведение магнитного поля, проходящего через такой материал [78, 79]. Модифицированная структура пленки

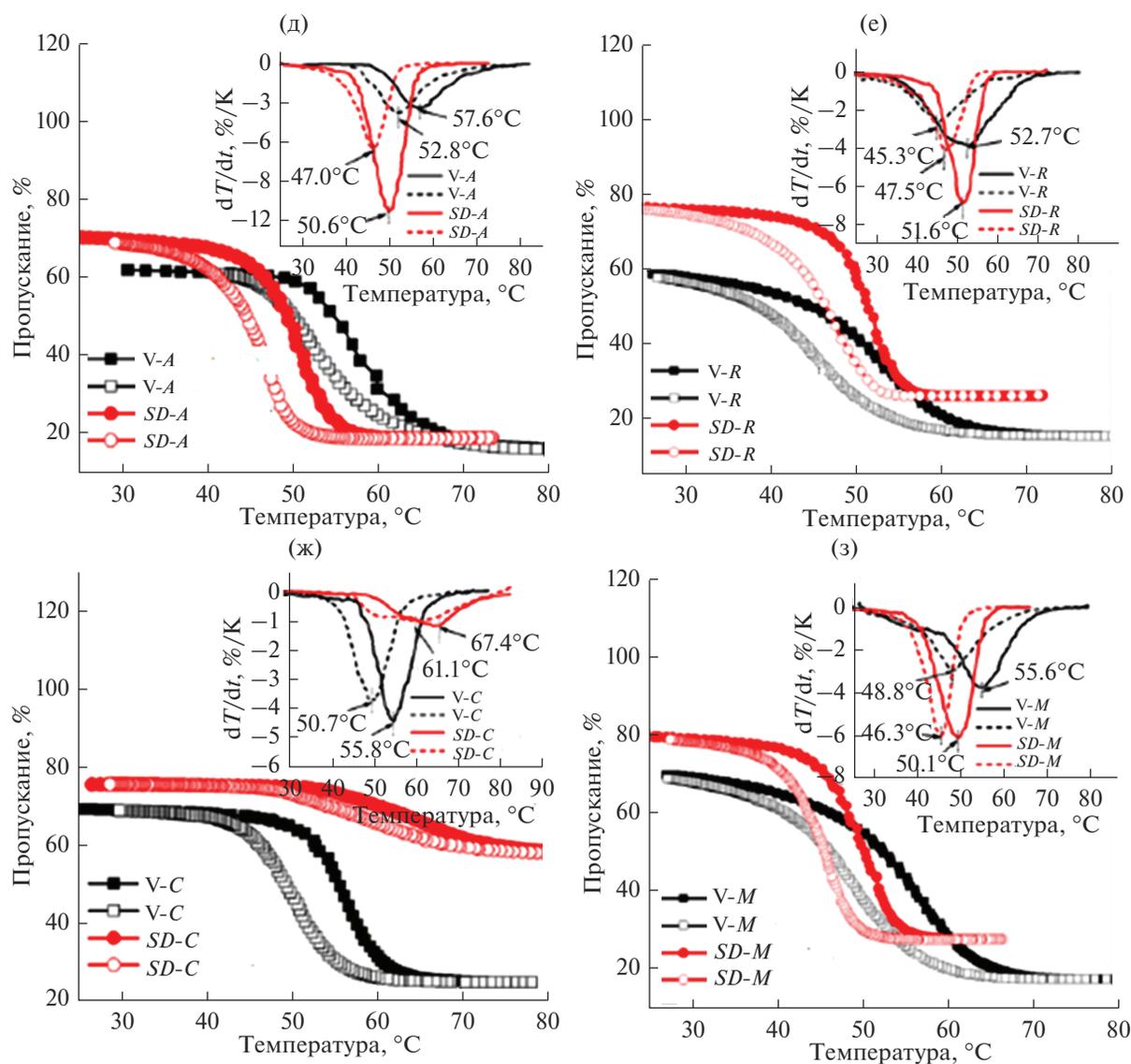


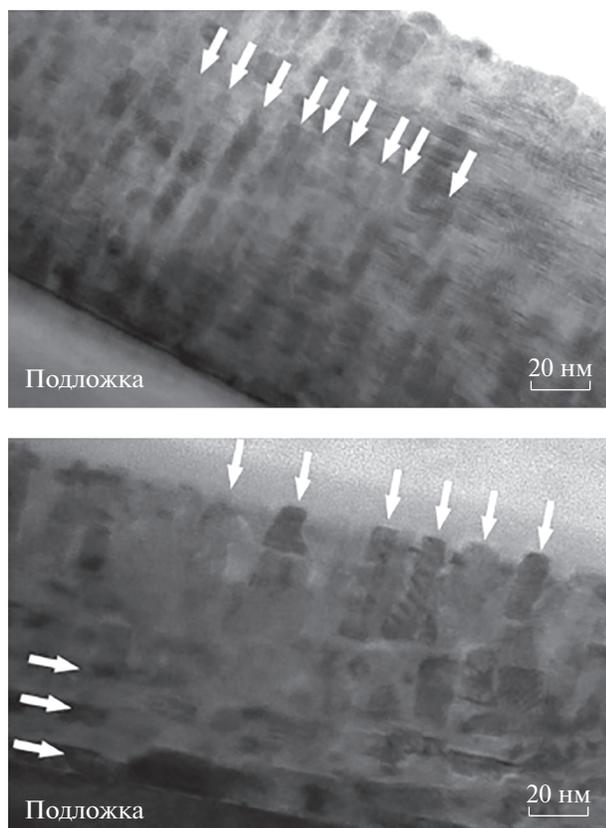
Рис. 7. Окончание

сверхпроводника была получена методом химического осаждения из газовой фазы с последующими отжигами, а также с помощью импульсного лазерного осаждения. В ходе повышения интереса к сверхпроводникам [80] со стороны разработчиков новых моторов, токоограничителей и других электротехнических устройств в ближайшие годы снова может возникнуть интерес к этой системе и эффектам, появляющимся, в частности, благодаря псевдоспинодальному распаду.

В системе  $\text{LiFePO}_4\text{--FePO}_4$  авторы [81] изучали электрохимические свойства полученных материалов (в том числе диффузию лития) и объяснили необычное поведение, предположив существование спинодального распада. А в работе [82], наоборот, с помощью моделирования спи-

нодального распада, в частности напряжения, возникающего из-за несоответствия решеток  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ , были предопределены причины дестабилизации процесса делитирования и роста нитевидной фазы  $\text{FePO}_4$  вдоль направления [010].

Так же как для вышеописанной системы, для которой авторы по характеру свойств материала предположили возможность протекания процесса спинодального распада, на необычное поведение оптических и обменных свойств  $\text{CsPbI}_2$  и  $\text{CsPbCl}_3$  – материалов для перовскитных солнечных элементов нового поколения – обратили внимание исследователи [33, 83]. Авторы [33] объясняют изменение оптических свойств спинодальным распадом и образованием наночастиц через расплав. Это тенденция последних лет. В



**Рис. 8.** Микрофотографии скола пленок YBCO–ZrO<sub>2</sub> на подложке STO, полученные методом ПЭМВР (стрелками изображены направления роста наностержней цирконата бария).

литературе гипотезы о существовании спинодального распада по выявленным бифуркациям свойств возникают даже раньше, чем исследуются фазовые диаграммы изучаемых объектов.

Наиболее контрастным примером применения спинодального распада в синтезе современных неорганических композитных материалов является работа [84], где из геля аморфного карбоната кальция был получен обогащенный магнием кальцит – близкий аналог биогенного материала. Синтез был проведен в гидротермальных условиях при температуре 135°C и давлении 3 атм. В результате последующих отжига при низких температурах (до 300°C), имитирующих природные условия, была предложена гипотеза о формировании природного минерала кальцита и его упрочнении с помощью когерентно встраиваемых нанокристаллов (Mg, Ca)CO<sub>3</sub> на примере микроорганизма *Ophiocoma wendtii*. Исследователи не исключают роли полимеров и органических реагентов, использованных в ходе синтеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования возникли следующие предположения и рекомендации:

– новые перспективные и актуальные системы со спинодальным распадом потенциально могут возникнуть среди сложных материалов, например неорганических полимеров;

– развитие методов STEM и CRYOTEM позволит изучить динамику и лимитирующие параметры процессов, протекающих в современных метастабильных системах со спинодальным распадом.

Принимая во внимание вышесказанное, следует подчеркнуть, что применение спинодального распада в технологии неорганических материалов для улучшения и усиления функциональных свойств весьма востребовано и актуально, но при этом требует глубоких фундаментальных и практических знаний.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-18-50383.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen S.M. Spinodal Decomposition // *Encycl. Mater. Sci. Technol.* 2001. P. 8761–8764. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01569-2>
2. Середин П.В. Спинодальный распад в эпитаксиальных твердых растворах гетероструктур Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs(100) и Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs(100) // *Изв. Самарского научного центра РАН.* 2009. Т. 11. № 3. С. 46–52.
3. Alfimova D.L., Lunin L.S., Lunina M.L. et al. Synthesis and Properties of In<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>P<sub>z</sub>As<sub>1-z</sub>/GaAs Heterostructures // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 12. P. 1217–1227. <https://doi.org/10.1134/S0020168517120019>
4. Zheng H., Straub F., Zhan Q. et al. Self-Assembled Growth of BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 20. P. 2747–2752. <https://doi.org/10.1002/adma.200601215>
5. Meng X., Wang Z., Qian W. et al. Excess Cesium Iodide Induces Spinodal Decomposition of CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Films // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 2. P. 194–199. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03742>
6. Choi Y.H. Suppressing Spinodal Decomposition by Incorporation of Reduced Graphene Oxide into (Sn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> Solid Solution // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. № 3. 036506. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7c23>
7. Hiroi Z., Hayamizu H., Yoshida T. et al. Spinodal Decomposition in the TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> System // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 11. P. 2202–2210. <https://doi.org/10.1021/cm400236p>
8. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (фазовый переход с участием неустойчивых состо-

- яний) // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. № 2. С. 193–231.
9. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
  10. Porter D.A., Easterling K.E., Easterling K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint). 2009.  
<https://doi.org/10.1201/9781439883570>
  11. Cahn J.W. On Spinodal Decomposition // Acta Metall. 1961. V. 9. № 9. P. 795–801.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1)
  12. Cahn J.W. On Spinodal Decomposition in Cubic Crystals // Acta Metall. 1962. V. 10. № 3. P. 179–183.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90114-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90114-1)
  13. Cahn J.W. Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 93–99.  
<https://doi.org/10.1063/1.1695731>
  14. Cahn J.W. Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 5. P. 1121–1124.  
<https://doi.org/10.1063/1.1730145>
  15. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258–267.  
<https://doi.org/10.1063/1.1744102>
  16. Colli P., Gilardi G., Sprekels J. Analysis and Optimal Boundary Control of a Nonstandard System of Phase Field Equations // Milan J. Math. 2012. V. 80. P. 119–149.  
<https://doi.org/10.1007/s00032-012-0181-z>
  17. Anders D., Hesch C., Weinberg K. Computational Modeling of Phase Separation and Coarsening in Solder Alloys // Int. J. Solids Struct. 2012. V. 49. № 13. P. 1557–1572.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2012.03.018>
  18. Park J.M., Mauri R., Anderson P.D. Phase Separation of Viscous Ternary Liquid Mixtures // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 80. P. 270–278.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.06.017>
  19. Boyer F. A Theoretical and Numerical Model for the Study of Incompressible Mixture Flows // Comput. Fluids. 2002. V. 31. № 1. P. 41–68.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-7930\(00\)00031-1](https://doi.org/10.1016/S0045-7930(00)00031-1)
  20. Khatavkar V.V., Anderson P.D., Meijer H.E.H. On Scaling of Diffuse-Interface Models // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 8. P. 2364–2378.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.035>
  21. Kim J. A Continuous Surface Tension Force Formulation for Diffuse-Interface Models // J. Comput. Phys. 2005. V. 204. № 2. P. 784–804.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2004.10.032>
  22. Kim J. Phase-Field Models for Multi-Component Fluid Flows // Commun. Comput. Phys. 2012. V. 12. № 3. P. 613–661.  
<https://doi.org/10.4208/cicp.301110.040811a>
  23. Ganapathy H., Al-Hajri E., Ohadi M.M. Phase Field Modeling of Taylor Flow in Mini/Microchannels. Part II: Hydrodynamics of Taylor Flow // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 94. P. 156–165.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.048>
  24. Molin D., Mauri R. Spinodal Decomposition of Binary Mixtures with Composition-Dependent Heat Conductivities // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. № 9. P. 2402–2407.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.028>
  25. Duc V.N.T., Chan P.K. Using the Cahn–Hilliard Theory in Metastable Binary Solutions // ChemEngineering 2019. V. 3. № 3. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/chemengineering3030075>
  26. Chen L.Q. Phase-Field Models for Microstructure Evolution // Annu. Rev. Mater. Sci. 2002. V. 32. P. 113–140.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041>
  27. Hu S.Y., Chen L.Q. A Phase-Field Model for Evolving Microstructures with Strong Elastic Inhomogeneity // Acta Mater. 2001. V. 49. № 11. P. 1879–1890.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00118-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00118-5)
  28. Marra F., De Marco I., Reverchon E. Numerical Analysis of the Characteristic Times Controlling Supercritical Antisolvent Micronization // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 71. P. 39–45.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.12.019>
  29. Cristini V., Li X., Lowengrub J.S. et al. Nonlinear Simulations of Solid Tumor Growth Using a Mixture Model: Invasion and Branching // J. Math. Biol. 2009. V. 58. № 4–5. P. 723.  
<https://doi.org/10.1007/s00285-008-0215-x>
  30. Wise S.M., Lowengrub J.S., Frieboes H.B. et al. Three-Dimensional Multispecies Nonlinear Tumor Growth-I. Model and Numerical Method // J. Theor. Biol. 2008. V. 253. № 3. P. 524–543.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2008.03.027>
  31. Mott N.F., Nabarro F.R. An Attempt to Estimate the Degree of Precipitation Hardening, with a Simple Model // Proc. Phys. Soc. 1940. V. 52. P. 86–89.
  32. Dahlgren S. UCRL Report No. 16846 // PhD thesis, University of California, Berkeley, 1966.
  33. Li Z.J., Hofman E., Davis A.H. et al. Complete Dopant Substitution by Spinodal Decomposition in Mn-Doped Two-Dimensional CsPbCl<sub>3</sub> Nanoplatelets // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 18. P. 6400–6409.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02657>
  34. Makarevich O.N., Ivanov A.V., Gavrilov A.I. et al. Effect of r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single-Crystal Substrate on Growth of Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Particles under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 299–304.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030080>
  35. Makarevich A., Makarevich O., Ivanov A. et al. Hydrothermal Epitaxy Growth of self-Organized Vanadium Dioxide 3D Structures with Metal-Insulator Transition and THz Transmission Switch Properties // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 15. P. 2612–2620.  
<https://doi.org/10.1039/c9ce01894h>
  36. Ivanov A.V., Makarevich O.N., Boytsova O.V. et al. Citrate-Assisted Hydrothermal Synthesis of Vanadium Dioxide Textured Films with Metal-Insulator Transition and Infrared Thermo-chromic Properties // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 12. P. 19919–19927.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.058>
  37. Udalova N.N., Tutantsev A.S., Fateev S.A. et al. Crystalization Features of MAPbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskite during the Reaction of PbI<sub>2</sub> with Reactive Polyiodide Melts // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 153–162.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020200>

38. *Laughlin D.E., Cahn J.W.* Spinodal Decomposition in Age Hardening Copper-Titanium Alloys // *Acta Metall.* 1975. V. 23. № 3. P. 329–339. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90125-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90125-X)
39. *Schwartz L.H., Plewes J.T.* Spinodal Decomposition in Cu-9wt% Ni-6wt% Sn-II. A Critical Examination of Mechanical Strength of Spinodal Alloys // *Acta Metall.* 1974. V. 22. № 7. P. 911–921. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90058-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90058-3)
40. *Шилов В.В., Лунатов Ю.С.* Спинодальный распад в полимерных системах // *Успехи химии.* 1984. № 7. С. 1197–1221.
41. *Bradley A.J.* X-ray Evidence of Intermediate Stages during Precipitation from Solid Solution // *Proc. Phys. Soc.* 1940. V. 52. № 1. P. 80. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/52/1/311>
42. *Daniel V., Lipson H.* The Dissociation of an Alloy of Copper, Iron, and Nickel Further X-ray Work // *Proc. R. Soc. London, B.* 1944. V. 182. № 991. P. 378–387. <https://doi.org/10.1098/rspa.1944.0012>
43. *Hillert M.* A solid-solution model for inhomogeneous systems Un modele de solution solide pour des systemes inhomogenes Modell einer festen Lösung für inhomogene Systeme // *Acta Metall.* 1961. V. 9. № 6. P. 525–624. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90155-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90155-9)
44. *Lee D., Huh J.-Y., Jeong D. et al.* Physical, Mathematical, and Numerical Derivations of the Cahn–Hilliard Equation // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 81. P. 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.027>
45. *Kim S.S., Sanders T.H.* Phase-Field Simulation of Spinodal Phase Separation in the Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> Glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* 2020. V. 528. P. 119591. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119591>
46. *Raghavan R., Farmer W., Mushongera L.T. et al.* Multi-physics Approaches for Modeling Nanostructural Evolution during Physical Vapor Deposition of Phase-Separating Alloy Films // *Comput. Mater. Sci.* 2021. V. 199. P. 110724. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110724>
47. *Findik F.* Improvements in Spinodal Alloys from Past to Present // *Mater. Des.* 2012. V. 42. P. 131–146. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.039>
48. *Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov K.E. et al.* SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Binary Aerogels: A Small-Angle Scattering Study // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 6. P. 874–882. <https://doi.org/10.1134/S003602362106005X>
49. *Welborn S.S., Detsi E.* Small-Angle X-ray Scattering of Nanoporous Materials // *Nanoscale Horizons.* 2020. V. 5. № 1. P. 12–24. <https://doi.org/10.1039/c9nh00347a>
50. *Василевская Т.Н., Андреев Н.С., Ран А.Ф.И.* Экспериментальное исследование начальных стадий спинодального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния // *Физика твердого тела.* 2011. Т. 53. № 11. С. 2138–2148.
51. *Куксин А.Ю., Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Фазовая диаграмма и спинодальный распад метастабильных состояний леннард-джонсовской системы // *Теплофизика высоких температур.* 2007. Т. 45. № 1. С. 43–55.
52. *Schaftenaar H.P.C.* Theory and Examples of Spinodal Decomposition in a Variety of Materials. 2008. March. <http://igitur-archive.library.uu.nl/chem/2008-0618-200426/UUindex.html>
53. *Mchenry M.E., Laughlin D.E.* 19-Magnetic Properties of Metals and Alloys // *Physical Metallurgy / Eds. Laughlin D.E., Hono K.* Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 1881–2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00019-8>
54. *Cullity B.D.* Introduction to Magnetic Materials // *Mater. Today.* 2009. V. 12. № 3. P. 45. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(09\)70091-4](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(09)70091-4)
55. *McCurrie R.A.* The Structure and Properties of Alnico Permanent Magnet Alloys. 1982. Chapter 3. P. 107–188. [https://doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80089-6](https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80089-6)
56. *Takahashi M., Fine M.E.* Coercive Force of Spinodally Decomposed Cobalt Ferrite with Excess Cobalt // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. № 11. P. 633–634. <https://doi.org/10.1111/j.1511-2916.1970.tb15989.x>
57. *Hilliard J.E.* Nucleation within Crystalline Phases // *Ind. Eng. Chem.* 1966. V. 58. № 4. P. 18–25. <https://doi.org/10.1021/ie50676a006>
58. *Piers S.P.K.* Spinodal Decomposition in a Titanomagnetite // *Am. Mineral.* 1980. V. 65. P. 1038–1043.
59. *Kirillova S., Almashev V., Gusarov V.* Spinodal Decomposition in the SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> System and Hierarchically Organized Nanostructures Formation // *Nanosyst. Phys., Chem. Math.* 2012. V. 3. P. 100–115.
60. *Rieke R.* Melting Influence of Titanic Acid on Silica, Alumina, and Kaolin // *Sprechsaal.* 1908. V. 41. P. 405.
61. *Umezū S.K.F.* Investigations on Iron Blast. Furnace Slags Containing Titanium // *Nippon Kogyo Kwaiishi.* 1930.
62. *DeVries R.C., Roy R., Osborn E.F.* The System TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1954. V. 59. P. 525–540.
63. *Kaufman L.* Calculation of Multicomponent Ceramic Phase Diagrams // *Phys. B + C.* 1988. V. 150. № 1–2. P. 99–114. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(88\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0378-4363(88)90111-8)
64. *Ghoneim N.A., Halawa M.M.* Effect of Boron Oxide on the Thermal Conductivity of Some Sodium Silicate Glasses // *Thermochim. Acta.* 1985. V. 83. № 2. P. 341–345. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87017-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87017-9)
65. *Nilsson O., Sandberg O., Bäckström G.* Thermal Conductivity of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass under Pressure // *Int. J. Thermophys.* 1985. V. 6. № 3. P. 267–273. <https://doi.org/10.1007/BF00522148>
66. *Du L.S., Stebbins J.F.* Solid-State NMR Study of Metastable Immiscibility in Alkali Borosilicate Glasses // *J. Non.-Cryst. Solids* 2003. V. 315. № 3. P. 239–255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01604-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01604-6)
67. *El-Egili K.* Infrared Studies of Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Glasses // *Phys. B. Condens. Matter.* 2003. V. 325. P. 340–348. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01547-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01547-8)
68. *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Отв. ред. Варшала Б.Г. Л. : Наука, 1991. 275 с.*
69. *Konon M., Polyakova I., Stolyar S. et al.* Mössbauer Spectroscopy, XRPD, and SEM Study of Iron-Containing Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Glasses // *J. Am. Ceram.*

- Soc. 2021. V. 104. № 7. P. 3149–3157.  
<https://doi.org/10.1111/jace.17744>
70. *Pshenko O.A., Drozdova I.A., Polyakova I.G. et al.* Ferromagnetic Iron-Containing Porous Glasses // *Glas. Phys. Chem.* 2014. V. 40. № 2. P. 167–172.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659614020175>
71. *Enomoto M.* The O-Ti-V System (Oxygen-Titanium-Vanadium) // *J. Phase Equilib.* 1996. V. 17. № 6. P. 539–545.  
<https://doi.org/10.1007/BF02666001>
72. *Chen Z., Wang X., Qi Y. et al.* Self-Assembled, Nanostructured, Tunable Metamaterials via Spinodal Decomposition // *ACS Nano.* 2016. V. 10. № 11. P. 10237–10244.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05736>
73. *Sun G., Cao X., Yue Y. et al.* Multi-Nanolayered VO<sub>2</sub>/Sapphire Thin Film via Spinodal Decomposition // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 5342.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-23412-4>
74. *Makarevich A.M., Sobol A.G., Sadykov I.I. et al.* Delicate Tuning of Epitaxial VO<sub>2</sub> Films for Ultra-Sharp Electrical and Intense IR Optical Switching Properties // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 853. № 157214.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157214>
75. *Makarevich A.M., Sadykov I.I., Sharovarov D.I. et al.* Chemical Synthesis of High Quality Epitaxial Vanadium Dioxide Films with Sharp Electrical and Optical Switch Properties // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. № 35. P. 9197–9205.  
<https://doi.org/10.1039/c5tc01811k>
76. *Le Trong H., Barnabé A., Presmanes L. et al.* Phase Decomposition Study in Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Iron Cobaltites: Synthesis and Structural Characterization of the Spinodal Transformation // *Solid State Sci.* 2008. V. 10. № 5. P. 550–556.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.004>
77. *Tian W., Li G., Lv S. et al.* In situ Formation of Composite Thin Film with (111) Oriented Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pillar Array Surrounded by BaTiO<sub>3</sub> for Ferroelectric-Ferromagnetic Coupling // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 885. № 161068.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161068>
78. *Samoilenkov S.V., Boytsova O.V., Amelichev V.A. et al.* Anisotropic Strain of BaZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoinclusions in a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Epitaxial Film Matrix and Its Relation to the Oxygen Content of the Superconductor // *Supercond. Sci. Technol.* 2011. V. 24. № 5. P. 055003.  
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/24/5/055003>
79. *Zhao R., Li W., Lee J.H. et al.* Precise Tuning of (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>)<sub>1-x</sub>:(BaZrO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> Thin Film Nanocomposite Structures // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. № 33. P. 5240–5245.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201304302>
80. *Bogdanov I.V., Kozub S.S., Sytnik V.V. et al.* Design, Fabrication and Testing of a Dipole Magnet Made with 2G HTS Wire // *Supercond. Sci. Technol.* 2016. V. 29. № 10. P. 105012.  
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/10/105012>
81. *Abdellahi A., Akyildiz O., Malik R. et al.* The Thermodynamic Stability of Intermediate Solid Solutions in LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 15. P. 5436–5447.  
<https://doi.org/10.1039/c5ta10498j>
82. *Yang K., Tang M.* Three-Dimensional Phase Evolution and Stress-Induced Non-Uniform Li Intercalation Behavior in Lithium Iron Phosphate // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 6. P. 3060–3070.  
<https://doi.org/10.1039/c9ta11697d>
83. *De Siena M.C., Sommer D.E., Creutz S.E. et al.* Spinodal Decomposition during Anion Exchange in Colloidal Mn<sup>2+</sup>-Doped CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br) Perovskite Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 18. P. 7711–7722.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02646>
84. *Seknazi E., Kozachkevich S., Polishchuk I. et al.* From Spinodal Decomposition to Alternating Layered Structure Within Single Crystals of Biogenic Magnesium Calcite // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12168-8>

УДК 544.2.537.73.682.76.22

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ © 2022 г. Г. Г. Шабунина<sup>1</sup>, Е. В. Бушева<sup>1</sup>\*, П. Н. Васильев<sup>1</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: busheva@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Синтезировано соединение  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ , которое кристаллизовалось в тригональной симметрии ( $P3m1$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.639 \text{ \AA}$  и  $c = 12.016 \text{ \AA}$ . Магнитные свойства соединения измерены в температурном интервале 4–300 К в постоянном магнитном поле 50 Э и 45 кЭ, а также в переменном (10, 100, 1000 Гц) магнитном поле с амплитудой модуляции 1 Э. По результатам измерения магнитных свойств, соединение является ферримагнетиком с температурой упорядочения  $T_C = 205 \text{ К}$ . При охлаждении на температурных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости наблюдается кэсп с частотной зависимостью, указывающий на наличие при  $T_f \sim 12 \text{ К}$  перехода в состояние возвратного спинового стекла.

**Ключевые слова:** ферримагнетик, спиновое стекло, тioxромит галлия, твердофазный высокотемпературный синтез

**DOI:** 10.31857/S0002337X22060136

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время идет активный поиск материалов для устройств спинтроники. Хотя наметилась тенденция использования диэлектрических материалов [1–3], желательнее, чтобы материалы спинтроники совмещали в себе полупроводниковый тип проводимости и ферро- или ферримагнитное упорядочение [4–7] для эффективной инжекции поляризованных по спину носителей заряда.

Представленная работа посвящена изучению условий синтеза и магнитных свойств соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ , а также установлению его структуры. Соединение  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  было обнаружено авторами [8] на разрезе  $x\text{CoCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{CoGa}_2\text{S}_4$ , входящем в тройную систему  $\text{CoS} - \text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ . Согласно данным РФА и ИК-спектроскопии, это соединение кристаллизовалось в тригональной симметрии (пр. гр.  $P3m1$ ) с параметрами  $a = 3.637 \text{ \AA}$  и  $c = 12.007 \text{ \AA}$ , и имело область гомогенности в интервале  $0.7 < x < 0.9$ . В работе [9] высказано предположение, что  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  имеет структуру нормальной шпинели, но подтверждающих это данных в работе не приводится. Свойства соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  авторами [8] практически не изучались.

Граничные составы разреза, на котором образовалось соединение,  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CoGa}_2\text{S}_4$ , прояв-

ляют интересные магнитные, оптические и электрические свойства.

Ферримагнитный тioxромит  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  ( $T_C = 220 - 235 \text{ К}$ ) [10–12] имеет структуру нормальной шпинели  $Fd3m$  [13]. Относительно высокое значение температуры Кюри в  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  объясняется наличием сильного А–S–В-сверхобменного взаимодействия через ионы серы. Парамагнитная восприимчивость соединения следует закону Кюри-Вейса с большим отрицательным значением константы Кюри-Вейса  $\Theta_p = -390 - 480 \text{ К}$  [14].

В соединении  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  на температурных зависимостях мнимой части магнитной восприимчивости в районе 120 К наблюдался максимум (кэсп), который, по данным [15], соответствует переходу в спинстекольное состояние.

$\text{CoCr}_2\text{S}_4$  отличают гигантские эффекты Керра и фарадеевского вращения в ближнем ИК-диапазоне [16–18], что делает данное соединение перспективным для использования в качестве ИК-модулятора или среды для магнитооптической записи информации.

Легирование  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  ионами индия, галлия и меди, предпринятое в работах [19, 20], имело целью дальнейшее улучшение его магнитооптических параметров, выяснение природы фарадеевского вращения и факторов, влияющих на его величину. Были изучены магнитофазовые диаграммы систем, выделены температурные и кон-

центрационные области существования магнитоактивных фаз. В основном, при легировании  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  диамагнитными ионами магнитные свойства изменялись от ферримагнетика к антиферромагнетику через стадию существования спинового стекла.

Второй компонент разреза – тигаллат кобальта  $\text{CoGa}_2\text{S}_4$  – имеет две модификации. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза кристаллизуется в тетрагональной структуре (пр. гр.  $I4$ ) с параметрами решетки  $a = 5.243 \text{ \AA}$  и  $c = 10.416 \text{ \AA}$ , а высокотемпературная  $\beta$ -фаза – в орторомбической структуре [21, 22]. В магнитном отношении  $\alpha$ -фаза является антиферромагнетиком с  $T_N = 7 \text{ K}$  [23].

Соединения тигаллатов или тиюиндатов типа  $\text{MV}_2\text{X}_4$  ( $M = \text{Co, Fe}$ ;  $V = \text{Ga, In}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) могут быть использованы в качестве лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и в других функциональных устройствах, управляемых магнитным полем.

В литературе также приводятся данные для соединений состава  $\text{MCr}_{2-x}\text{A}_x\text{S}_4$  ( $M = \text{Co, Mn}$ ;  $A = \text{Ga, In}$  для  $x = 1.5$  и  $0.5$ , а именно:  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  [8],  $\text{MnCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  [24, 25],  $\text{MnCr}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_4$  [26, 27] и  $\text{CoCr}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_4$  [28]. Соединения  $\text{MnCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  ( $x = 1.5$ ) и  $\text{CoCr}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_4$  ( $x = 0.5$ ) являются ферримагнетиками с температурами ферромагнитного упорядочения  $T_C = 48$  и  $220 \text{ K}$  соответственно. Интересным является тот факт, что при охлаждении эти соединения претерпевают ряд магнитных превращений. Так, в  $\text{MnCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  при охлаждении происходят переходы парамагнетик – ферримагнетик при  $T_C = 48 \text{ K}$ , ферримагнетик – спиновое стекло при  $T = 7.9 \text{ K}$  и переход Яфета-Киттеля при  $T = 5 \text{ K}$ . При  $T_N = 3.9 \text{ K}$  это соединение становится антиферромагнетиком [25].  $\text{CoCr}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_4$  [28] также является ферримагнетиком, при охлаждении претерпевает переход в состояние спинового стекла. Образцы  $\text{MnCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$  были синтезированы в интервале  $0 < x < 0.5$ , но более подробное исследование магнитных свойств было проведено только для образцов с  $0 < x < 0.1$ , где наблюдались переходы парамагнетик–ферримагнетик и обратный спин-стекольный переход при низких температурах.

Как видно из приведенных данных, в магнитном отношении тioxромиты, включающие индий или галлий (диамагнитные ионы), могут являться ферримагнетиками, а при понижении температуры изменять свое магнитное поведение, становясь, в том числе, спиновыми стеклами.

Настоящая работа посвящена изучению условий синтеза соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  и установлению его структуры, а также подробной характеристике его магнитных свойств.

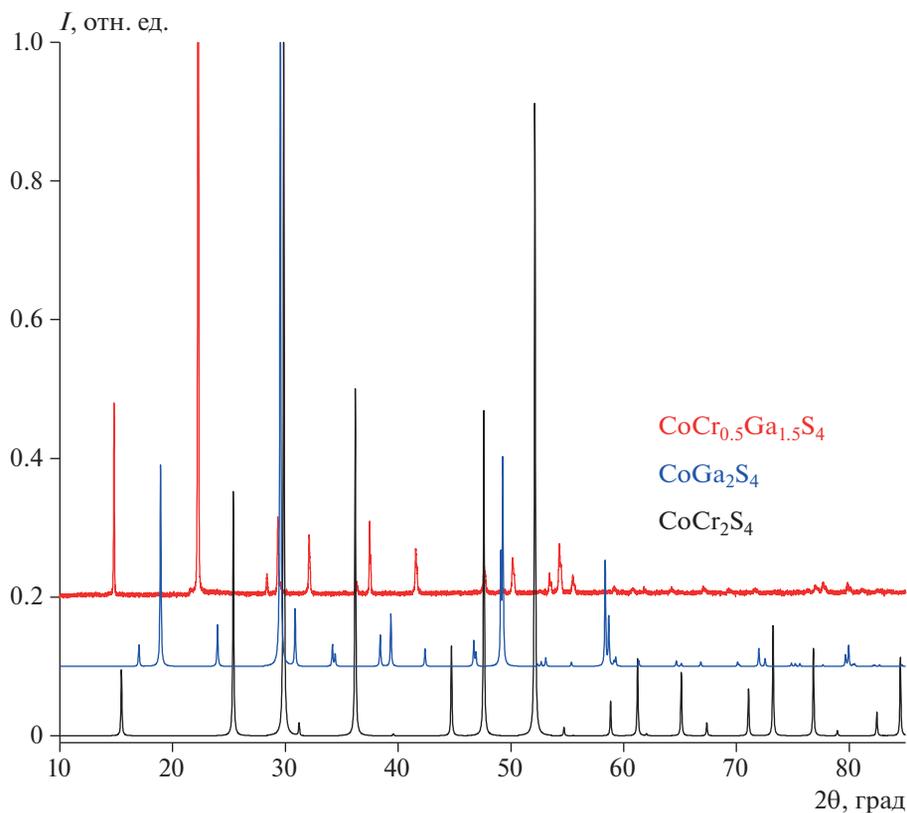
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  служили элементы: S (“ос. ч.”, 99.999%), Co (99.9%), порошкообразные Cr (99.8%) и Ga (99.999%), взятые в стехиометрическом соотношении. Навеска составляла 3 г, точность на аналитических электронных весах Sartorius – около 0.0005 г.

Синтез проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до остаточного давления не хуже  $10^{-2}$  Па. Во избежание разрушения ампулы при нагреве из-за резкого повышения давления паров серы проводили постепенное повышение температуры в течение 2–3 сут до  $450^\circ\text{C}$ , выдерживали 2 сут при этой температуре, затем постепенно продолжали ее подъем в течение 4–5 сут до  $860\text{--}880^\circ\text{C}$ . Для полноты протекания твердофазной реакции ампулу выдерживали при этой температуре в течение 7–10 дней, потом охлаждали до  $600^\circ\text{C}$  в течение 2–3 сут, далее охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Для получения однофазного образца потребовалось провести две серии отжига. Повторный отжиг проводили по той же схеме после перетирирования образцов и откачки.

Рентгенограммы регистрировали с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ ) в центре коллективного пользования ИОХ РАН. Полученные данные сравнивали с рентгенограммами из базы данных картотеки JCPDS для подтверждения фазового состава. Определение параметров решетки для триклинной сингонии выполняли с помощью программы PDIR, точность вычисления  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ .

Магнитные свойства исследовали по методике, аналогичной изложенной в работе [29], с использованием автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPM-9 Quantum Design с опцией измерения намагниченности. Температурные зависимости намагниченности измеряли в температурном интервале 4–300 К в постоянном магнитном поле 50 Э и 45 кЭ. При проведении измерений в слабом поле образец охлаждали до температуры жидкого гелия в нулевом магнитном поле (ZFC), после чего включали небольшое измерительное поле напряженностью 50 Э и медленно поднимали температуру до 300 К, регистрируя значения намагниченности. После проведения указанных измерений регистрировали значения намагниченности в процессе охлаждения в том же магнитном поле (FC). Изотермы намагниченности  $M(H)$  измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля  $H = 40 \text{ кЭ}$ . Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости измеряли в переменном магнитном поле с частотой 10, 100, 1000 Гц и



**Рис. 1.** Сравнение дифрактограммы соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ , полученного на разрезе  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ – $\text{CoGa}_2\text{S}_4$ , с дифрактограммами исходных соединений.

амплитудой модуляции 1 Э в нулевом внешнем магнитном поле.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтезированного образца  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ , лежащего на разрезе  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ – $\text{CoGa}_2\text{S}_4$ , был проведен рентгенофазовый анализ. Сравнение дифрактограмм  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CoGa}_2\text{S}_4$  с дифрактограммой синтезированного соединения показало отсутствие на последней линий граничных соединений (рис. 1), что подтверждает однофазность полученного образца  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ . Помимо этого, методом расчета межплоскостных расстояний в программе PDIR, исходя из опубликованных в [8] данных по структуре соединения, были рассчитаны параметры решетки, индексы погасания и межплоскостные расстояния (табл. 1), которые хорошо согласовались с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе. Также экспериментально были подтверждены рефлексы с межплоскостными расстояниями, которые в работе [8] не наблюдались, а были лишь теоретически вычислены. Параметры решетки, определенные в ходе настоящей работы, очень близки к полученным авторами [1]. Таким образом, было подтвер-

ждено, что в условиях нашего эксперимента соединение  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  кристаллизовалось, как и в [8], в тригональной симметрии (пр. гр.  $P3m1$ ) с параметрами кристаллической решетки  $a = 3.639 \text{ \AA}$  и  $c = 12.016 \text{ \AA}$  и не обладало структурой шпинели, как предполагалось в [9].

На рис. 2а представлены температурные зависимости намагниченностей  $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$  и  $\sigma(T)_{\text{FC}}$  однородного магнетика  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  в интервале температур 4–300 К в слабом магнитном поле  $H = 50 \text{ Э}$ . Видно, что соединение  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  характеризуется температурой Кюри  $T_C = 205 \text{ К}$ , при которой происходит фазовый переход из парамагнитного состояния в упорядоченное ферримагнитное состояние с дальним магнитным порядком.

При температурах ниже  $T_C$  между кривыми ZFC и FC наблюдается расхождение – т.н. необратимость. Такое поведение обычно объясняется наличием (в случае FC) или отсутствием (ZFC) ориентирующего спины неспаренных электронов внешнего магнитного поля. Однако в данном случае на зависимости  $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$  при температурах ниже 150 К значения отрицательны, а при температуре 4 К намагниченность  $\sigma(4\text{К})_{\text{ZFC}} = -58 \text{ Гс см}^3/\text{моль}$  в магнитном поле 50 Э. Столь значительные отри-

**Таблица 1.** Экспериментальные и расчетные рентгеновские данные соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ 

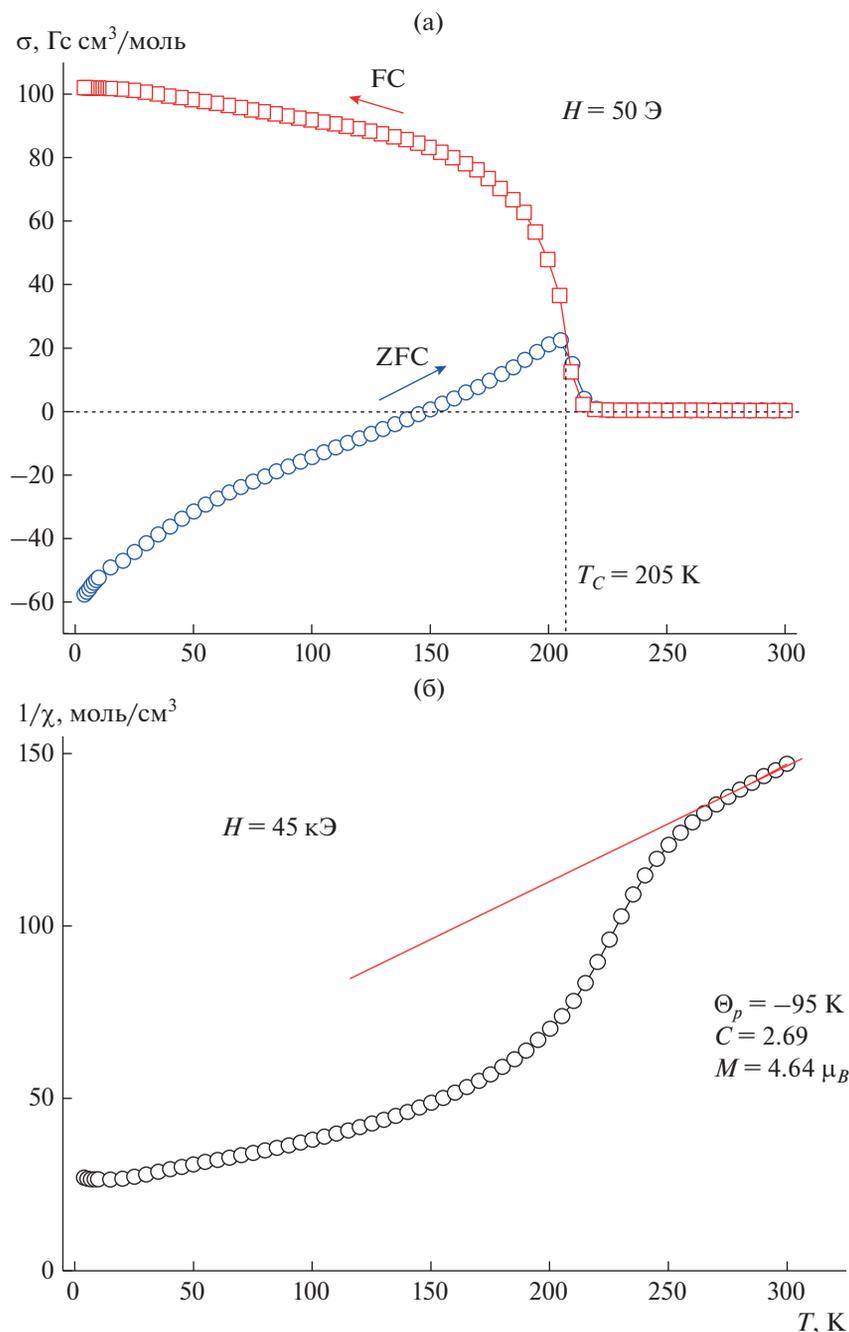
N	$2\theta$ , град	$hkl$	$d_{\text{эксп}}$ , Å	$d_{\text{расч}}$ , Å	$\Delta d$ , Å
1	14.79	0 0 2	5.9854	6.0072	0.0218
2	22.23	0 0 3	3.9953	4.0048	0.0095
3	28.32	1 0 0	3.1491	3.1501	0.0010
4	29.30	1 0 1	3.0460	3.0471	0.0011
5	29.52	0 0 4	3.0238	3.0036	-0.0202
6	32.07	1 0 2	2.7884	2.7898	0.0013
7	36.27	1 0 3	2.4750	2.4759	0.0009
8	37.44	0 0 5	2.4001	2.4029	0.0028
9	41.53	1 0 4	2.1728	2.1738	0.0010
10	47.56	1 0 5	1.9103	1.9105	0.0002
11	50.11	1 1 0	1.8190	1.8187	-0.0003
12	53.38	0 0 7	1.7151	1.7163	0.0012
13	54.25	0 1 6	1.6893	1.6899	0.0006
14	55.42	1 1 3	1.6564	1.6559	-0.0005
15	59.13	0 2 1	1.5611	1.5617	0.0006
16	60.78	0 2 2	1.5227	1.5235	0.0008
17	61.75	0 0 8	1.5011	1.5018	0.0007
18	64.18	1 1 5	1.4498	1.4501	0.0003
19	67.04	0 2 4	1.3949	1.3949	0.0000
20	69.24	1 0 8	1.3558	1.3556	-0.0002
21	71.64	0 2 5	1.3162	1.3173	0.0011
22	76.90	2 0 6	1.2387	1.2379	-0.0008
23	77.62	1 0 9	1.2290	1.2291	0.0001
24	79.77	0 0 10	1.2012	1.2014	0.0002
25	81.06	2 1 1	1.1853	1.1848	-0.0005
26	82.41	2 1 2	1.1693	1.1679	-0.0014
27	88.21	2 1 4	1.1068	1.1068	0.0000
28	89.65	0 0 11	1.0927	1.0922	-0.0005

цательные значения намагниченности могут быть обусловлены наличием сверхпроводящей составляющей в намагниченности, которая подавляется внешним магнитным полем при ФС-эксперименте [30], а также влиянием неточности установления нулевого значения магнитного поля на измерительном приборе, что характерно для сверхпроводящих магнитов.

Неточности установки значения магнитного поля (до  $\pm 3$  Э) может быть достаточно для намагничивания образца до состояния, близкого к насыщению при температурах  $\sim 205$  К вблизи фазового перехода парамагнетик-ферромагнетик. Постепенное возрастание намагниченности  $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$  при повышении температуры может указывать на процесс постепенного перемагничивания магнитных доменов, для которых напряженности измерительного поля (50 Э) становится достаточно для успешного перемагничивания.

С целью определения характера магнитных взаимодействий при температурах выше точки Кюри проводили измерения магнитной восприимчивости в сильном магнитном поле ( $H = 45$  кЭ). Аппроксимацией высокотемпературного ( $T > 250$  К) участка температурной зависимости  $1/\chi$  (рис. 2б) в сильном поле с использованием закона Кюри-Вейса  $\chi = C/(T - \Theta_p)$  были получены следующие значения параметров аппроксимации:  $C = 2.69$  см<sup>3</sup> К/моль ( $\mu_{\text{эф}} = 4.64$   $\mu_B$ );  $\Theta_p = -95$  К. Достаточно большое отрицательное значение постоянной Вейса  $\Theta_p$  подтверждает антиферромагнитный характер взаимодействий магнитных центров в  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ .

На рис. 3а приведены полевые зависимости намагниченности  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  при  $T = 4, 50$  и  $150$  К. Для зависимостей  $\sigma(H)$  при всех указанных температурах характерны отсутствие насыщения даже в максимальных измерительных магнитных



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченностей  $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$  и  $\sigma(T)_{\text{FC}}$  (а) и обратной восприимчивости (б) соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ .

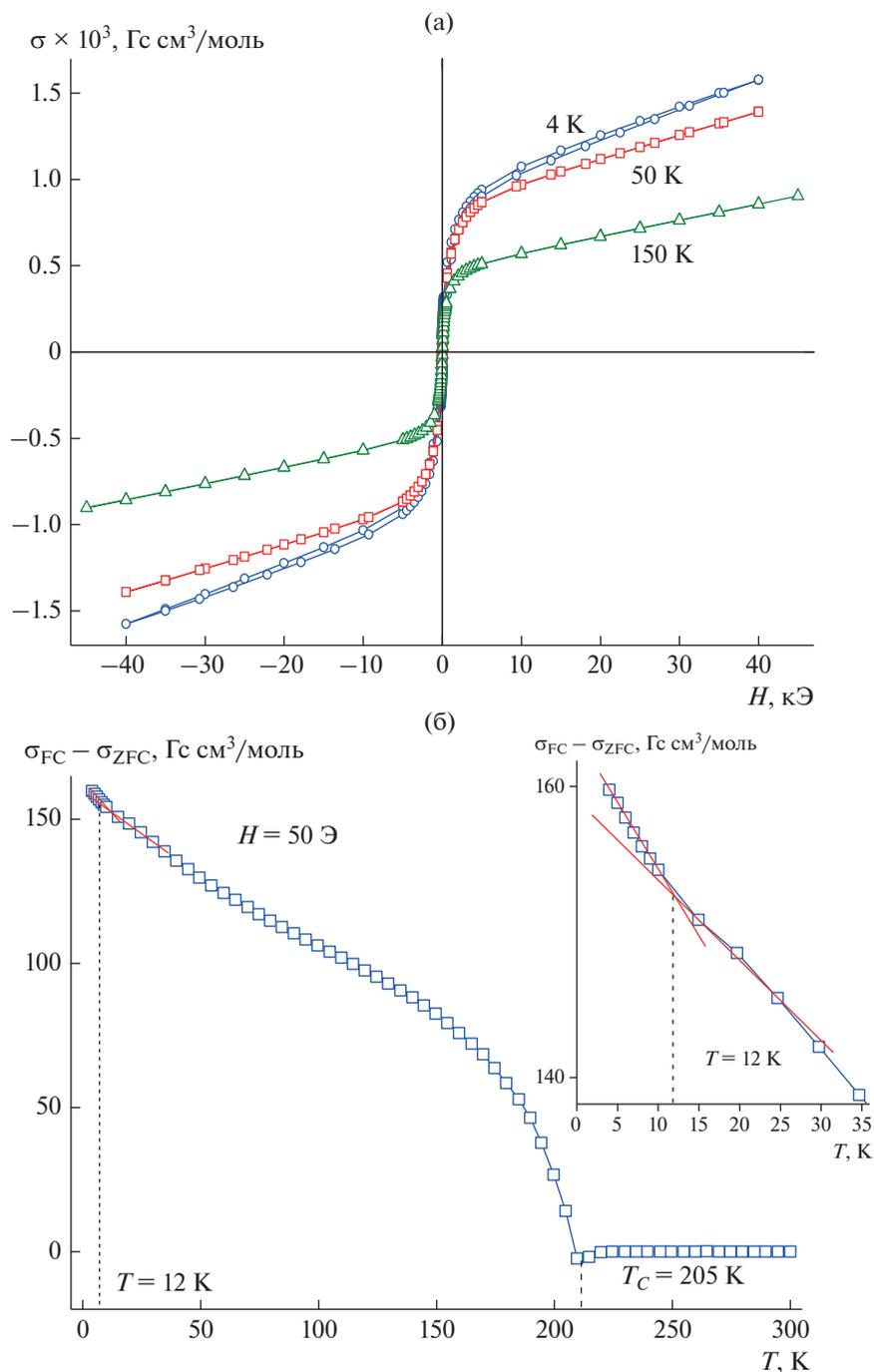
полях 40 кЭ (4 Тл) и наличие гистерезиса намагниченности. Величины коэрцитивной силы ( $H_C$ ) и остаточной намагниченности ( $\sigma_r$ ) заметно увеличиваются с уменьшением температуры (см. табл. 2), что с учетом отрицательной величины постоянной Вейса  $\Theta_p$  указывает на наличие в образце ферримагнитного упорядочения.

При охлаждении до температуры 12 К в поликристаллическом образце  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ , вероят-

но, возникает магнитное упорядочение – возвратное спинстекольное состояние.

Согласно [31], различия между величинами и температурами вариации коэрцитивной силы могут проявляться в степени их необратимости, выраженной в виде разницы между зависимостями  $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$  и  $\sigma(T)_{\text{FC}}$ .

На рис. 3б приведена зависимость разности намагниченностей (в интервале от комнатной до гелиевой температур в слабом магнитном поле



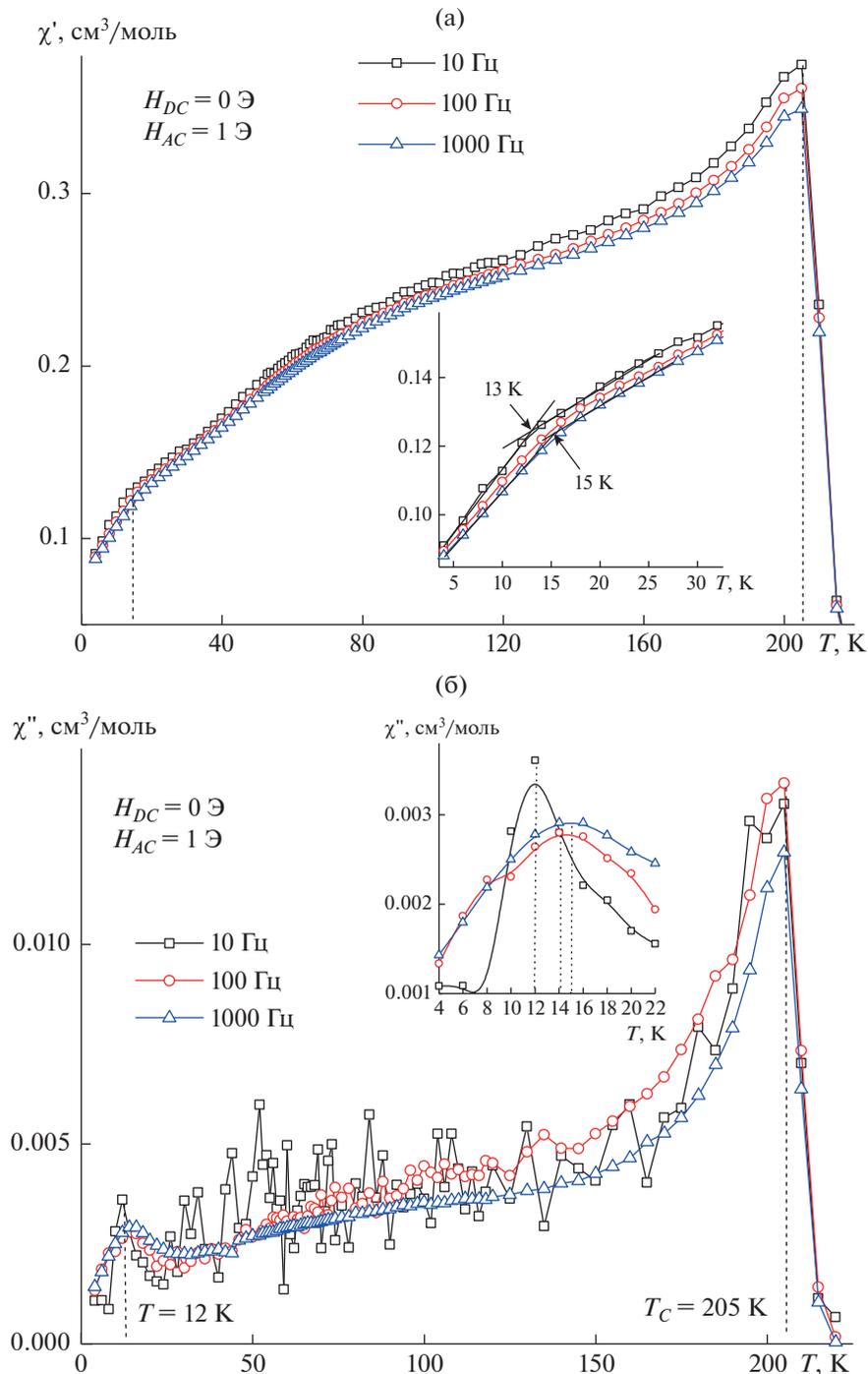
**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности (а) и температурная зависимость разности намагниченностей  $\sigma(T)_{ZFC}$  и  $\sigma(T)_{FC}$  (б) соединения  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ .

50 Э). На кривой наблюдается не только переход с  $T_C = 205$  К, но и перегиб при  $T \sim 12$  К, который совпадает с температурой  $T_f$ , вероятно, отвечающей за образование кластерного спинового стекла (вставка на рис. 3б).

На рис. 4 приведены температурные зависимости действительной (рис. 4а) и мнимой (рис. 4б) частей динамической магнитной восприимчиво-

**Таблица 2.** Характеристики петель гистерезиса  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  при различных температурах

$T$ , К	4	50	150
$H_c$ , Э	247	76	37
$\sigma_r$ , Гс см <sup>3</sup> /моль	215	89	44
$\sigma_{40 \text{ кЭ}}$ , Гс см <sup>3</sup> /моль	1578	1391	857



**Рис. 4.** Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамической магнитной восприимчивости  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  при частотах 10, 100, 1000 Гц переменного магнитного поля при амплитуде модуляции  $H_{AC} = 1$  Э; на вставках приведен температурный интервал вблизи  $T = 12$  К.

сти  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$  при частотах 10, 100, 1000 Гц переменного магнитного поля при амплитуде модуляции  $H_{AC} = 1$  Э. Видно, что соединение характеризуется температурой перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние  $T_C = 205$  К.

На частотных зависимостях магнитных потерь  $\chi''(T)$  при температурах 12–15 К наблюдается

касп, характеризующий возвратный характер перехода, вероятно, связанного с возникновением локального спинстекольного состояния. На вставке к рис. 4б показаны положения максимумов  $\chi''(T)$  в увеличенном виде. Температуры максимумов на зависимостях  $\chi''(T)$  коррелируют с положением перегибов на кривых  $\chi'(T)$ .

В последнее время для подтверждения образования спинового стекла используется динамический метод измерения магнитной восприимчивости. Выраженная частотная зависимость линейной магнитной восприимчивости является характерным признаком спиновых стекол, образованных магнитными кластерами. Как видно из вставки на рис. 4б, с ростом частоты измерительного поля максимумы пиков на кривых  $\chi''(T)$  смещаются в сторону больших температур, которые соответствуют более крупным магнитным кластерам.

Этот же переход на кривых  $\chi'(T)$  сглажен. Его можно наблюдать как небольшой излом (рис. 4а). Положение излома на кривых  $\chi'(T)$  также сдвигается от 13 до 15 К при увеличении частот переменного поля (вставка на рис. 4а).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций из элементов синтезировано соединение  $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ , структура которого подтверждена сравнением экспериментальных и расчетных данных. Соединение кристаллизуется в пр. гр.  $P3m1$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.639 \text{ \AA}$  и  $c = 12.016 \text{ \AA}$ .

Соединение является ферромагнетиком с  $T_C = 205 \text{ K}$  и при дальнейшем охлаждении до температуры  $\sim 12 \text{ K}$  претерпевает переход в спинстеклоподобное состояние. Расхождение кривых  $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$  и  $\sigma(T)_{\text{FC}}$  ниже температуры ферромагнитного упорядочения также свидетельствует в пользу существования спинстеклоподобного состояния.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (тема № АААА-А20-120101490005-1).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutsev L.V., Dubovoy V.A., Stognij A.I., Novitskii N.N., Mozharov A.M., Mukhin I.S., Ketsko V.A. Spin-Wave Filters Based on Thin  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  Films on  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  and Si Substrates for Microwave Applications // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. P. 183903. <https://doi.org/10.1063/5.0007338>
2. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Серокурова А.И., Смирнова М.Н., Кецо В.А. Синтез и свойства пленок  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  на подложках  $\text{LiNbO}_3$  // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 893–900. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080151>
3. Serokurova A.I., Novitskii N.N., Ketsko V.A., Smirnova M.N., Gieniusz R., Maziewski A., Stognij A.I. Spin-Wave YIG/TiO<sub>2</sub>/PZT Structures Obtained by Ion-Beam Sputtering // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 514. P. 167099-9. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167099>
4. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. Manganese-doped  $\text{CdGeAs}_2$ ,  $\text{ZnGeAs}_2$  and  $\text{ZnSiAs}_2$  Chalcopyrites: A New Materials for Spintronics // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 2923. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054>
5. Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник-ферромагнетик // *ЖНХ.* 2015. Т. 60. № 3. С. 343–348. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030149>
6. Пашкова О.Н., Саньгин В.П., Филатов А.В., Ефимов Н.Н., Изотов А.Д. Магнитомягкий полупроводник  $\text{InSb}(\text{Mn}, \text{Zn})$  с температурой Кюри 320 К // *ЖНХ.* 2012. Т. 57. № 7. С. 1073–1075.
7. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов на основе  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  в системе  $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--CdCr}_2\text{S}_4$  // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 236–248. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030035>
8. Haeuseler H., Kwarteng-Acheampong W. Structural Studies in Systems  $\text{CoS--Cr}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  and  $\text{MGa}_2\text{S}_4\text{--MCr}_2\text{S}_4$  (M = Zn, Cd, Hg) // *J. Solid State Chem.* 1988. V. 72. P. 324–329. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90036-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90036-9)
9. Krok-Kowalski J., Maciazek E., Pacyna A.W., Mydlarz T., Wfadarz G. Thermally Induced High-Spin-Low-Spin Transition in  $\text{Co}[\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}]_4$  // *Solid State Phenomena.* 2011. V. 170. P. 9–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.170.9>
10. Королева Л.И. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 2003. 312 с.
11. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов  $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$  // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 4. С. 482–490. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16040036>
12. Delgado G.E., Sagredo V. Structural Analysis of the Chalcogenide Spinel System  $\text{CoIn}_{(2-2x)}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$  // *Chalcogenide Lett.* 2009. V. 6. № 12. P. 641–645. <https://doi.org/10.1.1.1079.7953>
13. Chul Sung Kim, Min Yong Ha, Heung Moon Ko. Crystallographic and Magnetic properties of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$  // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 10. P. 6078–6080. <https://doi.org/10.1063/1.355463>
14. Gibart P., Dormann I.L., Pellerin Y. Magnetic Properties of  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  // *Phys. Status Solidi B.* 1969. V. 36. № 2. P. 187–194. <https://doi.org/10.1002/pssb.19690360120>
15. Sagredo V., Moron M.C., Delgado G.E. Magnetic Properties of  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  // *Physica B.* 2006. V. 384. P. 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.156>
16. Ahrenkiel R.K., Coburn T., Carnall E., Jr. Magneto-optical Properties of Ferrimagnetic  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  in the Near Infrared // *IEEE Trans. Magn.* 1974. V. MAG-10. № 1. P. 2–7. <https://doi.org/10.1109/tmag.1974.1058280>
17. Ahrenkiel R.K., Lee T.H., Lyu S.L., Moser F. Giant Magneto-Reflectance of  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  // *Solid. State Commun.* 1973. V. 12. P. 1113–1115. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90124-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90124-5)
18. Ahrenkiel R.K., Coburn T. Hot-Pressed  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ : a Magneto-Optical Memory Material // *Appl. Phys.*

- Lett. 1973. V. 72. P. 340.  
<https://doi.org/10.1063/1.1654663>
19. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитная диаграмма твердых растворов в системе  $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{-Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 831–844.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16080017>
  20. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов в системе  $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{-Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 4. С. 487–494.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040141>
  21. Белов К.П., Королева Л.И., Цветкова Н.А. Спин-стеклообразное состояние в полупроводниковых шпинелях  $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2477–2479.
  22. Agostinelli E., Gasandaldi L., Viticoli S. Crystallographic and Magnetic Investigations on Cobalt Gallium Sulfides:  $\alpha\text{-CoGa}_2\text{S}_4$  and  $\gamma\text{-CoGa}_2\text{S}_4$  // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 12. P. 1345–1349.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90071-X)
  23. Gastaldi L., Simeone M.G., Viticoli S. Cation Ordering and Crystal Structures in  $\text{AGa}_2\text{X}_4$  Compounds ( $\text{CoGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgGa}_2\text{Te}_4$ ) // Solid State Commun. 1985. V. 55. № 7. P. 605–607.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)90821-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90821-X)
  24. Gron T., Krok-Kowalski J., Pacyna A.W., Mydlarz T. Spin-glass-like Behavior and Magnetic Order in  $\text{Mn}[\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}]\text{S}_4$  Spinel // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. № 5. P. 900.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.04.016>
  25. Haeuseler H., Kwarteng-Acheampong W., Acheampong W. Material with Layered Structures. II. A New Quaternary Compound with  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (IIIa) Type Structure in the System  $\text{MnGa}_2\text{S}_4\text{-MnCr}_2\text{S}_4$  // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 939–943.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90176-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90176-1)
  26. Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., Szymczak H. Spin Glass and Percolation in  $\text{MnCr}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$  // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 172. P. 317–321.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00143-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00143-1)
  27. Tsurkan V., Baran M., Szewczyk A., Szymczak R., Szymczak H. Magnetic Phase Transition in  $\text{MnCr}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$  Crystals // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 7907–7920.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/40/315>
  28. Delgado G.E., Sagredo V., Bolzoni F. Structural Characterization and Magnetic Properties of the Spinel Compound  $\text{CoIn}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{S}_4$  // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. № 2. P. 141–144.  
<https://doi.org/10.1002/crat.200711037>
  29. Аминов Т.Г., Ефимов Н.Н., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитные свойства  $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$  // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 661–668.
  30. Han Y., Li W.Y., Cao L.X., Wang X.Y. et al. Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 017003.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.017003>
  31. Joy P.A., Anil Kumar P.S., Date S.K. The Relationship between Field-Cooled and Zero-Field-Cooled Susceptibilities of Some Ordered Magnetic Systems // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 11049–11054.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/024>

УДК 621.315.592

## ОБУСЛОВЛЕННЫЕ КОМБИНИРОВАННЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ ПРИМЕСНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ *n*-InSe, ЛЕГИРОВАННЫХ ГОЛЬМИЕМ И ЭРБИЕМ

© 2022 г. А. Ш. Абдинов<sup>1</sup>, Р. Ф. Бабаева<sup>2</sup>, \*<sup>1</sup>Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ 1148 Азербайджан<sup>2</sup>Азербайджанский государственный экономический университет (UNEC),  
ул. Истиглалийят, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан

\*e-mail: babayeva.rena@unec.edu.az

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 22.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Проведено комплексное экспериментальное исследование обусловленных комбинированным возбуждением примесных фотоэлектрических явлений: индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ), оптического и температурного стирания состояния фотоэлектрической утомляемости (ФЭУ) в чистых, а также легированных гольмием и эрбием ( $10^{-5}$ – $10^{-1}$  ат. %) кристаллах селенида индия (*n*-InSe). Показано, что специфические особенности ИПФ, обнаружение и стирание состояния ФЭУ, помимо наличия в запрещенной зоне различных типов уровней прилипания, обусловлены также наличием случайных макроскопических дефектов в изучаемых образцах.

**Ключевые слова:** индуцированная примесная фотопроводимость, фотоэлектрическая утомляемость, легирование, редкоземельные элементы, уровни прилипания, макроскопические дефекты

DOI: 10.31857/S0002337X22070016

### ВВЕДЕНИЕ

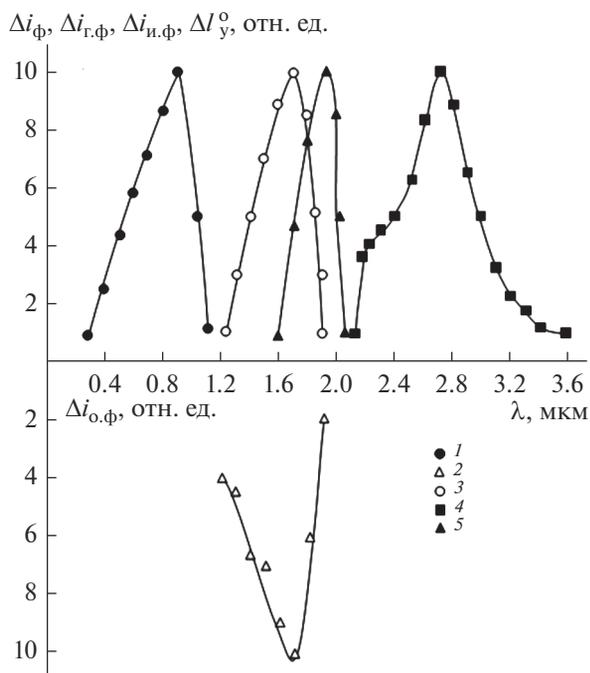
Исследование обусловленных комбинированным возбуждением фотоэлектрических явлений является одним из мощных способов для изучения структуры и свойств полупроводников [1, 2]. В ранних работах [3–7] в этом аспекте сообщалось об индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) и термостимулированной проводимости в пространственно-однородных кристаллических полупроводниках.

При изучении фотоэлектрических свойств слоистых кристаллов *n*-InSe, перспективных для различных областей электроники [8, 9], помимо не присущих пространственно-однородным кристаллическим полупроводникам особенностей ИПФ, обнаружены также обусловленные комбинированным возбуждением другие фотоэлектрические явления: термическое и оптическое стирание фотоэлектрической утомляемости (ФЭУ) [10]. Однако не проводилось комплексное исследование этих явлений как в этом полупроводнике, так и в других полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^{VI}$  со слоистой структурой, которое может быть полезным для изучения структуры и электронных свойств слоистых полупроводников  $A^{III}B^{VI}$ .

Цель данной работы – экспериментальное исследование особенностей ИПФ и обоих типов (оптического и температурного) стирания ФЭУ в нелегированных специально (чистых) и легированных Ho и Er монокристаллах *n*-InSe.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы срезались из выращенных методом Бриджмена крупных чистых и легированных Ho и Er ( $10^{-5} \leq N \leq 10^{-1}$  ат. %) монокристаллических слитков моноселенида индия (*n*-InSe). Выбор в качестве примеси двух разных и находящихся далеко друг от друга РЗЭ (Ho и Er) был сделан с целью выявления зависимости исследуемых явлений как от химической природы введенных примесей, так и от их индивидуальных особенностей (атомного и ионного радиусов, электронной конфигурации, химической активности, устойчивости на воздухе, температуры плавления, электрохимической подобности с In) [11] с учетом отработанной технологии получения легированных ими монокристаллов *n*-InSe [12, 13]. Количественный, элементный и фазовый состав, кристаллическая структура использованных слитков, а также состояние поверхности (001) исследуемых кристаллов были изучены термогра-



**Рис. 1.** Спектральное распределение собственной фотопроводимости ( $\Delta i_{\phi}$ ) (1), отрицательной фотопроводимости ( $\Delta i_{o,\phi}$ ) (2), ИК-гашения собственной фотопроводимости ( $\Delta i_{г.ф.}$ ) (3), ИПФ ( $\Delta i_{и.ф.}$ ) (4), оптического стирания ФЭУ ( $\Delta I_y^o$ ) (5) в чистых кристаллах *n*-InSe с  $\rho_{77} = 3 \times 10^6$  Ом см при  $T = 77$  К.

фическим, рентгенографическим и микроскопическим анализами (ДСК-910, ADVNCE-8D, SINTECSP 2, ДРОН-4-07 (CuK $\alpha$ -излучение, шаг 0.05°, диапазон углов 8°–135°)). Установлено, что как нелегированные, так и легированные кристаллы моноселенида индия имеют *n*-тип проводимости, являются гомогенными, обладают высокой степенью монокристалличности, относятся к ромбоэдрической сингонии ( $\gamma$ -политип) и пр. гр.  $R3m(C_{3p}^5)$  ( $a = 4.02$  Å,  $c = 25.05$  Å) [14], на поверхности образцов отсутствуют неоднородности и посторонние фазы.

Величины темнового удельного сопротивления ( $\rho_0$ ) различных образцов при температурах ниже 300 К заметно различались. С понижением температуры это отличие увеличивалось, и при 77 К  $\rho_0$  различных образцов изменялось в пределах  $\sim 10^3$ – $5 \times 10^6$  Ом см [12]. Измерения проводились при помощи экспериментальной установки, собранной на базе двух монохроматоров типа МДР-12 в широком диапазоне температур ( $77 \leq T \leq 300$  К), длин волн ( $0.200 \leq \lambda \leq 3.000$  мкм) и интенсивности ( $I \leq 4 \times 10^2$  лк) света [15].

Геометрические размеры образцов вдоль и перпендикулярно естественным слоям кристалла составляли  $(3-5) \times (3-5)$  мм и  $\sim 230-250$  мкм соответственно. Электрические контакты создавались путем припаивания без флюса металлического индия на двух противоположенных из четырех торцов образца, при всех измерениях ток протекал вдоль естественных слоев кристалла, а световой поток был направлен перпендикулярно к ним.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом стационарной фотопроводимости [1] измерялись спектральное распределение (спектр), а также зависимости от времени (кинетика), температуры, интенсивности фоновой собственной подсветки ( $\Phi_c$ ) и сканирующего примесного ( $\Phi_n$ ) света ИПФ и глубин стираний ФЭУ.

Установлено, что образцы чистых кристаллов *n*-InSe вплоть до  $T \approx 350$  К обладают высокой собственной фотопроводимостью (рис. 1, кривая 1). При низких температурах в них в области примесного поглощения наблюдаются также отрицательная фотопроводимость (кривая 2), ИК-гашение собственной фотопроводимости при  $T \leq 200$  К (кривая 3) и ИПФ при  $T \leq 150$  К (кривая 4). При умеренных интенсивностях  $\Phi_c$  значение ( $\Delta i_{и.ф.} = (i_c - i_t)/i_t$ , где  $i_c$  – стационарное значение тока через образец при одновременном воздействии сканирующего примесного света и фоновой собственной подсветки,  $i_t$  – ток в темноте) и характеристики ИПФ не зависят от темнового удельного сопротивления ( $\rho_0$ ) и легирования исследуемого образца. При слабых  $\Phi_c$   $\Delta i_{и.ф.}$  в чистых кристаллах с ростом  $\rho_{77}$  плавно увеличивается (рис. 2, кривая 1), в кристаллах *n*-InSe(РЗЭ) от химической природы введенной примеси не зависит, но с ростом содержания введенной примеси ( $N$ ) меняется не монотонно и достигает максимума при  $N \approx 5 \times 10^{-4}$ – $10^{-3}$  ат. % (рис. 2, кривая 2).

В общем случае зависимости  $\Delta i_{и.ф.}(\Phi_c)$  и  $\Delta i_{и.ф.}(\Phi_n)$  как чистых, так и легированных кристаллов имеют степенной характер ( $\Delta i_{и.ф.} \sim \Phi_c^k$  и  $\Delta i_{и.ф.} \sim \Phi_n^k$  соответственно). В чистых образцах с  $\rho_{77} < 5 \times 10^3$  Ом см и легированных с  $N > 10^{-2}$  ат. % показатель степени ( $k$ ) с увеличением  $\Phi_c$  и  $\Phi_n$  уменьшается:  $k \approx 1.0$ ,  $k \approx 0.5$  и  $k \approx 0$ . В чистых образцах с  $\rho_{77} > 10^4$  Ом см и легированных с  $N \approx 10^{-5}$ – $10^{-2}$  ат. % в начальной области зависимостей  $\Delta i_{и.ф.}(\Phi_n)$  наблюдается также степенной участок с показателем  $k > 1$ . С ростом  $\rho_{77}$  до  $\sim 5 \times 10^6$  Ом см значение  $k$  на этом участке кривых увеличивается до  $\sim 4$ . В образцах *n*-InSe(РЗЭ) с ростом  $N$  значение  $k$  на начальном участке зависимостей  $\Delta i_{и.ф.}(\Phi_c)$  и  $\Delta i_{и.ф.}(\Phi_n)$  не монотонно меняется, до-

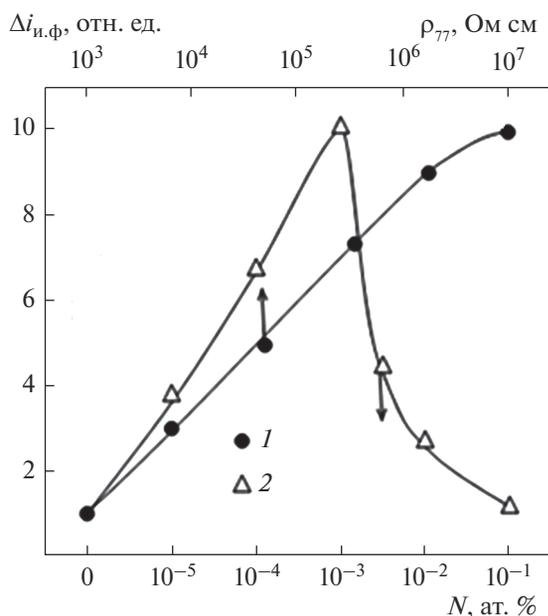


Рис. 2. Зависимости ИПФ от  $\rho_{77}$  в чистых (1) и от  $N$  в легированных РЗЭ (2) кристаллах  $n$ -InSe при  $T = 77$  К.

стигает максимального значения ( $\sim 5-6$ ) при  $N \approx 5 \times 10^{-4}-10^{-3}$  ат. %, а при  $N \approx 10^{-1}$  ат. % равняется  $\sim 1$ .

При слабых  $\Phi_n$  скорость процессов установления стационарного значения и исчезновения ИПФ тоже зависят от  $\rho_{77}$  и  $N$  (рис. 3). В чистых кристаллах с ростом  $\rho_{77}$  оба процесса плавно замедляются, а для легированных кристаллов зависимость их скорости от  $N$  имеет немонотонный характер. Наиболее медленная релаксация ИПФ наблюдается в образцах  $n$ -InSe(РЗЭ) с  $N \approx 5 \times 10^{-4}-10^{-3}$  ат. %, а наиболее быстрая – в образцах с  $N \approx 5 \times 10^{-2}-10^{-1}$  ат. %. В кристаллах  $n$ -InSe(РЗЭ) с  $N \approx 5 \times 10^{-2}-10^{-1}$  ат. % все параметры и характеристики ИПФ проявляют также наиболее высокую стабильность и воспроизводимость.

Установлено, что в области  $T \leq 200$  К при длительном освещении собственным светом с интенсивностью больше определенного граничного значения ( $\Phi_{г.с.}$ ) чистые образцы с  $\rho_{77} > 10^5$  Ом см и легированные с  $N < 5 \times 10^{-2}$  ат. % медленно переходят в состояние с низкой фотопроводимостью (рис. 4, кривые 1 и 2 соответственно). При 77 К для различных образцов в зависимости от  $\rho_{77}$  и  $N$  значение  $\Phi_{г.с.}$  составляет  $\sim 3 \times 10^2-6 \times 10^2$  лк. Это явление не связано со старением исследуемых образцов или деградацией их фотоэлектрических параметров, протеканием фотохимической реакции и остаточной фотополяризацией в них. Оно имеет медленно релаксирующий обратимый характер и связано с ФЭУ [10, 16]. Глубина ФЭУ

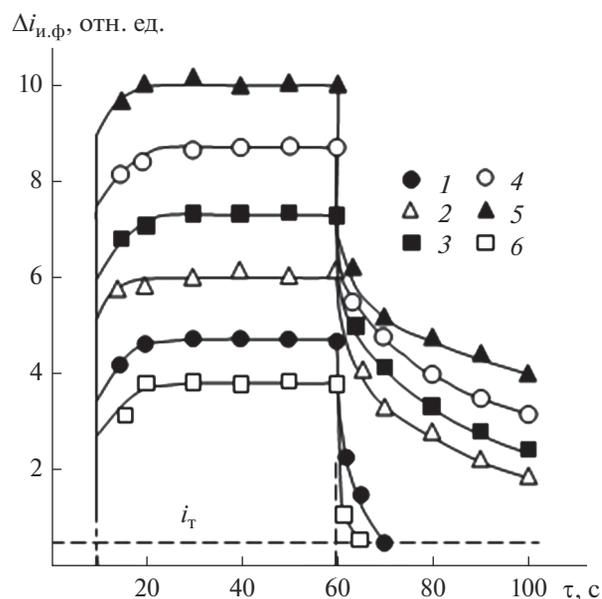
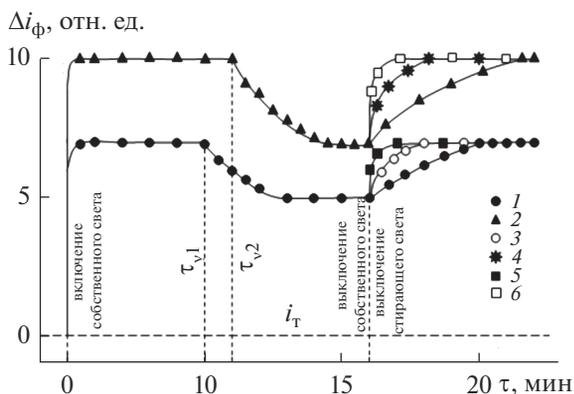


Рис. 3. Кинетика ИПФ в чистых с различным  $\rho_{77}$  (1–3) и легированных РЗЭ с различным  $N$  (4–6) кристаллах  $n$ -InSe при  $T = 77$  К:  $\rho_{77}$ , Ом см: 1 –  $2 \times 10^3$ , 2 –  $5 \times 10^5$ , 3 –  $3 \times 10^6$ ;  $N$ , ат. %: 4 –  $10^{-4}$ , 5 –  $10^{-3}$ , 6 –  $10^{-1}$ .

( $\Delta i_y = (\Delta i_c - \Delta i_k) / \Delta i_c$ , где  $\Delta i_c$  – стационарное значение собственной фотопроводимости до начала процесса ФЭУ,  $\Delta i_k$  – ее квазистационарное значение), помимо температуры, длины волны и интенсивности собственного света, зависит также от  $\rho_{77}$  и  $N$  в чистых и легированных РЗЭ кристаллах соответственно. Величина  $\Delta i_y$  с ростом  $\rho_{77}$  плавно увеличивается, а при росте  $N$  от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$  ат. % немонотонно меняется и достигает своего максимального значения при  $N \approx 5 \times 10^{-4}-10^{-3}$  ат. %.

С повышением температуры процесс восстановления исходного состояния образца с высокой фоточувствительностью ускоряется – происходит термическое стирание ФЭУ. Глубина и скорость термического стирания ФЭУ ( $\Delta i_y^T = (\Delta i_k^T - \Delta i_k) / (\Delta i_c - \Delta i_k)$ , где  $\Delta i_c$  – исходное стационарное значение собственной фотопроводимости,  $\Delta i_k$  и  $\Delta i_k^T$  – квазистационарные ее значения в состоянии ФЭУ до и после повышения температуры соответственно) зависят от стирающей температуры ( $T_c$ ) и с повышением  $T_c$  резко увеличиваются. При температурном стирании ФЭУ исходное состояние образца с высокой фоточувствительностью восстанавливается почти мгновенно.

Выявлено, что ФЭУ можно стереть и оптическим способом, т.е. воздействием на находящийся в состоянии ФЭУ образец светом из определенного диапазона спектра примесного поглощения (рис. 4, кривые 3–6). Имеющий максимум при  $\lambda \approx 1.95$  мкм спектр оптического стирания ФЭУ во всех исследуемых образцах охватывает



**Рис. 4.** Кинетика собственной фотопроводимости в чистых с  $\rho_{77} = 2 \times 10^7$  Ом см (1, 3, 5) и легированных эрбием с  $N = 10^{-3}$  ат. % (2, 4, 6) кристаллах  $n$ -InSe при  $T = 77$  К при воздействии стирающего света с различной относительной интенсивностью  $(\Phi_{c.c.}/\Phi_{c.m}^{max})$ :  $\Phi_{c.c.}/\Phi_{c.c}^{max} = 0$  (1, 2), 0.4 (3, 4), 1.0 (5, 6) ( $\lambda_T = 1.95$  мкм).

диапазон длин волн  $1.60 \leq \lambda \leq 2.20$  мкм (рис. 1, кривая 5) и не совпадает со спектрами других обнаруженных в исследуемых образцах примесных фотоэлектрических явлений (рис. 1, кривые 2–4). Скорость и глубина оптического стирания ФЭУ ( $\Delta i_v^o = (\Delta i_k^o - \Delta i_k)/(\Delta i_c - \Delta i_k)$ , где  $\Delta i_c$  – исходное стационарное значение, а  $\Delta i_k$  и  $\Delta i_k^o$  – квазистационарные значения фотопроводимости в состоянии ФЭУ до и после воздействия стирающего света соответственно) зависят также от интенсивности стирающего света ( $\Phi_{c.c.}$ ) и с ростом  $\Phi_{c.c.}$  плавно увеличиваются.

Переходя к обсуждению полученных экспериментальных результатов, следует отметить, что из-за слабой связи между слоями кристаллов  $n$ -InSe при изготовлении отдельных образцов в них возникают вызывающие флуктуации электронных потенциалов свободных зон случайные макроскопические дефекты (СМД) [17]. В разных образцах размеры и количество СМД неодинаковы. Соответственно, в них различаются абсолютная величина флуктуации электронного потенциала, а также величины и характеристики электрофизических и фотоэлектрических параметров. В образцах с низким  $\rho_{77}$  количество СМД незначительно и в них ФЭУ не наблюдается, ИПФ удовлетворительно подчиняется теории фотопроводимости пространственно-однородного кристаллического полупроводника с равномерно распределенными по всему объему мелкими уровнями  $\alpha$ -прилипания [1, 2].

Для объяснения экспериментальных результатов, полученных в более высокоомных (с  $\rho_{77} >$

$> 10^5$  Ом см) образцах чистых кристаллов необходимо учитывать наличие СМД и локализованных в них глубоких уровней  $\beta$ -прилипания [1, 14].

В области низких температур при длительном освещении более высокоомных образцов чистых кристаллов  $n$ -InSe собственным светом с интенсивностью  $\Phi_c \geq \Phi_{T.c}$  вследствие долговременного захвата части неравновесных свободных носителей заряда уровнями  $\beta$ -прилипания происходит ФЭУ [10, 16]. При освещении находящегося в состоянии ФЭУ образца монохроматическим светом с  $\epsilon_\beta \leq h\nu \leq \epsilon_g$ , где  $\epsilon_g$  и  $\epsilon_\beta$  – значения ширины запрещенной зоны исследуемого полупроводника и энергетической глубины залегания глубоких уровней прилипания соответственно, аналогично случаю ИПФ, эти носители освобождаются и происходит оптическое стирание ФЭУ.

При легировании входящие в междоузлия атомы РЗЭ, благодаря малой электроотрицательности, легко ионизируются и под действием электрического поля  $p^+ - p$ -перехода [18] скапливаются на СМД и увеличивают их размеры. При малых значениях  $N$  расстояние между областями пространственного заряда (ОПЗ) соседних СМД больше длины диффузии и свободного пробега свободных носителей заряда. Поэтому с увеличением  $N$  флуктуация электронного потенциала и, соответственно, влияние СМД на фотопроводимость усиливаются. С дальнейшим увеличением  $N$  расстояние между ОПЗ соседних СМД становится сравнимым с длинами диффузии и свободного пробега свободных носителей заряда. При этом ОПЗ соседних СМД начинают постепенно “сплачиваться” и, подобно случаю для сильнолегированных полупроводников [19], образцы  $n$ -InSe(РЗЭ) постепенно приближаются к состоянию, характерному для пространственно-однородного кристаллического полупроводника. Помимо этого, из-за роста доли ковалентной связи между ионами трехвалентного РЗЭ, размещенными в соседних слоях и случайных вакансиях индия, усиливается также межслойная связь в кристалле.

По спектральным распределениям ИПФ (рис. 1, кривая 4) и оптического стирания состояний ФЭУ (рис. 1, кривая 5), а также по температурной зависимости величины  $\Delta i_v$  [1, 2] оценены значения энергетической глубины залегания мелких  $\alpha$ - и глубоких  $\beta$ -уровней прилипания в кристаллах  $n$ -InSe и  $n$ -InSe(РЗЭ), которые независимо от значений  $\rho_{77}$  и  $N$  для всех исследуемых образцов составляют  $\epsilon_\alpha \approx (\epsilon_c - 0.34)$  эВ и  $\epsilon_\beta \approx (\epsilon_c - 0.55)$  эВ соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При комплексном исследовании ИПФ, термического и оптического стирания ФЭУ в чистых

и легированных РЗЭ монокристаллах  $n$ -InSe установлено, что:

– ИПФ и оптическое стирание ФЭУ обуславливаются комбинированным возбуждением носителей заряда, состоят из двух этапов – предварительного неравновесного заполнения при освещении фоновым собственным светом и последующего опустошения под воздействием примесного света мелких  $\alpha$ - и глубоких  $\beta$ -уровней прилипания соответственно;

– термическое стирание ФЭУ обусловлено комбинированным возбуждением носителей заряда и состоит из двух этапов – предварительного неравновесного заполнения при освещении собственным светом и последующего температурного опустошения мелких  $\alpha$ - и глубоких  $\beta$ -уровней прилипания;

– особенности ИПФ и оптического стирания ФЭУ, помимо наличия в запрещенной зоне мелких  $\alpha$ - и глубоких  $\beta$ -уровней прилипания при низких температурах, слабых освещенностях и малых содержаниях введенной примеси, обусловлены также наличием вызывающих пространственную неоднородность изучаемого образца СМД;

– пространственной неоднородностью образца, а также стабильностью и воспроизводимостью фотоэлектрических свойств, обусловленных комбинированным возбуждением, целенаправленно можно управлять путем варьирования содержания введенной примеси РЗЭ;

– энергетическая глубина залегания  $\alpha$ - и  $\beta$ -уровней прилипания независимо от величины  $\rho_{77}$  и уровня легирования составляет  $\epsilon_{\alpha} \approx (\epsilon_c - 0.34)$  эВ и  $\epsilon_{\beta} \approx (\epsilon_c - 0.55)$  эВ соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Наука, 1963. 494 с.
2. Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Зегря Г.Г., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А., Ясиевич И.Н., Берегулин Е.В. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и размерно-квантовых структурах. Санкт Петербург: Наука, 2001. 248 с.
3. Аркадьева Е.Н., Рывкин С.М. Индуцированная инфракрасная фотопроводимость в некоторых полупроводниках // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. С. 1889–1893.
4. Аркадьева Е.Н., Касимова Р.С., Рывкин С.М. Кинетика индуцированной примесной фотопроводимости в теллуриде кадмия // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. С. 2411–2415.
5. Ризаханов М.А. Объяснение линейчатых спектров индуцированной примесной фотопроводимости в CdS-CdSe на основе представлений о донорных молекулах // Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. № 4. С. 699–706.
6. Skipetrov E., Zvereva E., Skipetrova L., Slyn'ko E. Impurity-Induced Photoconductivity in Gallium-Doped  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  Alloys. // Phys. B: Condens. Matter. 2001. V. 302–303. P. 393–397.
7. Панченко Т.В. Индуцированная примесная фотопроводимость в кристаллах Si- и Ge-силленитов // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 6. С. 1027–1029.
8. Алиев И.И., Магаммедрагимова Р.С., Алиев О.М., Бабанлы К.Н. Синтез и рентгенографическое исследование сплавов системы  $As_2Se_3$ -InSe // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 421–424.
9. Алиев И.И., Джафарова Г.З., Мамедова А.З., Велиев Дж.А. Характер химического взаимодействия по разрезу InSe-In<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> системы In-Sb-S-Se // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 282–285.
10. Вуль А.Ф., Набиев Ш.И., Шаронова Л.В., Шук А.Я. Экспериментальное и теоретическое исследование эффекта фотоэлектрической утомляемости в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 1977. Т. 11. № 5. С. 914–922.
11. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1997. 527 с.
12. Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф. Особенности подвижности электронов в слое полупроводника  $n$ -InSe // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 13. С. 1563–1569.
13. Abdinov A.Sh., Babaeva R.F. Flexible Photocells Based on Layered  $A^{III}B^{VI}$  Semiconductor Compounds // Int. J. Tech. Phys. Probl. Eng. 2019. Issue 40. V. 11. № 3. P. 23–27.
14. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal Structure and Interatomic Distances in GaSe // Phys. Status Solidi A. 1975. V. 31. № 2. P. 469–475.
15. Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф. Температурная зависимость фотопроводимости монокристаллов  $n$ -InSe // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 806–812.
16. Абдинов А.Ш., Аббасова П.Г., Гасанов Я.Г. Эффект фотоэлектрической утомляемости в монокристаллах селенида индия // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17. № 4. С. 761–766.
17. Шук А.Я. Фотопроводимость случайно-неоднородных полупроводников // ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 408–410.
18. Лебедев А.И. Физика полупроводниковых приборов. М.: Физматлит, 2008. 487 с.
19. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.

УДК 546.725–034.25+54.057+544.47

## СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА КОБАЛЬТА И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ФЕНТОНОПОДОБНЫХ ПРОЦЕССАХ

© 2022 г. Е. В. Томина<sup>1, 2, \*</sup>, Н. А. Куркин<sup>2</sup>, А. В. Дорошенко<sup>2</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

\*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 18.03.2022 г.

Осуществлен синтез наноразмерного  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  методом цитратного горения. Нанопорошки охарактеризованы с точки зрения химической гомогенности, размера, дисперсии, морфологических особенностей. Установлено, что нанопорошок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (средний размер частиц порядка 74 нм) является эффективным катализатором окисления органических поллютантов метиленового оранжевого (степень деструкции 76.6%) и 2,4-динитрофенола (степень деструкции 95.4%) в фентоноподобных процессах без дополнительного нагревания и облучения ультрафиолетом.

**Ключевые слова:** феррит кобальта, нанопорошок, окисление, реакция Фентона, катализ

**DOI:** 10.31857/S0002337X22070132

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка и синтез катализаторов на основе ферритов различного состава представляется перспективным направлением в силу целого ряда преимуществ. Такие катализаторы существенно дешевле аналогичных на основе платиновых и редкоземельных металлов, а прекурсоры для их изготовления легкодоступны [1]. Методы синтеза ферритов являются простыми, воспроизводимыми и масштабируемыми, но при этом позволяют получать катализаторы высокого качества с ультрадисперсными частицами [2]. Перспективность ферритов-шпинелей в этом плане ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , где  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) определяется химической устойчивостью в кислых средах, термической стабильностью, высокоразвитой поверхностью, высокой намагниченностью насыщения, широкой возможностью управления их каталитическими, магнитными и структурными характеристиками за счет изменения методов синтеза и допирования их различными катионами [3–6].

В настоящее время катализаторы на основе ферритов уже имеют достаточно широкий спектр практических приложений, таких как окислительная дегидратация углеводов, разложение спиртов, обработка выхлопных газов автомоби-

лей [1]. В последнее время большой интерес вызывают Фентон-процессы, связанные с каталитическим разложением пероксида водорода (catalytic wet peroxide oxidation – CWPO). Эти процессы относятся к Advanced Oxidation Processes (AOPs), где пероксид водорода за счет разложения под действием катализатора выступает в качестве источника гидроксил-радикалов, являющихся мощными окислителями (редокс-потенциал от +2.0 до +2.8 В в зависимости от pH) [7, 8]. Фентон-процессы являются эффективными методами глубокой окислительной деструкции органических веществ, таких как различные красители, фенол и др., используемых в большинстве производств по изготовлению пластмасс, тканей, бумаги, резины и являющихся высокотоксичными поллютантами окружающей среды. В классическом гомогенном варианте в реакциях Фентона в качестве катализатора используются растворимые соли железа, что приводит к высоким экологическим и экономическим затратам, поскольку высокая концентрация оставшихся ионов железа требует удаления. Эта проблема исчезает при использовании гетерогенных катализаторов Фентона, в частности ферритов. Для решения вышеприведенных задач феррит должен иметь прежде всего развитую площадь поверхности и ультрадисперс-

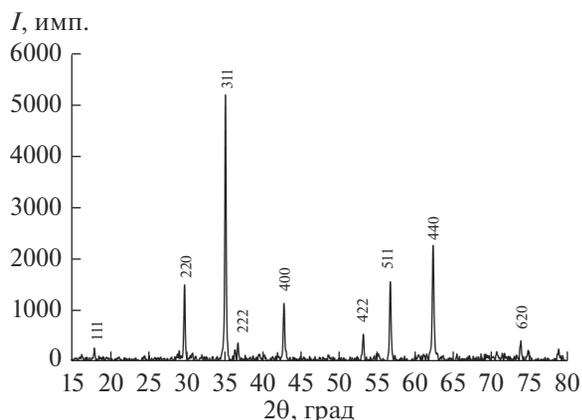


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , синтезированного цитратным методом.

ный размер частиц, что в максимальной степени может быть реализовано в наноразмерных ферритовых порошках.

Существует множество методов синтеза нанопорошков: механосинтез, метод соосаждения, гидротермальный синтез, сольво-термический метод, золь–гель–метод, метод термического разложения прекурсоров, сонохимический синтез, микроволновый синтез [9–17]. Технически простым методом синтеза высокодисперсных оксидных материалов является метод цитратного горения, который позволяет синтезировать однофазные нанопорошки с однородной микроструктурой при меньших температурах и меньшем времени реакции по сравнению с традиционными методами спекания [18–20].

Целью данной работы являлся синтез нанопорошка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и исследование его каталитических свойств в фентоноподобных процессах окислительной деструкции поллютантов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  методом цитратного горения проводили согласно [21]. Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Empyrean B.V. с Cu-анодом ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ )). Для идентификации фаз использовалась база данных JCPDC [22]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц на основании уширения линий рентгеновской дифракции рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера [23]:

$$\beta = \frac{m\lambda}{D \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $\beta$  – физическое уширение, рад;  $m = 1$ ;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $D$  – диаметр частицы, нм.

Размер и морфологию частиц порошка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы ImageJ, версия 1.53k.

Количественный элементный состав синтезированных образцов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250).

Каталитические свойства феррита кобальта исследовали в модельных реакциях окисления метиленового оранжевого (МО) и 2,4-динитрофенола (ДНФ) пероксидом водорода. МО – синтетический органический краситель из группы азокрасителей, использующихся практически во всех технических областях применения красителей. ДНФ применяются для производства красителей, антисептиков, взрывчатых веществ, а также в качестве гербицидов или инсектицидов.

В растворы МО (концентрация 0.01 г/л) и ДНФ (концентрация 0.03 г/л) добавляли пероксид водорода, создавая его концентрацию в 10%. Значение pH раствора, равное 4.5, поддерживали ацетатным буфером. Затем в серию проб растворов добавляли по 0.25 г феррита кобальта и измеряли концентрацию МО и ДНФ через каждые 30 мин после начала реакции. Аналогично проводили контрольные измерения концентраций растворов МО и ДНФ без катализатора. Эксперимент проводили при дневном освещении. Концентрацию МО и ДНФ определяли методом фотоколориметрии (фотоколориметр КФК-2). Аналитические значения длины волны для МО – 440 нм, для ДНФ – 364 нм. Степень деструкции красителя рассчитывали по формуле

$$W = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $W$  – степень деструкции; %,  $C_0$  – концентрация красителя в начальный момент времени,  $C_t$  – концентрация красителя в данный момент времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1), синтезированный цитратным методом порошок феррита кобальта практически не содержит примесей, все рефлексы на дифрактограмме соответствуют  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (карточка 22-1086).

Средний размер ОКР частиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , рассчитанный с использованием формулы Дебая–Шеррера (табл. 1), составляет  $38 \pm 4$  нм.

Для синтезированного нанопорошка феррита кобальта наблюдается незначительная нестехиометрия по кислороду (табл. 2), что может быть связано с особенностью метода синтеза.

Для синтезированной кобальтовой шпинели характерна высокопористая микроструктура с развитой поверхностью (рис. 2). Образование развитой пористой структуры связано с обильным выделением газообразных продуктов (прежде всего,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) в ходе окислительно-восстановительного процесса горения, что свойственно нанопорошкам, получаемых методом цитратного горения.

По данным ПЭМ, порошок феррита кобальта (рис. 3) представлен наночастицами неправильной округлой формы, некоторые частицы имеют огранку, выражена агломерация. Преобладающая фракция частиц имеет размер в интервале от 50 до 80 нм, средний размер частиц составляет 74 нм. Расчетные данные значений ОКР по данным РФА в целом коррелируют с результатами ПЭМ.

Экспериментально показано, что синтезированный цитратным методом нанопорошок феррита кобальта является катализатором разложения пероксида водорода и усиливает окислительную деструкцию МО и ДНФ в фентоноподобных реакциях (рис. 4). Так, концентрация МО в присутствии феррита кобальта через 2 ч после начала реакции уменьшается в 2 раза, через 5 ч – в 3.5 раза. В отсутствие катализатора после 5 ч реакции концентрация красителя уменьшается только на 15% (рис. 4а). Для ДНФ каталитический эффект  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  выражен в еще большей степени: под действием феррита кобальта его концентрация уменьшается в 8 раз через 1 ч после начала реакции и более чем в 20 раз через 2 ч (рис. 4б). Без катализатора реакция окислительной деструкции ДНФ практически не протекает.

Кинетические кривые окислительной деструкции МО и ДНФ по форме соответствуют псевдопервому порядку реакции. Оценка констант скоростей проводилась путем линеаризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах (рис. 4). Константа скорости окислительной деструкции МО в присутствии  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  составила  $0.0041 \text{ мин}^{-1}$ , а ДНФ –  $0.0274 \text{ мин}^{-1}$ , что сопоставимо, например, с данными [24–26], полученными для более кислой реакционной среды при дополнительном облучении ультрафиолетом.

Для МО через 5 ч после начала реакции степень деструкции без катализатора составила 13%,

**Таблица 1.** Размер ОКР (нм) частиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (данные РФА)

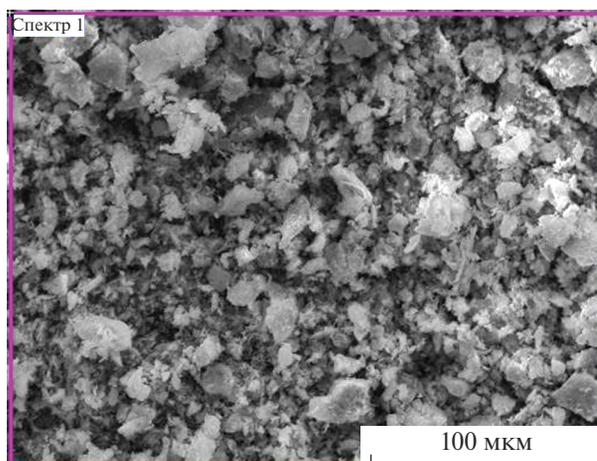
$D_1$	$40 \pm 4$
$D_2$	$36 \pm 4$
$D_3$	$37 \pm 4$
$D_{\text{ср}}$	$38 \pm 4$

**Таблица 2.** Данные элементного состава образца  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (ЛРСМА)

Номинальный состав образцов (Н)			$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
Элементный состав, ат. %	Co	H	14.28
		P	14.44
	Fe	H	28.57
		P	28.73
	O	H	57.15
		P	56.83
Реальный состав образцов (Р)			$\text{Co}_{1.005}\text{Fe}_2\text{O}_{3.95}$

с катализатором – 71%. Для ДНФ через 2 ч реакции степень деструкции без катализатора не превысила 5% а с катализатором достигла 95% (рис. 5).

Проведенная оценка каталитической активности нанопорошка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в реакциях окислительной деструкции МО и ДНФ позволяет рассматривать наноразмерный феррит кобальта в качестве основы для создания эффективных катализаторов фентоноподобных процессов окисления органических поллютантов в водных средах.



**Рис 2.** РЭМ-изображение образца  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

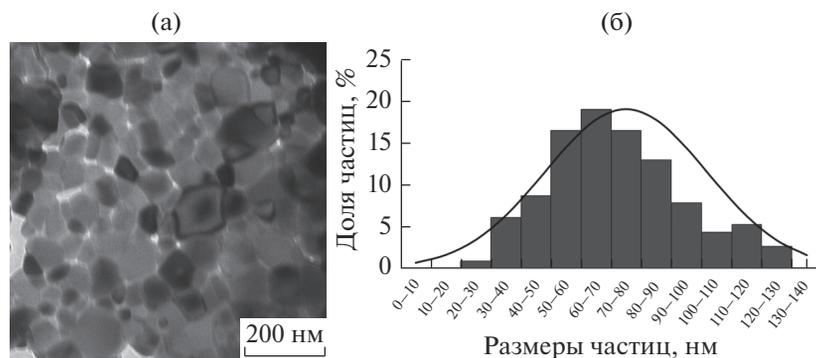


Рис. 3. ПЭМ-изображение образца  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б).

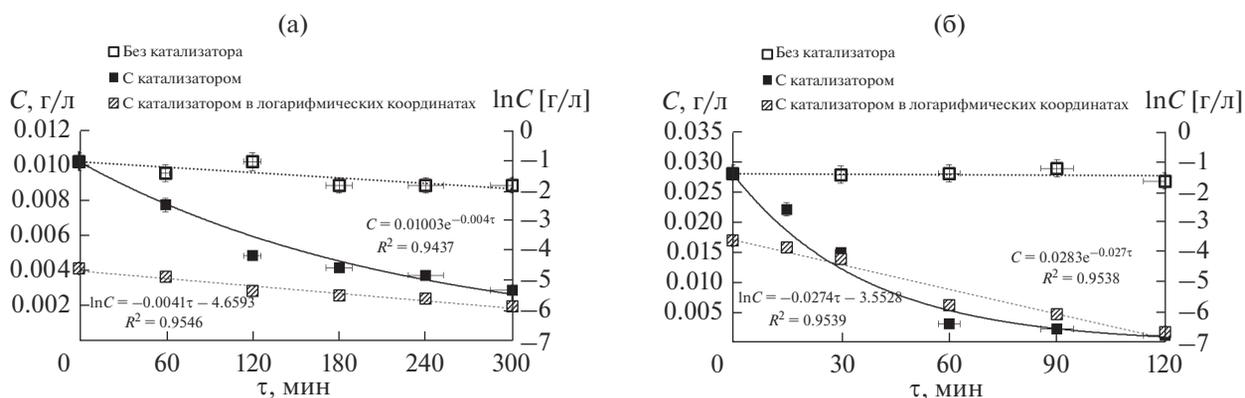


Рис. 4. Кинетические кривые реакции окислительной деструкции МО (а) и ДНФ (б) без катализатора и с катализатором  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

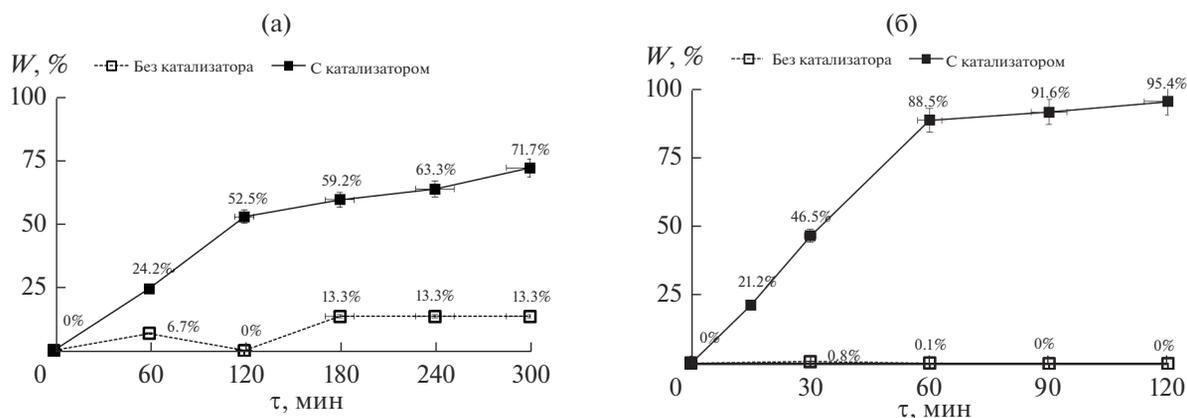


Рис. 5. Степень деструкции МО (а) и ДНФ (б) без катализатора и с катализатором  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом цитратного горения синтезирован не содержащий примесей нанопорошок феррита кобальта с преобладающей фракцией частиц в интервале 50–80 нм. Установлена высокая каталитическая активность нанодисперсного порошка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в фентоноподобных реакциях окисле-

ния органических токсикантов метиленового оранжевого и 2,4-динитрофенола без дополнительного облучения реакционной смеси ультрафиолетом и без дополнительного нагревания, что, безусловно, упростит и удешевит технологический процесс очистки водных сред. Степень деструкции МО без катализатора составляет 14,2%,

с катализатором  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  — 76.6%. Для ДНФ этот показатель составляет 5 и 95.4% соответственно.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Mitov I., Tenchev K., Petrov L.* Mechanochemically Synthesized Nano-Dimensional Iron–Cobalt Spinel Oxides as Catalysts for Methanol Decomposition // *Appl. Catal., A*. 2004. V. 277. № 1. P. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.002>
2. *Kefeni K.K., Msagati A.M., Mamba B.B.* Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterisation and Applications in Electronic Device // *Mater. Sci. Eng., B*. 2017. V. 215. P. 37–55. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>
3. *Petrova E., Kotsikau D., Pankov V., Fahmi A.* Influence of Synthesis Methods on Structural and Magnetic Characteristics of Mg–Zn-Ferrite Nanopowders // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 473. P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.128>
4. *Somnath S., Indu S., Kotnala R.K., Singh M., Kumar A., Dhiman P., Singh V.P., Verma K., Kumar G.* Structural Magnetic and Mössbauer Studies of Nd-Doped Mg-Mn Ferrite Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 444. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.017>
5. *Rao K.S., Nayakulu S.V.R., Varma M.C., Choudary G.S.V.R.K., Rao K.H.* Controlled Phase Evolution and the Occurrence of Single Domain  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Synthesized by PVA Assisted Sol-Gel Method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 451. № 1. P. 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
6. *Mittova I.Ya., Perov N.S., Tomina E.V., Pan'kov V.V., Sladkovev V.V.* Multiferroic Nanocrystals and Diluted Magnetic Semiconductors as a Base for Designing Magnetic Materials // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 13. P. 22–48. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130033>
7. *Rehman F., Sayed M., Khan J.A., Shah L.A., Shah N.S., Khan H.M., Khattak R.* Degradation of Crystal Violet Dye by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Processes // *Z. Phys. Chem.* 2018. V. 232. № 12. P. 1771–1786. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1099>
8. *Артемянов А.П., Земскова Л.А., Иванов В.В.* Каталитическое жидкофазное окисление фенола в водных средах с использованием катализатора углеродное волокно/(железо, оксид железа) // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. № 8. С. 88–95.
9. *Rafferty A., Prescott T., Brabazon D.* Sintering Behaviour of Cobalt Ferrite Ceramic // *Ceram. Int.* 2008. V. 34. № 1. P. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.07.012>
10. *Nabiyouni G., Julae M., Ghanbari D., Aliabadi P.C., Safaie N.* Room Temperature Synthesis and Magnetic Property Studies of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Prepared by a Simple Precipitation Method // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 21. P. 599–603. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.025>
11. *Ding Z., Wang W., Zhang Y., Li F., Liu J.P.* Synthesis, Characterization and Adsorption Capability for Congo Red of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Ferrite Nanoparticles // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 640. P. 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.020>
12. *Larumbe S., Perez-Landazabal J.I., Pastor J.M., Gomez-Polo C.* Effect of a  $\text{SiO}_2$  Coating on the Magnetic Properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 103911–103918. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/26/266007>
13. *Zakiah L.B., Saion E., Al-Hada N.M., Gharibshahi E., Salem A., Soltani N., Gene S.* Up-scalable Synthesis of Size-Controlled Copper Ferrite Nanocrystals by Thermal Treatment Method // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. V. 40. P. 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.027>
14. *Tian Y., Yu B., Li X., Li K., Facile J.* Solvothermal Synthesis of Monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocrystals with Precise Size Control of One Nanometre as Potential MRI Contrast Agents // *Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 2476–2481. <https://doi.org/10.1039/C0JM02913K>
15. *Томина Е.В., Перов Н.С., Миттова И.Я., Алехина Ю.А., Стекленева О.В., Куркин Н.А.* Микроволновый синтез и магнитные свойства нанопорошка феррита висмута, допированного кобальтом // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2020. № 5. С. 941–946.
16. *Zhang Z., Yao G., Zhang X., Ma J., Lin H.* Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticles via Planetary Ball Milling Assisted Solid-State Reaction // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 4523–4530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.147>
17. *Rashad M.M., Soltan S., Ramadan A.A., Bekheet M.F., Rayan D.A.* Investigation of the Structural, Optical and Magnetic Properties of  $\text{CuO/CuFe}_2\text{O}_4$  Nanocomposites Synthesized via Simple Microemulsion Method // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 12237–12245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.046>
18. *Shashank D.B., Rakesh K.S., Vivek K., Nishant K., Shambhu K.* Tailoring the Structural, Optical and Multiferroic Properties of Low Temperature Synthesized Cobalt Ferrite Nanomaterials, by Citrate Precursor Method // *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 46. № 15. P. 6527–6533. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.001>
19. *Ali T.M., Ismail S.M., Mansour S.F., Abdo M.A., Yehia M.* Physical Properties Of Al-Doped Cobalt Nanoferrite Prepared by Citrate–Nitrate Auto Combustion Method // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2021. V. 32. P. 3092–3103. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05059-y>
20. *Mariosi F.R., Venturini J., Alexandre C.V., Bergmann C.P.* Lanthanum-Doped Spinel Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) Nanoparticles for Environmental Applications // *Ceram. Int.* 2019. V. 46. № 3. P. 2772–2779. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.266>

21. Ходосова Н.А., Томина Е.В., Бельчинская Л.И., Жабин А.В., Куркин Н.А., Волков, А.С. Физико-химические характеристики нанокompозитного сорбента нонтронит/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 520–528.  
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21>
22. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.
23. Brandon D., Kaplan U. Microstructure of Materials. Research and Control Methods. West Sussex: Wiley, 1999. P. 384.
24. Roshanfekar R.L., Farshi G.B., Irani, M., Sadegh S.M., Haririan I. Comparison Study of Phenol Degradation Using Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal and Microwave Methods // Desalination Water Treatment. 2014. V. 56. № 12 P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.97796>
25. Папынов Е.К., Номеровский А.Д., Азон А. С., Главинская В.О., Буравлев И.Ю., Огнев А.В., Самардак А.С., Драньков А.Н., Красицкая С.Г., Тананаев И.Г. Макропористые магнитные оксиды железа и их композиты для жидкофазного каталитического окисления // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1449–1460.
26. Chomkitichai W., Jansanthea, P., Channei D. Photocatalytic Activity Enhancement in Methylene Blue Degradation by Loading Ag Nanoparticles onto  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1995–2003  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130027>

УДК 621.785.532.546.171.1'882'883

## СИНТЕЗ НИТРИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА АЗОТИРОВАНИЕМ ПОРОШКОВ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЕМ

© 2022 г. В. М. Орлов<sup>1, \*</sup>, Р. Н. Осауленко<sup>2</sup>, В. Я. Кузнецов<sup>1</sup>, Д. В. Лобов<sup>2</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, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

<sup>2</sup>Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия

\*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 17.03.2022 г.

Исследованы характеристики порошков, полученных азотированием продуктов восстановления  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Mg_4Ta_2O_9$  и  $Mg_4Nb_2O_9$  парами кальция. Процесс вели в две стадии: 1 – восстановление оксидных соединений при 750, 800, 850 и 900°C в течение 1–6 ч; 2 – выдержка продуктов восстановления в атмосфере азота при тех же температурах в течение 1–5 ч. При использовании в качестве прекурсора  $Ta_2O_5$  получены продукты, содержащие помимо тантала нитриды  $\theta$ -TaN и  $Ta_2N$ . Синтез нитридов тантала из продуктов восстановления  $Mg_4Ta_2O_9$  затруднен. При использовании в качестве прекурсора  $Nb_2O_5$  продукты помимо ниобия содержат нитриды NbN и  $Nb_2N$  с гексагональными плотноупакованными решетками. При азотировании продуктов восстановления  $Mg_4Nb_2O_9$  содержание нитридов в 6–10 раз меньше, чем при восстановлении и азотировании пентаоксида ниобия, что объясняется особенностями пористой структуры порошков. При повышении температуры восстановления с 750 до 850°C удельная поверхность азотированных порошков уменьшилась с 26.2 до 11.6–14.5 м<sup>2</sup>/г. Порошки характеризуются мезопористой структурой.

**Ключевые слова:** нитриды ниобия и тантала, кальциетермическое восстановление, порошок

**DOI:** 10.31857/S0002337X22060070

### ВВЕДЕНИЕ

Нитриды ниобия и тантала благодаря специфическим свойствам нашли применение в различных областях техники [1, 2]. В системе ниобий-азот имеются  $\alpha$ -фаза, представляющая собой твердый раствор азота в ниобии, гексагональная  $\beta$ -фаза с широкой областью гомогенности (от  $NbN_{0.4}$  до  $NbN_{0.5}$ ), тетрагональная  $\gamma$ -фаза с более узкой областью гомогенности ( $NbN_{0.75}$ – $NbN_{0.79}$ ), кубическая  $\delta$ -фаза ( $NbN_{0.88}$ – $NbN_{1.0}$ ) и гексагональная  $\epsilon$ -фаза ( $NbN_{1.0}$ – $NbN_{1.06}$ ) [3, 4]. При взаимодействии тантала с азотом образуются твердый раствор азота в тантале –  $\beta$ -фаза, кубическая решетка которой несколько отличается от решетки чистого металла, гексагональные фазы:  $\gamma$  ( $TaN_{0.4}$ – $TaN_{0.5}$ ),  $\delta$  ( $TaN_{0.8}$ – $TaN_{0.9}$ ),  $\epsilon$  и  $\theta$  (TaN), а также нитрид состава  $Ta_3N_5$  с ромбической решеткой [4]. Имеет место и высокотемпературная кубическая модификация нитрида TaN [5].

Существует несколько способов получения нитридов ниобия и тантала, отличающихся ис-

пользуемыми прекурсорами и температурными режимами. Синтез нитридов с большой удельной поверхностью, применяемых, в частности, в качестве катализаторов различных реакций, осуществляют обычно аммонолизом порошков пентаоксидов ниобия [3, 6–8] и тантала [9–13] в токе  $NH_3$  при высокой температуре. В работе [14] предложено получать нитрид тантала взаимодействием смеси гептафторотанталата калия ( $K_2TaF_7$ ) с азидом натрия ( $NaN_3$ ) в режиме горения. Температура процесса в зависимости от условий синтеза составляла 700–1200°C. Продукт реакции представлял смесь гексагональных фаз  $\epsilon$ -TaN,  $TaN_{0.8}$  и  $Ta_2N$ . При температуре 1200°C преобладала фаза TaN. Взаимодействием в атмосфере азота смеси  $K_2TaF_7 + (5 + k) NaN_3 + kNH_4F$ , где  $k$  – количество молей вещества (в режиме горения  $k = 4$ ), при температуре 850–950°C был получен порошок кубического нитрида  $\delta$ -TaN с удельной поверхностью 30.59 м<sup>2</sup>/г [15].

Различные варианты синтеза нитридов ниобия и тантала с использованием в качестве пре-

курсора пентахлоридов  $\text{NbCl}_5$  и  $\text{TaCl}_5$  рассматриваются в работах [16–18]. Нитриды ниобия состава  $\text{NbN}_x$  ( $x = 1.64\text{--}1.33$ ) получали аммонолизом  $\text{NbCl}_5$  в хлороформе при комнатной температуре с последующей термообработкой при  $600^\circ\text{C}$  [16]. Нанокристаллические  $\text{NbN}$  и  $\text{TaN}$  со средним размером частиц 28 нм синтезировали взаимодействием пентахлоридов с азидом натрия при температуре  $300^\circ\text{C}$  и аутогенном давлении [17]. Нитриды тантала различного фазового состава и морфологии с удельной поверхностью  $9.87\text{--}11.64\text{ м}^2/\text{г}$  получали восстановлением  $\text{TaCl}_5$  натрием при низкой температуре с последующей термообработкой в высоком вакууме [18].

Существует несколько подходов к получению нитридов ниобия и тантала с использованием в качестве прекурсора порошков этих металлов. Кубический нитрид  $\delta\text{-NbN}_x$  ( $x = 0.87\text{--}1.015$ ) был синтезирован азотированием в режиме горения. Значение  $x$  определялось давлением азота в реакторе, которое изменяли в интервале  $48\text{--}230\text{ МПа}$  [19]. Возможен синтез нитридов в процессе измельчения порошков ниобия и тантала в атмосфере азота [20–24]. Однако традиционным способом следует считать азотирование при нагреве компактного металла или его порошка в атмосфере азота [3, 25–27].

В работе [25] осуществляли азотирование порошков ниобия и тантала со средним размером частиц от 2 до 7 мкм в токе азота. Оптимальный режим получения  $\text{Nb}_2\text{N}$  – выдержка 30–60 мин при температуре  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{NbN}$  – выдержка 60–120 мин при  $1200^\circ\text{C}$ . Заметная диффузия азота в тантал при выдержке 10–15 мин начинается только с температуры  $700^\circ\text{C}$ . Оптимальный режим получения  $\text{Ta}_2\text{N}$  – температура  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ , выдержка 60–120 мин. Для получения  $\text{TaN}$  необходимы нагрев до  $1200^\circ\text{C}$  и выдержка в течение 60 мин. Наблюдавшееся незначительное отклонение параметров кристаллической решетки нитридов, полученных азотированием натриетермического порошка ниобия, от литературных данных объясняется присутствием небольших количеств кислорода [26]. Взаимодействие компактного ниобия с азотом при давлении 150 кПа в интервале  $1100\text{--}1900^\circ\text{C}$  исследовали в работе [27]. Авторы установили, что образующаяся фаза  $\delta\text{-NbN}$  при охлаждении превращается в  $\gamma\text{-NbN}$  и  $\varepsilon\text{-NbN}$ . Скорость роста толщины слоя нитрида определяется в основном диффузией азота через нитриды. Следовательно, уменьшение размеров частиц порошка металла позволит значительно ускорить процесс образования нитридов при взаимодействии с азотом. В этом плане большой интерес представляет использование в качестве прекурсора наноразмерных порошков ниобия и тантала, получаемых металлотермическим восстановлением их оксидных соединений [28, 29]. К сожалению,

на поверхности металлических ниобия и тантала всегда присутствует слой естественного оксида толщиной около 2 нм [30, 31].

После отмывки металла от побочных продуктов реакции содержание кислорода в порошках с удельной поверхностью  $50\text{ м}^2/\text{г}$  составляет около 15 мас. %. Азотирование мезопористых порошков ниобия и тантала с большой удельной поверхностью в токе аммиака может быть осуществлено уже при температуре  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  [32, 33]. При этом в случае аммонолиза порошка тантала вплоть до температуры  $870^\circ\text{C}$  получали только оксинитрид  $\text{TaON}$ , а удельная поверхность порошка снижалась с 56 до  $18\text{ м}^2/\text{г}$  [32]. Еще более значительное сокращение поверхности наблюдалось при аммонолизе порошка ниобия с удельной поверхностью  $123\text{ м}^2/\text{г}$ , которая уменьшалась в 6 раз [33].

Цель работы – исследование возможности получения порошков нитридов ниобия и тантала с большой удельной поверхностью непосредственно в процессе восстановления, когда на образовавшихся частичках металла отсутствует поверхностный оксид, а коагуляция частиц металла затруднена присутствующим оксидом кальция. Порошки получали при азотировании непосредственно продуктов восстановления пентаоксидов ниобия и тантала, а также ниобата и танталата магния парама кальция.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали пентаоксиды тантала и ниобия производства АО “Соликамский магниевый завод”, а также танталат  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  и ниобат магния  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , синтезированные спеканием стехиометрической смеси исходных оксидов при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. В этих же условиях термообработывали пентаоксиды для уменьшения их удельности. Продукты после термообработки измельчали в порошок крупностью менее 800 мкм. Процесс восстановления с последующим азотированием вели в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали. Контейнер с кальцием помещали в нижней части реакционного стакана, выше располагали поддон с 4 контейнерами, в которые загружали по 10 г оксидных соединений. Стакан закрывали крышкой и устанавливали в реактор. Реактор герметизировали, вакуумировали и нагревали до требуемой температуры. Процесс осуществляли в 2 этапа [32]. Вначале вели восстановление при температуре  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  в вакууме (10 Па) в течение 1–6 ч или при температуре  $900^\circ\text{C}$  и остаточном давлении аргона в реакторе 1 кПа. После завершения стадии восстановления реактор заполняли азотом до избыточного давления  $30\text{--}100\text{ кПа}$  и осуществляли выдержку в течение 1–5 ч при заданной температуре, поддержи-

вая избыточное давление азота. Азот высокой чистоты подавали в реактор непосредственно из баллона, без дополнительной очистки.

После охлаждения реактора до комнатной температуры продукты реакции взвешивали и определяли степень восстановления как разницу в массах полученных продуктов и прекурсора по отношению к теоретическому изменению массы по реакции. Следует отметить, что, если процесс восстановления парами кальция был недостаточно стабилен, продукты реакции вновь загружали в реактор и реакцию восстановления-азотирования повторяли. Отмывку порошка от побочных продуктов реакции осуществляли двукратной в течение 0.5 ч обработкой 18%-ным раствором азотной кислоты. Затем порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили при температуре 85°C.

Фазовый состав продуктов реакции определяли на дифрактометре ДРФ-2 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. Идентификацию фаз осуществляли по базе дифрактометрических данных PDF-2 ICPDS-ICCD, 2002. Для уточнения параметров кристаллической решетки использовали автоматизированный рентгеновский дифрактометр ДРОН-4, метод Ритвельда и базу данных структур неорганических кристаллов ICSD, Карлсруе, 2013. На приборе Micromeritics TriStar II 3020 измеряли удельную поверхность адсорбционным статическим методом БЭТ и параметры пористости методом ВЖН. Содержание азота и кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 приведены удельная поверхность ( $S$ ), содержания азота ( $C_N$ ), кислорода ( $C_O$ ) и фазовый состав порошков, полученных азотированием продуктов восстановления оксидных соединений ниобия и тантала в зависимости от температуры восстановления ( $t_B$ ), азотирования ( $t_{аз}$ ) и длительности выдержек на стадии восстановления ( $\tau_B$ ) и азотирования ( $\tau_{аз}$ ). Ориентировочное содержание фаз определено по соотношению высот соответствующих рефлексов на рентгенограммах. Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что содержание азота в продуктах восстановления-азотирования пентаоксидов коррелирует с величиной удельной поверхности полученных порошков (опыты 1–4, табл. 1 и 2) и температурой на стадии восстановления. С повышением температуры в реакторе скорость испарения кальция увеличивается. Это приводит к дополнительному росту локальной температуры в зоне реакции и, соответственно, уменьшению удельной поверхности порошка. Остаточное давление ар-

гона в реакторе 1 кПа позволило значительно снизить скорость испарения кальция при температуре восстановления 900°C (опыты 5, табл. 1 и 2), что привело к увеличению удельной поверхности по сравнению с порошками, полученными при температуре 850°C в вакууме (опыты 3, 4, табл. 1 и 2). Аналогичная зависимость удельной поверхности порошков от скорости поступления паров магния в зону реакции наблюдалась нами ранее [28]. Содержание азота в продуктах, рассчитанное на основе фазового состава, согласуется с результатами газового анализа ( $C_N$ ). Несмотря на большую величину удельной поверхности порошков, полученных восстановлением  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  и  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ , содержание азота в них не превышало 1.5 и 0.7% соответственно.

На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов, полученных азотированием восстановленных оксидных соединений  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  при 750 и 900°C (образцы 1, 5 и 6, 10, табл. 1). Уточненный методом Ритвельда фазовый состав и параметры кристаллической структуры этих образцов приведены в табл. 3. Аналогичные данные для образцов, полученных азотированием продуктов восстановления оксидных соединений тантала, приведены на рис. 2 (образцы 1, 5 и 6, 10, табл. 2) и в табл. 4. По уточненным данным, азотированные продукты восстановления пентаоксида ниобия представлены гексагональными фазами:  $\epsilon\text{-NbN}$  (ICSD № 76384, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) и  $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$  (ICSD № 31165, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). Азотированные продукты восстановления пентаоксида тантала представлены фазами:  $\theta\text{-TaN}$  (ICSD № 76455, пр. гр.  $P\bar{6}m2$ ) и  $\text{Ta}_2\text{N}$  (ICSD № 76015, пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ). Фаза  $\text{TaN}$  может иметь разные кристаллические модификации:  $\theta\text{-TaN}$  (ICSD № 76455) и  $\delta\text{-TaN}$  (ICSD № 76016). Обе имеют группу симметрии  $P\bar{6}m2$ . При уточнении структуры методом Ритвельда установлено, что лучший вариант реализуется для  $\theta\text{-TaN}$ . В этом случае фактор неадекватности  $R_{wp}(\%) = 10.25$ , тогда как в варианте с  $\delta\text{-TaN}$  он не опускается ниже 13.21. Присутствие гидрида тантала объясняется взаимодействием металлического тантала с выделяющимся в процессе кислотной обработки водородом.

Обращает на себя внимание отсутствие в азотированных продуктах фазы  $\epsilon\text{-TaN}$  и кубической модификации  $\text{NbN}$ , которые наблюдались в азотированных продуктах магниетермического восстановления [34]. Пиков, соответствующих этим фазам, на рентгенограммах нет. С другой стороны, наблюдается некоторое количество нитридов  $\text{NbN}$  и  $\text{Nb}_2\text{N}$  в азотированных продуктах восстановления ниобата магния, которые отсутствовали в азотированных продуктах магниетермического восстановления [34]. В случае азотирования продукта восстановления танталата магния при 900°C так-

**Таблица 1.** Характеристики азотированных продуктов, полученных после восстановления  $Nb_2O_5$  и  $Mg_4Nb_2O_9$ 

Опыт	$t_B, ^\circ C$	$\tau_B, ч$	$t_{аз}, ^\circ C$	$\tau_{аз}, ч$	$C_N, \%$	$C_O, \%$	$S, м^2/г$	Содержание фаз, %		
								NbN	$Nb_2N$	Nb
$Nb_2O_5$										
1	750	6	750	5	6.9	7.3	26.2	25	50	25
2	800	4	800	1	3.9	8.1	15.7	20	19	61
3	850	1	850	2	4.1	6.2	16.2	15	15	60**
4	850	4	850	2	3.4	4.9	14.5	18	20	62
5	900*	6	900	3	7.2	4.1	18.4	35	35	30
$Mg_4Nb_2O_9$										
6	750	6	750	5	1.5	>12	50.6	сл.	сл.	99
7	800	4	800	1	1.0	>12	52.8	сл.	сл.	99
8	850	1	850	2	0.6	>12	60.1	—	—	100
9	850	4	850	2	0.52	9.9	56.4	—	—	100
10	900*	6	900	3	1.0	9.6	51.4	сл.	сл.	99

\* Остаточное давление аргона в реакторе 1 кПа.

\*\* В продукте содержится 10%  $Nb_2O_5$ .**Таблица 2.** Характеристики азотированных продуктов, полученных после восстановления  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$ 

Опыт	$t_B, ^\circ C$	$\tau_B, ч$	$t_{аз}, ^\circ C$	$\tau_{аз}, ч$	$C_N, \%$	$C_O, \%$	$S, м^2/г$	Содержание фаз, %		
								TaN	$Ta_2N$	Ta
$Ta_2O_5$										
1	750	6	750	5	4.6	4.0	26.2	35	60	5
2	800	4	800	1	3.1	3.5	16.4	40	10	50
3	850	1	850	2	3.0	3.1	13.3	32	20	48
4	850	4	850	2	2.7	2.5	11.6	30	20	50
5	900*	6	900	3	4.3	2.9	14.5	40	35	25
$Mg_4Ta_2O_9$										
6	750	6	750	5	0.7	5.7	36.6	—	4	86**
7	800	4	800	1	0.6	7.9	29.8	—	—	100
8	850	1	850	2	0.43	5.7	33.7	—	5	85***
9	850	4	850	2	0.52	4.4	26.4	сл.	—	99
10	900*	6	900	3	0.5	3.2	17.3	сл.	сл.	99

\* Остаточное давление аргона в реакторе 1 кПа.

\*\* В продукте содержится 10%  $Mg_4Ta_2O_9$ .\*\*\* В продукте содержится 5%  $Mg_4Ta_2O_9$ .

же образовалось небольшое количество фазы  $\beta$ - $Ta_2N$ , имеющей пр. гр.  $P\bar{3}1m$  и ромбоэдрическую сингонию. Отличие этой модификаций нитрида в том, что при практически одинаковом с  $Ta_2N$  параметре  $c$  параметры  $a$  и  $b$  увеличены в 1.7 раза. На одну элементарную ячейку  $\beta$ - $Ta_2N$  приходится 9 атомов, тогда как в  $Ta_2N$  их число 3. Как следствие, объем элементарной ячейки  $\beta$ - $Ta_2N$  практически в 3 раза больше и составляет  $119 \text{ \AA}^3$ . Периоды кристаллической решетки для одинако-

вых модификаций полученных нитридов практически не зависят от температуры процесса и находятся в хорошем согласии с данными базы ICSD. Рассчитанные по формуле Шеррера размеры кристаллитов фаз приведены в табл. 5. Размер металлических фаз практически не зависит от температуры реакции. Что касается нитридных фаз, то с ростом температуры наблюдается увеличение размеров кристаллитов.

Известно, что частица оксида тантала после восстановления парами магния характеризуется

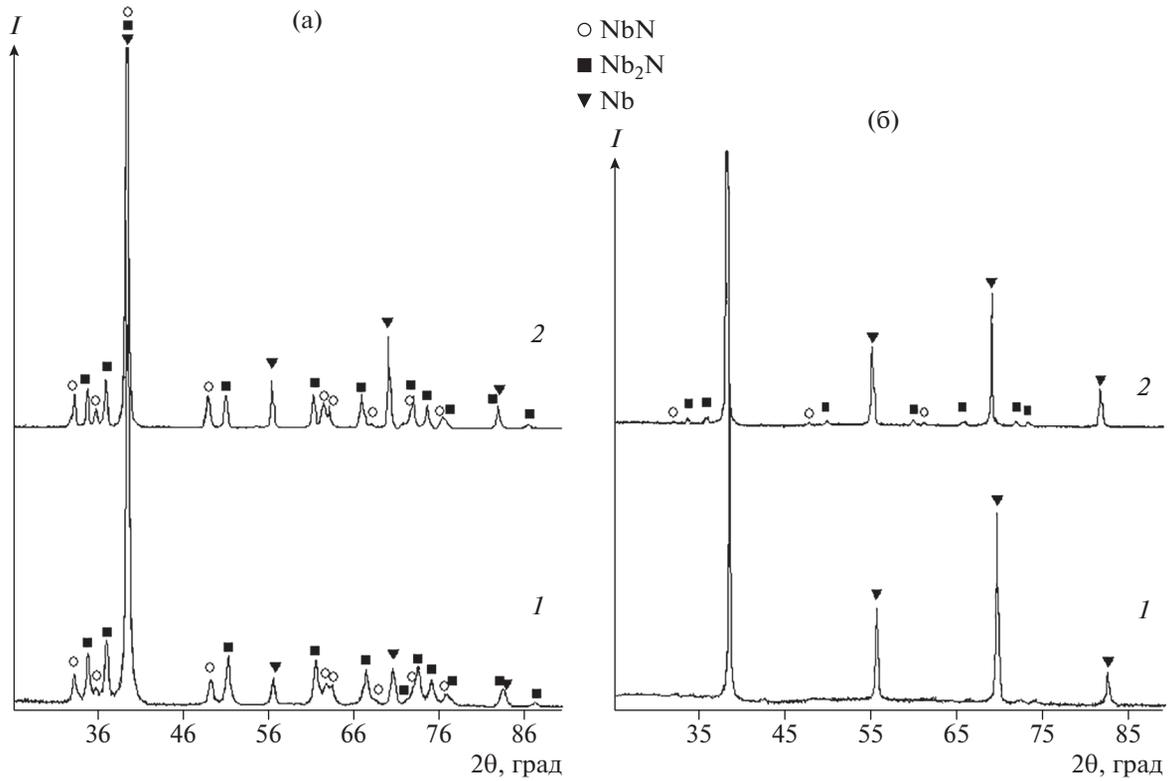


Рис. 1. Рентгенограммы азотированных продуктов после восстановления Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (образцы 1 и 5, табл. 1) (а), Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (образцы 6 и 10, табл. 1) (б);  $t_{аз} = 750$  (1),  $900^{\circ}\text{C}$  (2).

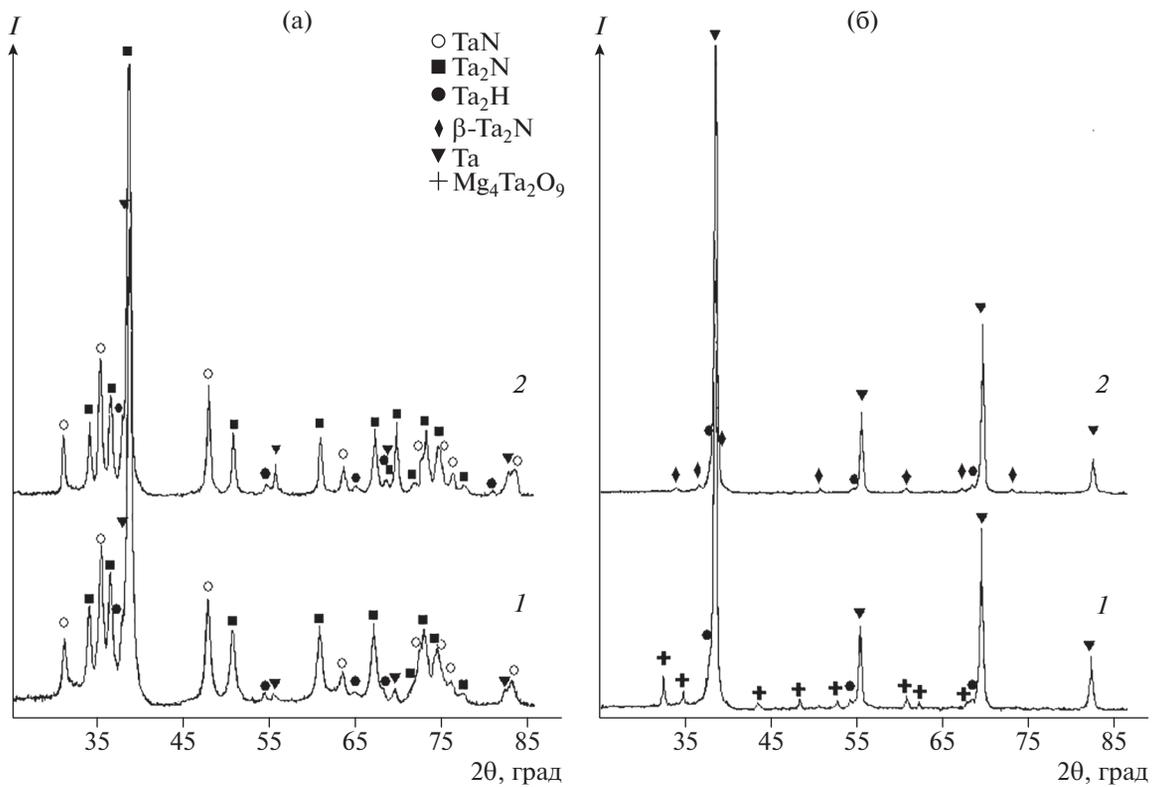


Рис. 2. Рентгенограммы азотированных продуктов после восстановления Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (образцы 1 и 5, табл. 2) (а), Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (образцы 6 и 10, табл. 2) (б);  $t_{аз} = 750$  (1),  $900^{\circ}\text{C}$  (2).

**Таблица 3.** Фазовый состав и параметры решетки продуктов восстановления-азотирования Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

Фаза	№ ICSD	Пр. гр.	<i>a</i> , Å		<i>c</i> , Å		Содержание фазы, %
			ICSD	эксп.	ICSD	эксп.	
Образец 1, табл. 1							
NbN	76384	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	2.968	2.9696(8)	5.549	5.5365(9)	25
Nb <sub>2</sub> N	31165	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	3.064	3.0530(0)	4.971	4.9767(8)	59
Nb	645059	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	3.3063	3.3034(4)	<i>c = a</i>		16
Образец 6, табл. 1							
Nb*	645059	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	3.3063	3.3010(9)	<i>c = a</i>		~100
Образец 5, табл. 1							
NbN	76384	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	2.968	2.96794	5.549	5.5459(2)	35
Nb <sub>2</sub> N	31165	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	3.064	3.0524(6)	4.971	4.9853(2)	39
Nb	645059	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	3.3063	3.3018(1)	<i>c = a</i>		26
Образец 10, табл. 1							
NbN	76384	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	2.968	2.9677(7)	5.549	5.54587	2
Nb <sub>2</sub> N	31165	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	3.064	3.0526(6)	4.971	4.9873(5)	10
Nb	645059	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	3.3063	3.3004(7)	<i>c = a</i>		88

\* Со следами NbN и Nb<sub>2</sub>N.

полосчатой структурой, представленной перемежающимися пластинчатыми частицами оксида магния и металлического тантала. Между ними имеется свободное пространство (зазор), размеры которого позволяют атомам магния или кальция проникать вглубь частицы к фронту реакции [35]. Размеры зазора между частицами образовавшегося оксида восстановителя и тантала зависят от толщины пластинок оксида восстановителя. Чем они тоньше, тем меньше зазор. После выщелачивания оксида магния или кальция частица металла характеризуется губчатой мезопористой структурой, и по размерам пор можно косвенно судить о размерах зазоров между частицами оксида и металла. Диаметр молекулы азота (3.18 Å) значительно больше диаметров атомов Mg и Ca (1.6 и 1.97 Å соответственно) [36]. Поэтому для проникновения азота к поверхности частичек тантала необходим зазор больших размеров. Это объясняет неполное азотирование продуктов восстановления.

Форма кривых сорбции (рис. 3) полученных продуктов азотирования соответствует IV типу по классификации IUPAC, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры. Представляет интерес сравнение пористой структуры порош-

ков, полученных в настоящей работе и при азотировании продуктов магнетермического восстановления [34]. Удельная поверхность порошков нитридов при использовании в качестве прекурсора пентаоксидов ниобия и тантала находится на одном уровне. При этом средний размер пор кальциетермических продуктов меньше на 13 и 21% соответственно. С другой стороны, удельная поверхность порошков, полученных в кальциетермическом процессе с использованием в качестве прекурсора ниобата или танталата магния, меньше в 2–3 раза, а средний размер пор больше на 50 и 75% соответственно. Этими особенностями пористой структуры можно объяснить меньшее содержание азота в порошках, полученных азотированием продуктов кальциетермического восстановления пентаоксидов, и появление некоторого количества нитридов при использовании в качестве прекурсора танталата и ниобата магния. В первом случае уменьшение размера пор, образовавшихся после выщелачивания оксида кальция, приводит к уменьшению зазора между прослойками оксида и металла. Во втором, наоборот, происходит некоторое увеличение зазора, вероятно, в поверхностных слоях восстанавливаемой частицы.

**Таблица 4.** Фазовый состав и параметры решетки продуктов восстановления-азотирования Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

Фаза	№ ICSD	Пр. гр.	<i>a</i> { <i>b</i> }, Å		<i>c</i> , Å		Содержание фазы, %
			ICSD	эксп.	ICSD	эксп.	
Образец 1, табл. 2							
θ-TaN	76455	$P\bar{6}m2$	2.931	2.9325(8)	2.879	2.8750(1)	24
Ta <sub>2</sub> N	76015	$P\bar{3}m1$	3.0476	3.0466(1)	4.9187	4.9294(6)	72
Ta <sub>2</sub> H	41774	$C222$	4.738 {3.398}	4.7855(3) {3.3727(2)}	4.763	4.6961(4)	2
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3139(5)	<i>c = a</i>		2
Образец 6, табл. 2							
Ta <sub>2</sub> H	41774	$C222$	4.738 {3.398}	4.7786(2) {3.3768(1)}	4.763	4.6912(3)	10
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3066(5)	<i>c = a</i>		74
Mg <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	65301	$P\bar{3}C1$	5.1654(1)	5.1579(2)	14.0463(6)	14.0331(3)	16
Образец 5, табл. 2							
θ-TaN	76455	$P\bar{6}m2$	2.931	2.9322(3)	2.879	2.8766(2)	26
Ta <sub>2</sub> N	76015	$P\bar{3}m1$	3.0476	3.0471(6)	4.9187	4.9263(4)	57
Ta <sub>2</sub> H	41774	$C222$	4.738 {3.398}	4.7663(1) {3.3711(2)}	4.763	4.7047(6)	4
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3078(4)	<i>c = a</i>		13
Образец 10, табл. 2							
β-Ta <sub>2</sub> N	1456	$P\bar{3}1m$	5.285(5)	5.28178	4.919(3)	4.9162(2)	4
Ta <sub>2</sub> H	41774	$C222$	4.738 {3.398}	4.7974(1) {3.3725(5)}	4.763	4.7065(1)	13
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3065(2)	<i>c = a</i>		83

**Таблица 5.** Размеры кристаллитов фаз в порошках, полученных азотированием при 750 и 900°C

Прекурсор	<i>t</i> <sub>аз</sub> , °C	Размеры кристаллитов, Å					
		Ta	Ta <sub>2</sub> N	TaN	Nb	Nb <sub>2</sub> N	NbN
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	750	258	100	137	—	—	—
	900	257	124	168	—	—	—
Mg <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	750	250	—	—	—	—	—
	900	321	174	—	—	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	750	—	—	—	345	200	178
	900	—	—	—	394	277	208
Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	750	—	—	—	362	—	—
	900	—	—	—	367	278	205

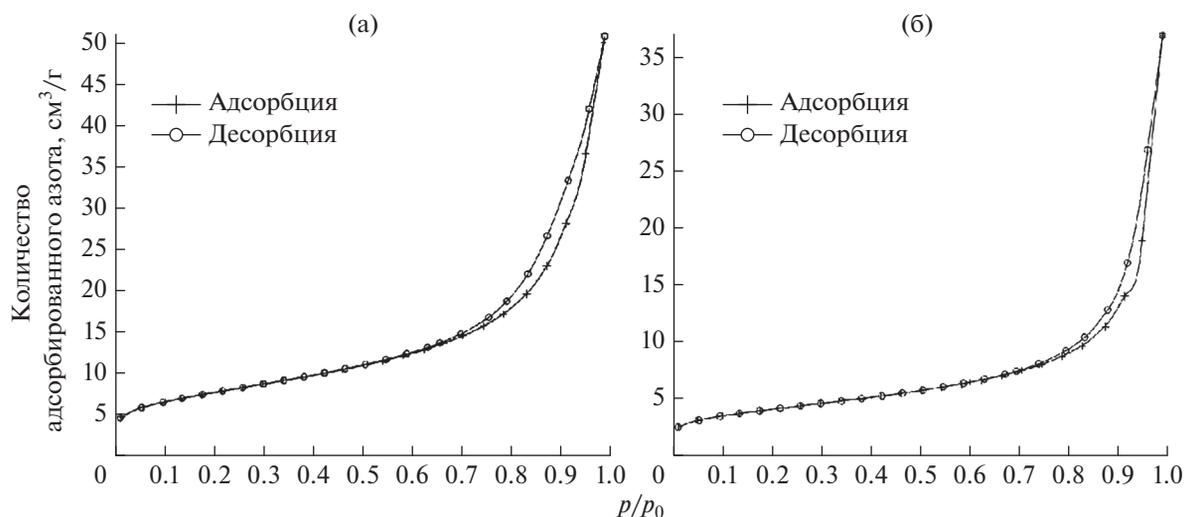


Рис. 3. Кривые адсорбции-десорбции азота порошками, полученными азотированием продуктов восстановления  $Ta_2O_5$  при 750 (а), 900°C (б).

Полученные результаты подтверждают высказанное ранее предположение, что степень азотирования продуктов восстановления определяется величиной зазоров между пластинками оксида и металла в структуре восстановленной частицы оксида, а размер зазоров определяется толщиной пластинок оксида [34].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность получения порошков нитридов ниобия и тантала с большой удельной поверхностью непосредственным азотированием продуктов кальциетермического восстановления оксидных соединений ( $Nb_2O_5$  и  $Mg_4Nb_2O_9$ ;  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$ ). Процесс вели при температуре 750–900°C в две стадии: 1 – восстановление парами кальция; 2 – выдержка продуктов реакции восстановления в атмосфере азота. В этих условиях при использовании в качестве прекурсора  $Nb_2O_5$  образуются нитриды NbN с ГПУ-решеткой (ICSD № 76384, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) и  $Nb_2N$  (ICSD № 31165, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). При использовании в качестве прекурсора  $Ta_2O_5$  фазовый состав представлен нитридами  $\theta-TaN$  (ICSD № 76455, пр. гр.  $P\bar{6}m2$ ) и  $Ta_2N$  (ICSD № 76015, пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ). При азотировании продуктов восстановления ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  или танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  в полученных порошках наблюдалось незначительное количество нитридов NbN,  $Nb_2N$  и  $\beta-Ta_2N$  (ICSD № 1456, пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ).

Максимальная величина удельной поверхности порошков нитридов, полученных с использованием в качестве прекурсора пентаоксидов, находится на уровне 26 м<sup>2</sup>/г. Она определялась условиями стадии восстановления и уменьшалась с повышением температуры от 750 до 850°C,

что объясняется увеличением скорости испарения кальция. Пропорционально уменьшалось и содержание азота в полученных продуктах.

Анализ пористой структуры порошков подтверждает высказанное ранее предположение, что степень азотирования продуктов восстановления определяется величиной зазоров между пластинками оксида восстановителя и металла в структуре восстановленной частицы оксида, а размер зазоров определяется толщиной пластинок оксида восстановителя [34].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов: пер. с англ.; под ред. Гельда П.В. М.: Мир, 1974. 296 с.
2. Ningthoujam R.S., Gajbhiye N.S. Synthesis, Electron Transport Properties of Transition Metal Nitrides and Applications // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 70. P. 50–154. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.11.004>
3. Brauer G. Nitrides, Carbonitrides and Oxynitrides of Niobium // J. Less-Common Met. 1960. V. 2. № 2–4. P. 131–137.
4. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. Думка, 1978. 318 с.
5. Zhizhun Yu., Zaulichny Ya.V., Zhurakovskii E.A. Features of the Electronic Structure of Different Modifications of Tantalum Mononitrides // Powder Metall. Met. Ceram. 1998. V. 37. № 7–8. P. 425–431. <https://doi.org/10.1007/BF02676030>
6. Guidotti R.A., Kesterke D.G. The Use of Nitride Intermediates in the Preparation of Metals. A Study of the Reduction of  $Nb_2O_5$  with  $NH_3$  // Metallurg. Trans. 1973. V. 4. № 5. P. 1233–1237.
7. Kim H.S., Shin Ch.H., Bugli G. et al. Catalytic Activity of Niobium Oxynitride and Carbide I. Preparation, Characterization and Thermal Stability of Finely Divided Niobium Oxynitrides // Appl. Catal., A. 1994. V. 119. № 2. P. 223–240.

8. Wang P., Wang R., Lang J. et al. Porous Niobium Nitride as a Capacitive Anode Material for Advanced Li-Ion Hybrid Capacitor with Superior Cycling Stability // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 25. P. 9760–9766. <https://doi.org/10.1039/C6TA02971J>
9. Brauer G., Weldlein J., Strahle J. Über das Tantalnitrid  $Ta_3N_5$  und das Tantaloxidnitrid TaON // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966. B. 348. № 5–6. S. 298–309.
10. Swisher J.H., Read M.H. Thermodynamic Properties and Electrical Conductivity of  $Ta_3N_5$  and TaON // *Metall. Trans.* 1972. V. 3. № 2. P. 489–494.
11. Zhang Q., Gao L.  $Ta_3N_5$  Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Efficiency under Visible Light Irradiation // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 22. P. 9821–9827. <https://doi.org/10.1021/la048807i>
12. Fu B., Gao L. Synthesis of Nanocrystalline Cubic Tantalum(iii) Nitride Powders by Nitridation–Thermal Decomposition // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 12. P. 3519–3521. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00617.x>
13. Henderson S.J., Hector A.L. Structural and Compositional Variations in  $Ta_3N_5$  Produced by High-Temperature Ammonolysis of Tantalum Oxide // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. № 18. P. 3518–3524. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.021>
14. Lee Y.-J., Kim D.-Y., Nersisyan H.H. et al. Rapid Solid-Phase Synthesis for Tantalum Nitride Nanoparticles and Coatings // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.006>
15. Lee Y.-J., Kim D.-Y., Lee K.-H. et al. Ammonium Fluoride-Activated Synthesis of Cubic  $\delta$ -TaN Nanoparticles at Low Temperatures // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. № 1. Article.126. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-126>
16. Choi D. Synthesis and Characterization of Nanostructured Niobium and Molybdenum Nitrides by a Two-Step Transition Metal Halide Approach // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 8. P. 2371–2378. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04412.x>
17. George P.P., Gedanken A., Makhlof S.B.-D. et al. Synthesis and Characterization of Titanium Nitride, Niobium Nitride, and Tantalum Nitride Nanocrystals Via the RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperature) Technique // *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. № 4. P. 995–1003. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9550-5>
18. Liu L., Huang K., Hou J., Zhu H. Structure Refinement for Tantalum Nitrides Nanocrystals with Various Morphologies // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. P. 1630–1635. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.050>
19. Lindea A.V., Grachev V.V., Marin-Ayral R.-M. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Cubic Niobium Nitride Under High Pressures of Nitrogen // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 155. № 1–2. P. 542–547. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.014>
20. Sherif El-Es. M., Sumiyama K., Aoki K., Masumoto T. Mechanism of Solid-Gas Reaction for Formation of Metastable Niobium-Nitride Alloy Powders by Reactive Ball Milling // *J. Mater. Res.* 1994. V. 9. № 11. P. 2891–2898. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2891>
21. Qin Y., Liu L., Chen L. Characterization of Nanocrystalline Tantalum Nitride Formed by Solid–Gas Reaction During Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 1998. V.269. № 1–2. P. 238–240. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00136-4)
22. Liu L., Lu L., Chen L., Qin Y., Zhang L.D. Solid-Gas Reactions Driven by Mechanical Alloying of Niobium and Tantalum in Nitrogen // *Metall. Trans. A*. 1999. V. 30. № 4. P. 1097–1100. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0161-2>
23. Linde A.V., Marin-Ayral R.-M., Granier D. et al. Synthesis of Cubic Niobium Nitride by Reactive Diffusion under Nitrogen Pressure // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 5. P. 1025–1030. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11>
24. Garcia-Mendoza T., Martinez-Garciab A., Becerril-Juarezd I.G. et al. Mechano-synthesis of Metastable Cubic  $\delta$ - $Ta_{1-x}N$  // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 14. P. 23049–23058. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.082>
25. Верхоглядова Т.С., Дубовик Г.Д., Самсонов Г.В. Азотирование порошков переходных металлов // *Порошковая металлургия*. 1961. № 4. С. 9–20.
26. Самсонов Г.В., Верхоглядова Т.С. Азотирование порошкообразного ниобия и некоторые свойства образующихся фаз // *Журн. неорган. химии*. 1961. Т. 6. Вып. 12. С. 2732–2736.
27. Musenich R., Fabbriatore P., Gemme et al. Growth of Niobium Nitrides by Nitrogen-Niobium Reaction at High Temperature // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 209. № 1–2. P. 319–328. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)91120-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)91120-7) Get rights and content
28. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // *Металлы*. 2015. № 4. С. 93–97.
29. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // *ДАН*. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185. <https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
30. Розенберг Л.А., Штельман С.В. Состояние кислорода в танталовых порошках // *Извест. АН СССР. Металлы*. 1985. № 4. С. 163–164.
31. Delheusy M., Stierle A., Kasper N. et al. X-ray Investigation of Subsurface Interstitial Oxygen at Nb/oxide Interfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. Art. 101911. <https://doi.org/10.1063/1.2889474>
32. Орлов В.М., Кузнецов В.Я., Осауленко Р.Н. Аммонолиз магнетермических порошков тантала // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 1. С. 38–43. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17010135>
33. Орлов В.М., Осауленко Р.Н. Свойства нитридов, полученных аммонолизом магнетермических порошков ниобия // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 7. С. 675–680. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070047>
34. Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Кузнецов В.Я. Синтез нитридов в процессе магнетермического восстановления оксидных соединений тантала и ниобия // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 11. С. 1183–1189. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110101>
35. Müller R., Bobeth M., Brumm H. et al. Kinetics of Nanoscale Structure Development during Mg-Vapour Reduction of Tantalum Oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145.
36. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964. 624 с.

УДК 546:824-732-541.145

## АДСОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ

© 2022 г. М. Л. Беликов<sup>1</sup>, \*, С. А. Сафарян<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, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: masim-bek@mail.ru

Поступила в редакцию 24.02.2022 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе диоксида титана, модифицированного молибденом. Изучены особенности формирования полученных материалов, их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства. Синтезированные композиты обладают высокой адсорбционной способностью и фотокаталитической активностью (ФКА), значительно превышающей ФКА немодифицированного  $\text{TiO}_2$  схожего генезиса и промышленного диоксида титана P25 фирмы Degussa. Образцы, содержащие анатаз с молибденом, внедренным в его кристаллическую решетку, демонстрируют максимальную ФКА.

**Ключевые слова:** синтез, диоксид титана, молибден, фотокаталитическая активность, видимый свет

**DOI:** 10.31857/S0002337X2207003X

### ВВЕДЕНИЕ

О фотокаталитических свойствах диоксида титана сообщалось еще в 20-е годы двадцатого века [1, 2], однако особое внимание на диоксид титана как фотокатализатор (ФК) обратили после публикации Fujishima и Honda [3] в 1972 г., в которой была показана возможность фотокаталитического расщепления воды в присутствии  $\text{TiO}_2$ . Диоксид титана, обладая высокой фотокаталитической активностью (ФКА), оказался высокоэффективным при деградации многих органических загрязнителей [4–7], в том числе различной микробиоты [8–10].

Кроме диоксида титана, в качестве ФК применяются различные полупроводниковые материалы:  $\text{ZnO}$  [11],  $\text{WO}_3$  [12, 13],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [14],  $\text{CdSe}$  [15],  $\text{SrTiO}_3$  [16] и др.

Однако из множества материалов, изученных для фотокатализа, лишь диоксид титана обладает рядом необходимых свойств: высокая ФКА, физическая, химическая и биологическая устойчивость, доступность, нетоксичность [4, 17].

Несмотря на преимущества, чистый диоксид титана, вследствие значительной энергии запрещенной зоны ( $E_g = 3.2$  эВ для анатаза и 3.0 эВ для рутила), фотокаталитически активен лишь при

облучении ультрафиолетовым (УФ) светом, что приводит к очень низкой эффективности использования солнечного света. Доля УФ-света составляет всего около 3–7% солнечного спектра, доля же видимого света – ~45% [18–21]. Этот факт существенно ограничивает применение  $\text{TiO}_2$  как ФК при облучении светом с длиной волны  $\lambda > 400$  нм. Расширение спектрального диапазона фотовосприимчивости  $\text{TiO}_2$  в видимую и ближнюю ИК-области может быть достигнуто введением различных модифицирующих добавок. Результатом модифицирования диоксида титана является смещение края его фотокаталитической восприимчивости в более длинноволновую область спектра и, как следствие, уменьшение  $E_g$  [22].

Ранее авторами [23–25] было показано, что модифицирование диоксида титана различными катионами приводит к существенному улучшению его фотокаталитических свойств.

Перспективным модификатором диоксида титана является молибден. Молибден является переходным металлом, и модифицирование  $\text{TiO}_2$  им может смещать край спектрального поглощения в видимую область и, как следствие, усилить ФКА  $\text{TiO}_2$  [26–29].

Так, в работе [30] сообщается об увеличении фотокаталитической эффективности Mo-моди-

фицированного диоксида титана при очистке фармацевтических сточных вод в сравнении с немодифицированным  $\text{TiO}_2$ . Модифицирование диоксида титана молибденом улучшает эффективность разложения метиленового синего [31]; при этом сообщается, что оптимальная температура прокаливания образца составляла  $550^\circ\text{C}$ , а оптимальное количество Мо в диоксиде титана составляло 2 мас. %. В работах [32, 33] продемонстрировано, что тонкие пленки диоксида титана, модифицированного молибденом, проявляют повышенные фотокаталитические свойства.

В данной работе предпринята попытка поиска оптимальных составов ФК и условий их термообработки при использовании простого метода синтеза.

Цель работы – синтез материалов на основе Мо-модифицированного диоксида титана, фотокаталитически активных при облучении видимым светом, а также исследование их физико-химических, адсорбционных и фотокаталитических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотокаталитические материалы синтезировали в процессе совместного щелочного гидролиза  $\text{TiCl}_4$  (99.9%, Соликамский магниевый завод, Россия) и водорастворимой соли молибдена  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%, Нева-Реактив, Россия) в гидроксиде аммония (25%, Нева-Реактив, Россия) по методике, приведенной в работах [23, 25, 34]. Термообработку проводили в температурном диапазоне  $300\text{--}800^\circ\text{C}$  при скорости нагрева/охлаждения  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$  и выдержке при заданной температуре в течение 60 мин. При варьировании содержания модифицирующего металла в пределах 0.1–3.1 мас. % и термообработке на воздухе получали ФКА-материалы, охарактеризованные методами химического анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, FlowSorb II 2300, TriStar 3020 V1. 03).

Адсорбционную способность и ФКА полученных материалов оценивали фотоколориметрически (спектрофотометр СФ-56) по степени обесцвечивания растворов, содержащих по 50–100 мг/л красителей: ферроина ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) $_3 \cdot \text{FeSO}_4$  (“ч. д. а.”, Нева-Реактив, Россия), метиленового синего (МС)  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (“ч. д. а.”, Реахим, Россия) или анилинового (анилин)  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (“х. ч.”, Реахим, Россия), в полной темноте или при облучении суспензий видимым светом ( $\lambda > 400 \text{ нм}$ ).

Для изучения ФКА и адсорбции навеску ФК массой 0.1 г помещали в стеклянную колбу емко-

стью 250 мл с 50 мл раствора красителя. Суспензию, находящуюся на свету (искусственное освещение, лампа накаливания, 100 Вт, степень освещенности 4300 лк (контролировалась с помощью люксметра ТКА-ПКМ(06), Россия)) или в изоляции от освещения, выдерживали 2 ч при встряхивании колбы с частотой 200  $\text{мин}^{-1}$  на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01.

После разделения суспензии центрифугированием определяли остаточную концентрацию красителя в полученном растворе. Применение фильтрации для отделения раствора оказалось невозможным из-за значительных потерь красителя на фильтровальной бумаге [35].

О величине адсорбции судили по количеству сорбированного ФК красителя, отнесенному к единице массы порошка:

$$A = [(C_0 - C_k)]V/m, \quad (1)$$

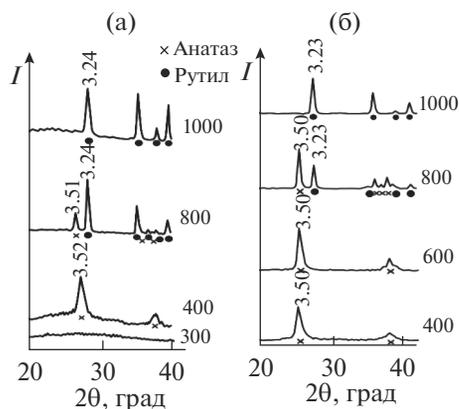
где  $A$  – адсорбция (мг/г),  $C_0$  – исходная концентрация красителя в растворе (мг/л),  $C_k$  – конечная концентрация красителя в растворе (мг/л),  $V$  – объем раствора (л),  $m$  – масса навески исследуемого порошка (г). Степень ФКА (%) рассчитывали по формуле

$$E = [(C_0 - C_k)/C_0] \times 100\%. \quad (2)$$

Образцами сравнения служили:  $\text{TiO}_2$  аналогичного с модифицированным молибденом  $\text{TiO}_2$  генезиса и промышленный  $\text{TiO}_2$  фирмы Degussa – P-25 (Degussa AG, Франкфурт, Германия), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [36]. Маркировка образцов модифицированного  $\text{TiO}_2$ , например, 600-Мо-3.1 содержит данные о температуре термообработки –  $600^\circ\text{C}$ , модифицирующем металле – Мо и его содержании в композите – 3.1 мас. %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Фазообразование.** РФА показывает, что в процессе гидролиза во всех случаях формируется осадок, сохраняющий свою рентгеноаморфность до  $300^\circ\text{C}$ . Увеличение содержания в диоксиде титана молибдена в диапазоне 0.15–3.1 мас. % не приводит к увеличению температуры начала кристаллизации анатаза. Фазовый переход анатаз–рутил протекает во всех случаях при температуре  $800^\circ\text{C}$  (рис. 1, табл. 1). Однако процентное содержание анатаза с увеличением степени модифицирования молибденом при прокаливании ( $800^\circ\text{C}$ ) растет (рис. 2). Переход анатаз–рутил смещается в более высокотемпературную область, поэтому при увеличении степени модифицирования до 3.1 мас. % анатаза, не перешедшего в рутил, при  $800^\circ\text{C}$  в



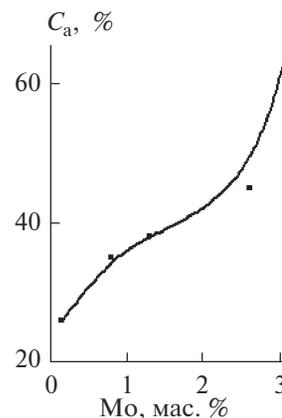
**Рис. 1.** Дифрактограммы Мо-модифицированного диоксида титана в системе Ti–O–Mo в зависимости от температуры обработки (цифры у кривых, °С) и содержания Мо 0.15 (а), 3.1 мас. % (б).

2.5 больше, чем при содержании 0.15 мас. % Мо, что может указывать и на сохранение высокой ФКА прокаленных при 800°С продуктов. Это имеет значение при высокотемпературной регенерации фотокаталитических материалов “выжиганием” на их поверхности органических продуктов распада красителей.

Отдельных фаз, образованных молибденом ( $\text{MoO}_3$  и/или  $\text{MoO}_2$ ), с помощью РФА не обнаружено, что связано с точностью метода ( $\geq 5$  мас. %). Также авторы полагают на примере W-модифицированного диоксида титана [37], что Мо в виде иона  $\text{Mo}^{6+}$  внедряется в структуру  $\text{TiO}_2$ . Ионный радиус  $\text{Mo}^{6+}$  составляет 0.062 нм, а  $\text{Ti}^{4+}$  – 0.068 нм [38]. Оттенки серого цвета прокаленных при 500–800°С порошков указывают на наличие в диоксиде титана примеси молибдена, что подтверждается химическим анализом.

Повышение температуры термообработки продуктов гидролиза ведет к сокращению удельной поверхности порошков (табл. 1, рис. 3), связанному с трансформацией рентгеноаморфного продукта в анатаз и рутил. Значения удельной поверхности всех модифицированных образцов остаются довольно высокими во всем диапазоне температур термообработки, что благоприятно сказывается на их адсорбционной способности и ФКА.

Следует заметить, что более развитой поверхностью по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$  подобного генезиса обладают менее модифицированные (0.15, 0.3 мас. % Мо) образцы. С повышением содержания Мо от 0.8 до 1.3 мас. % удельная поверхность рентгеноаморфных образцов заметно снижается (рис. 3). С началом фазообразования при температурах выше 400°С эта разница значительно сокращается.



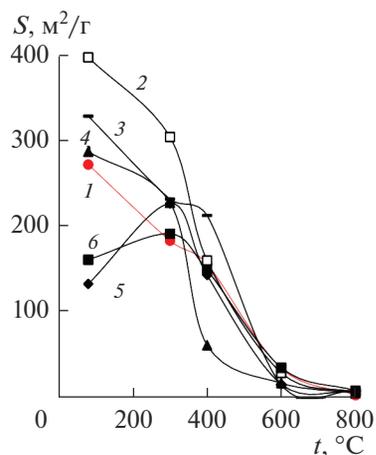
**Рис. 2.** Зависимость содержания анатаза в образцах диоксида титана, прокаленных при 800°С, от содержания молибдена.

Таким образом, особенностью продуктов синтеза в системе Ti–O–Mo является формирование нескольких полифазных зон в зависимости от модифицирования и температуры термообработки с возможными фазовыми переходами: рентгеноаморфная масса → анатаз → рутил, зависящими от содержания Мо.

**Адсорбция и ФКА.** Экспериментальные данные по адсорбции (*A*) и ФКА (*E*) различных красителей представлены в табл. 2 и на рис. 4, 5.

Симбатная зависимость между величинами *A* и *E*, наблюдаемая на рис. 4 и 5, совпадает с результатами [39–41].

Данные по адсорбции и ФКА отражают совокупное влияние содержания модификатора, сочетания структурных компонентов и текстуры



**Рис. 3.** Зависимости удельной поверхности  $\text{TiO}_2$  и Мо-модифицированных порошков  $\text{TiO}_2$  от температуры термообработки и содержания Мо: 1 – 0, 2 – 0.15, 3 – 0.3, 4 – 0.8, 5 – 1.3, 6 – 3.1 мас. %.

Таблица 1. Физико-химические свойства  $\text{TiO}_2$  и его Mo-модифицированных образцов

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$C, \text{ мас. } \%$				РФА	$S, \text{ м}^2/\text{Г}$	$d, \text{ нм}$
		$\text{TiO}_2$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mo}^{6+}$			
80-Mo-0	80	79.8	1.06	2.84	0	ам	270.0	8.54
300-Mo-0	300	—	—	—	0	ам	258.8	8.9
400-Mo-0	400	98.5	0.06	0.42	0	а	155.4	9.90
600-Mo-0	600	99.8	0	0.02	0	а	34.2	45.0
800-Mo-0	800	—	—	—	0	а, р	2.95	484.3
P-25	—	—	0	0	0	а, р	48.4	29.5
80-Mo-0.15	80	—	<0.001	3.84	—	ам	394	5.9
300-Mo-0.15	300	—	—	—	—	ам	302	7.6
400-Mo-0.15	400	—	—	—	—	а	159	14.5
600-Mo-0.15	600	99.8	<0.001	0.072	0.15	—	29	53
800-Mo-0.15	800	—	—	—	—	а, р	6.3	227
80-Mo-0.3	80	—	<0.001	3.31	—	ам	326	7.1
300-Mo-0.3	300	—	—	—	—	ам	—	—
400-Mo-0.3	400	—	—	—	—	а	211	7.3
600-Mo-0.3	600	99.6	<0.001	0.078	0.3	а, р	15	103
800-Mo-0.3	800	—	—	—	—	а, р	8	179
80-Mo-0.8	80	—	<0.001	4.12	—	ам	285	8.1
300-Mo-0.8	300	—	—	—	—	ам	226	10.2
400-Mo-0.8	400	—	—	—	—	а	61	25
600-Mo-0.8	600	98.77	<0.001	0.064	0.8	а	17	90
800-Mo-0.8	800	—	—	—	—	а, р	5.7	257
80-Mo-1.3	80	—	<0.001	3.91	—	ам	132	17.5
300-Mo-1.3	300	—	—	—	—	ам	225	10.3
400-Mo-1.3	400	—	—	—	—	а	142	10.8
600-Mo-1.3	600	98.1	<0.001	0.05	1.3	а	15.7	91
800-Mo-1.3	800	—	—	—	—	а, р	7.7	186
80-Mo-2.6	80	—	—	—	—	ам	—	—
300-Mo-2.6	300	—	—	—	—	ам	—	—
400-Mo-2.6	400	—	—	—	—	а	—	—
600-Mo-2.6	600	96.1	—	—	2.6	а	—	—
800-Mo-2.6	800	—	—	—	—	а, р	—	—
80-Mo-3.1	80	—	—	—	—	ам	—	—
300-Mo-3.1	300	—	—	—	—	ам	190	12.1
400-Mo-3.1	400	—	—	—	—	а	148	10.4
600-Mo-3.1	600	95.4	—	—	3.1	а	35	55
800-Mo-3.1	800	—	—	—	—	а, р	8.3	238

Примечание. “—” — не определяли, ам — рентгеноаморфная, а — анатаз, р — рутил.

**Таблица 2.** Зависимость адсорбции (*A*) и ФКА (*E*) образцов TiO<sub>2</sub> от степени модифицирования Mo, температуры термообработки, удельной поверхности и фазового состава

Образец	<i>t</i> , °С	РФА	<i>S</i> , м <sup>2</sup> /г	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %
				ферроин ( <i>C</i> = 100 мг/л)	МС ( <i>C</i> = 50 мг/л)	анилин ( <i>C</i> = 100 мг/л)			
P-25	—	а, р	48	0	0	0	1.2	0	1.2
500-Mo-0	500	а	52.4	3.11	3.8	0.00	0	36.30	34.7
600-Mo-0	600	а	34.2	20.20	3.4	18.20	0	28.26	41.1
800-Mo-0	800	а, р	2.95	1.05	1.7	0.23	0	7.68	4
500-Mo-0.15	500	а	113	0.91	0	0.00	0.66	8.99	17.6
600-Mo-0.15	600	—	29	0.40	2.41	0.00	0.04	21.43	8.4
800-Mo-0.15	800	а, р	6.3	4.11	2.54	3.70	18.32	—	10.7
500-Mo-0.3	500	а	113	2.34	2.5	0.61	13.4	37.53	34
600-Mo-0.3	600	а, р	15	2.20	7.2	3.13	10.7	30.71	24.6
800-Mo-0.3	800	а, р	8	8.00	10.8	6.58	34.0	—	9.3
500-Mo-0.8	500	а	39	2.12	2.1	0.70	6.6	43.55	44.2
600-Mo-0.8	600	а	17	2.17	6.5	3.60	11.5	29.54	24.0
800-Mo-0.8	800	а, р	5.7	7.54	14.2	7.61	33.3	—	11.0
500-Mo-1.3	500	а	79	2.97	5.3	4.25	28.4	28.63	19.4
600-Mo-1.3	600	а	15.7	6.68	10.9	9.56	27.5	9.87	9.7
800-Mo-1.3	800	а, р	7.7	15.19	28.6	12.72	52.5	—	1.1
500-Mo-2.6	500	а	—	9.04	23.3	10.33	54.5	—	47.8
600-Mo-2.6	600	а	—	20.70	37.8	19.35	65.5	—	0
800-Mo-2.6	800	а, р	—	14.75	29.9	9.87	40.2	—	0
500-Mo-3.1	500	а	91	7.34	16.6	12.53	51.9	—	22.2
600-Mo-3.1	600	а	35	16.23	30.1	17.03	64.7	—	14.5
800-Mo-3.1	800	а, р	8.3	11.69	21.4	7.14	43.9	—	0

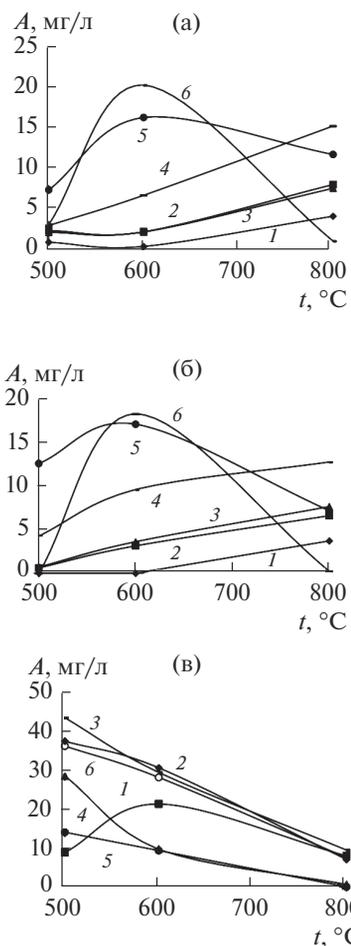
Примечание. “—” — не определяли, а — анатаз, р — рутил.

порошков, нелинейно зависящих от условий термообработки и объекта деградации. Например, не всегда высокие значения адсорбции и ФКА определяются более развитой поверхностью образцов, прокаленных при температуре 500°С, по сравнению с 600 и даже 800°С (рис. 4, 5).

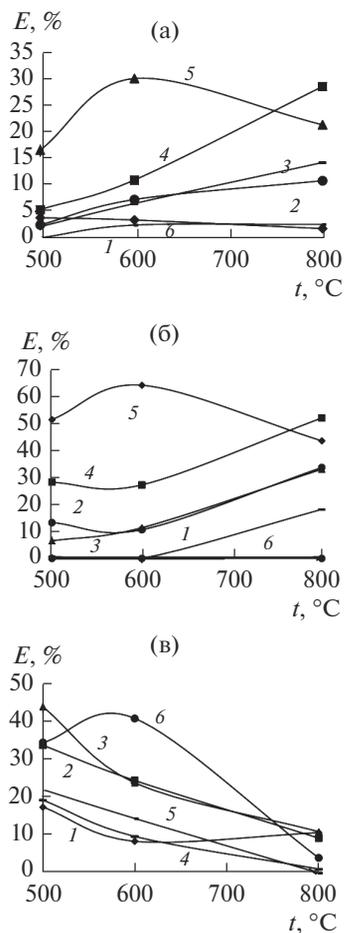
Mo-модифицированные образцы проявляют более высокую ФКА относительно коммерческого фотокатализатора P-25 фирмы Degussa (табл. 2, рис. 3, 4) и немодифицированного TiO<sub>2</sub> идентичного генезиса. Наилучшие значения адсорбции и ФКА по отношению к ферроину и МС наблюдаются для образцов TiO<sub>2</sub>, модифициро-

ванного 1.3 и 3.1 мас. % Mo, а по отношению к анилину — для образцов TiO<sub>2</sub>, содержащих 0.3 и 0.8 мас. % Mo. При этом максимальными значениями ФКА по отношению к анилину обладают порошки, прокаленные при температурах 500–600°С, а по отношению к ферроину и МС — при 800°С, что показывает избирательный характер проявления ФКА изучаемых образцов, зависящей от природы красителя и образованных фаз.

Избирательный характер ФКА исследованных материалов по отношению к различным органическим соединениям открывает возможность их применения при организации фотокаталитической



**Рис. 4.** Зависимости адсорбции красителя от температуры термообработки при содержании Мо в диоксиде титана: 1 – 0.15, 2 – 0.3, 3 – 0.8, 4 – 1.3, 5 – 3.1, 6 – 0 мас. % для ферроина (а), МС (б), анилина (в).



**Рис. 5.** Зависимости ФКА  $TiO_2$  от температуры термообработки при содержании Мо: 1 – 0.15, 2 – 0.3, 3 – 0.8, 4 – 1.3, 5 – 3.1, 6 – 0 мас. % для ферроина (а), МС (б), анилина (в).

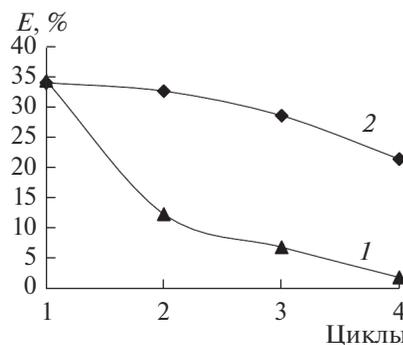
очистки воды от органических примесей по схеме: конкретный ФК – конкретный загрязнитель.

Одним из лучших показателей ФКА обладает образец 600-Мо-3.1, на нем провели опыты по циклированию. После каждого цикла ФК отделяли фильтрованием, после чего в одном эксперименте его сушили при температуре 80°C, а в другом – регенерировали прокаливанием при 600°C.

Результаты по циклированию приведены на рис. 6.

Снижение ФКА от цикла к циклу связано с отравлением активных центров ФК продуктами разложения органических веществ, которые могут полностью разложиться за большее время или при термообработке порошка при температуре не менее 400°C. Поэтому высушенный при 80°C порошок постепенно теряет свою способность к фотокаталитической деструкции красителя и к 4-му циклу его ФКА составляет менее 2%, в отличие от

образца, регенерированного при температуре 600°C в течение 30 мин. Увеличение времени термообработки до 60 мин приводит к более полной регенерации ФК.



**Рис. 6.** Зависимости ФКА образца 600-Мо-3.1 от количества циклов на примере ферроина: 1 – порошок после каждого цикла сушили при температуре 80°C, 2 – порошок после каждого цикла регенерировали прокаливанием при температуре 600°C.

Таким образом, фотокаталитические материалы на основе диоксида титана, модифицированного молибденом, эффективно работают в цикле, однако после каждого цикла требуется регенерация при температуре не менее 400°C в течение 30–60 мин.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе TiO<sub>2</sub>, модифицированного молибденом в интервале 0.15–3.1 мас. % и прокаленные при температурах 500–800°C.

Изучены физико-химические характеристики полученных материалов, их адсорбционные и фотокаталитические свойства. Подтверждено существование симбатной зависимости между массой адсорбированного из водного раствора органического вещества, отнесенной к единице массы ФК, и его ФКА.

Установлены корреляции между физико-химическими, адсорбционными и фотокаталитическими свойствами полученных материалов.

Показано, что максимальную ФКА по отношению к ферроину и МС проявляют образцы, модифицированные 1.3–3.1 мас. % Мо, прокаленные при 600°C. По отношению к анилину максимальной ФКА обладают образцы, содержащие 0.3 и 0.8 мас. % Мо. Наблюдаемые различия значений ФКА по отношению к разным красителям, по-видимому, связаны с их отличными редокс-потенциалами. Тем не менее наиболее универсальным ФК является образец 600-Мо-3.1.

На примере образца 600-Мо-3.1 показано, что его ФКА в цикле в случае регенерации после каждого цикла стабильна и держится на высоком уровне. Напротив, у нерегенерируемого образца ФКА падает от цикла к циклу. Это связано с отравлением активных центров ФК продуктами разложения органических веществ, которые могут разложиться за большее время или при термообработке порошка при температуре не менее 400°C.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Renz C.* Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren // *Helv. Chim. Acta.* 1921. V. 4. P. 961–968. <https://doi.org/10.1002/hlca.192100401101>
2. *Keidel E.* The Fading of Aniline Dyes in the Presence of Titanium White // *Farben-Ztg.* 1929. V. 34. P. 1242–1243.
3. *Fujishima A., Honda K.* Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature.* 1972. V. 238. № 5358. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
4. *Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X.* An Overview on Limitations of TiO<sub>2</sub>-Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures // *Water. Res.* 2015. V. 79. P. 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
5. *Jiang L., Wang Y., Feng C.* Application of Photocatalytic Technology in Environmental Safety // *Procedia Eng.* 2012. V. 45. P. 993–997. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.271>
6. *Tasbihi M., Călin I., Šuligoj A., Fanetti M., Lavrenčič Štangar U.* Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Immobilized on Fiberglass Cloth // *J. Photochem. Photobiol., A.* 2017. V. 336. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.025>
7. *Bhattacharyya A., Kawi S., Ray M.B.* Photocatalytic Degradation of Orange II by TiO<sub>2</sub> Catalysts Supported on Adsorbents // *Catal. Today.* 2004. V. 98. № 3. P. 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.08.010>
8. *Jacoby W.A., Maness P.C., Wolfrum E.J., Blake D.M., Fennell J.A.* Mineralization of Bacterial Cell Mass on a Photocatalytic Surface in Air // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. № 17. P. 2650–2653. <https://doi.org/10.1021/es980036f>
9. *Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J.* Inactivation of *Escherichia Coli* on Immobilized TiO<sub>2</sub> Using Fluorescent Light // *J. Photochem. Photobiol., A.* 2009. V. 202. № 2. P. 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.005>
10. *Hsuan-Liang Liu, Thomas C.-K. Yang.* Photocatalytic Inactivation of *Escherichia Coli* and *Lactobacillus Helveticus* by ZnO and TiO<sub>2</sub> Activated with Ultraviolet Light // *Process Biochem.* 2003. V. 39. № 4. P. 475–481. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00084-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00084-0)
11. *Burton P., Peterson E., Boyle T. et al.* Synthesis of High Surface Area ZnO(0001) Plates as Novel Oxide Supports for Heterogeneous Catalysts // *Catal. Lett.* 2010. V. 139. № 1. P. 26–32. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0405-1>
12. *Bigozzi C.A., Caramori S., Cristino V. et al.* Nanostructured Photoelectrodes Based on WO<sub>3</sub>: Applications to Photooxidation of Aqueous Electrolytes // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 6. P. 2228–2246. <https://doi.org/10.1039/c2cs35373c>
13. *Tian L., Ye L., Liu J. et al.* Solvothermal Synthesis of CNTs–WO<sub>3</sub> Hybrid Nanostructures with High Photocatalytic Activity under Visible Light // *Catal. Commun.* 2012. V. 17. P. 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.023>
14. *Franking R., Li L., Lukowski M.A. et al.* Facile Post-Growth Doping of Nanostructured Hematite Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 2. P. 500–512. <https://doi.org/10.1039/C2EE23837C>
15. *Bang J.U., Lee S.J., Jang J.S. et al.* Geometric Effect of Single or Double Metal-Tipped CdSe Nanorods on Photocatalytic H<sub>2</sub> Generation // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. № 24. P. 3781–3785. <https://doi.org/10.1021/jz301732n>
16. *Wang J., Yin S., Zhang Q. et al.* Mechanochemical Synthesis of Fluorine-Doped SrTiO<sub>3</sub> and Its Photo-oxidation Properties // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. № 6. P. 540–541. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.540>
17. *Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M.* Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*

2002. V. 77. № 1. P. 102–116.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.532>
18. Jimmy C.Y.U., Wingkei H.O., Jiaguo Y.U., Hoyin Y.I.P., Po Keung Wong, Jincai Zhao. Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 4. P. 1175–1179.  
<https://doi.org/10.1021/es035374h>
19. Wanjun Wang, Guocheng Huang, Jimmy C.Yu., Po Keung Wong. Advances in Photocatalytic Disinfection of Bacteria: Development of Photocatalysts and Mechanisms // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 34. P. 232–247.  
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
20. Karvinen S.M. The Effects of Trace Element Doping on the Optical Properties and Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 5. P. 1035–1043.  
<https://doi.org/10.1021/ie020358z>
21. Szczepanik B. Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Clay-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: A Review // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 141. P. 227–239.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclay.2017.02.029>
22. Hayat Khan, Dimitrios Berk. Synthesis, Physicochemical Properties and Visible Light Photocatalytic Studies of Molybdenum, Iron and Vanadium Doped Titanium Dioxide // *React. Kinet., Mech. Catal.* 2014. V. 111. № 1. P. 393–414.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-013-0637-3>
23. Sedneva T.A., Lokshin E.P., Kalinnikov V.T., Belikov M.L. Photocatalytic Activity of Tungsten-Modified Titanium Dioxide // *Dokl. Phys. Chem.* 2012. V. 443. Part 1. P. 57–59.  
<https://doi.org/10.1134/S0012501612030037>
24. Sedneva T.A., Lokshin E.P., Belikov M.L., Beljaevskij A.T. Structure and Morphology of Iron-Modified Titania Powders // *Inorg. Mater.* 2011. V. 47. № 11. P. 1205–1213.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168511100177>
25. Седнева Т.А., Локушин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т. Синтез и исследование фотокаталитических оксидных наноконпозитов титана(IV) и кобальта(II) // *Хим. технология.* 2015. Т. 16. № 7. С. 398–407.
26. Devi L.G., Murthy B.N. Characterization of Mo Doped TiO<sub>2</sub> and Its Enhanced Photo Catalytic Activity under Visible Light // *Catal. Lett.* 2008. V. 125. № 3. P. 320–330.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9568-4>
27. Li C.X., Zhang D., Jiang Z.H., Yao Z.P., Jia F.Z. Mo-Doped Titania Films: Preparation, Characterization and Application for Splitting Water // *New J. Chem.* 2011. V. 35. № 2. P. 423–429.  
<https://doi.org/10.1039/C0NJ00409J>
28. Li M., Zhang J., Zhang Y. Electronic Structure and Photocatalytic Activity of N/Mo Doped Anatase TiO<sub>2</sub> // *Catal. Commun.* 2012. V. 29. P. 175–179.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.10.014>
29. Devi L.G., Murthy B.N., Kumar S.G. Photocatalytic Activity of V<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup> and Th<sup>4+</sup> Doped Polycrystalline TiO<sub>2</sub> for the Degradation of Chlorpyrifos under UV/Solar Light // *J. Mol. Catal., A.* 2009. V. 308. № 1–2. P. 174–181.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.04.007>
30. Shahmoradi B., Ibrahim I.A., Sakamoto N., Ananda S., Guru Row T.N., Soga Kohei, Byrappa K., Parsons S., Shimizu Yoshihisa. In situ Surface Modification of Molybdenum-Doped Organic-Inorganic Hybrid TiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Treatment of Pharmaceutical Effluent // *Environ. Technol.* 2010. V. 31. № 11. P. 1213–1220.  
<https://doi.org/10.1080/09593331003592261>
31. Huang J., Guo X., Wang B., Li L., Zhao M., Dong L., Liu X., Huang Y. Synthesis and Photocatalytic Activity of Mo-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles // *J. Spectrosc.* 2015. V. 2015. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1155/2015/681850>
32. Wang Z.C., Hu X.F., Helmersson U.P. Peroxo Sol–Gel Preparation: Photochromic/Electrochromic Properties of Mo–Ti Oxide Gels and Thin Films // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. № 10. P. 2396–2400.  
<https://doi.org/10.1039/b004933f>
33. Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 6. P. 2812–2816.  
<https://doi.org/10.1021/cm020076p>
34. Седнева Т.А., Локушин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т. Способ получения фотокаталитического наноконпозита, содержащего диоксид титана: Пат. № 2435733. РФ. Ин.-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. Бюл. № 34.
35. Sedneva T.A., Lokshin E.P., Belikov M.L. Ferroin Adsorption on TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalytic Materials // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. № 5. P. 480–487.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168512050160>
36. Matthews R.W., McEvoy S.R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis // *Sol. Energy.* 1992. V. 49. № 6. P. 507–513.  
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(92\)90159-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(92)90159-8)
37. Belikov M.L., Sedneva T.A., Lokshin E.P. Adsorptive and Photocatalytic Properties of Tungsten-Modified Titanium Dioxide // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 2. P. 146–153.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168521020023>
38. Khan M., Xu J., Chen N., Cao W. First Principle Calculations of the Electronic and Optical Properties of Pure and (Mo, N) co-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> // *J. Alloys Comp.* 2012. V. 513. P. 539–545.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.002>
39. Ichimura Sh., Ebisu H., Nonami T., Kato K. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coated with Apatite // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.* 2005. V. 44. № 7. P. 5164–5170.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.44.5164>
40. Yang Shi-ying, Chen You-yuan, Zheng Jian-guo, Cui Ying-jie. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Surface Fluorination in Degradation of Organic Cationic Compound // *J. Environ. Sci.* 2007. V. 19. № 1. P. 86–89.  
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60014-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60014-X)
41. Khalyavka T.A., Kapinus E.I., Viktorova T.I., Tsyba N.N. Adsorption and Photocatalytic Properties of Nanodimensional Titanium–Zinc Oxide Composites // *Theor. Exp. Chem.* 2009. V. 45. № 4. P. 234–238.  
<https://doi.org/10.1007/s11237-009-9087-4>

УДК 53.043537.9546.881

## ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

© 2022 г. О. Я. Березина<sup>1</sup>\*, П. П. Борисков<sup>1</sup>\*\*, Е. А. Тутов<sup>2</sup>, В. П. Зломанов<sup>3</sup>, Н. А. Авдеев<sup>1</sup><sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, 185910 Россия<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: berezina@petsu.ru

\*\*e-mail: boriskov@petsu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 19.04.2022 г.

Анализируется влияние легирования вольфрамом поликристаллических пленок диоксида ванадия, полученных золь–гель-методом, на температурную зависимость сопротивления при фазовом переходе металл–полупроводник. Экспериментальные гистерезисы сопротивления показывают, что с ростом степени легирования пленок снижается температура фазового перехода, гистерезис сильнее растягивается по температуре, а величина скачка сопротивления падает. Построены функции распределения коэрцитивных температур и проведено их сравнение с гистограммами распределения размеров кристаллических зерен в чистых и легированных пленках. На основе этого анализа сделан вывод, что введение примеси вольфрама в диоксид ванадия не влияет (по крайней мере, до 6 ат. %) на процесс формирования структуры поликристаллических пленок. Изменение параметров фазового перехода при легировании вызвано, скорее всего, ростом количества дефектов донорного типа и большим разбросом по концентрации примеси в отдельных зернах.

**Ключевые слова:** фазовый переход металл–полупроводник, легирование, метод коэрцитивных температур, золь–гель-метод

**DOI:** 10.31857/S0002337X22070053

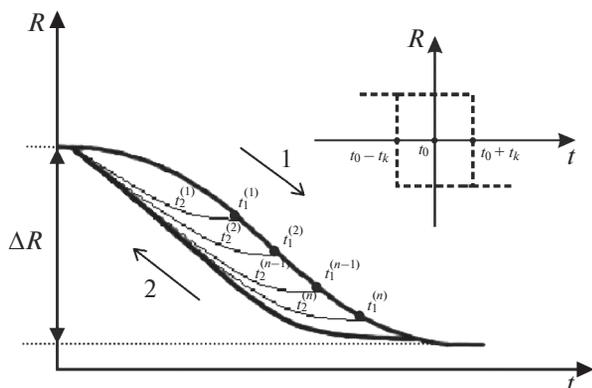
### ВВЕДЕНИЕ

Среди оксидных материалов, в которых обнаружен фазовый переход металл–полупроводник (ФПМП), наиболее известен диоксид ванадия, и за последние 60 лет ему посвящено огромное число работ. Температура ФПМП объемного  $\text{VO}_2$  ( $t_f \sim 68^\circ\text{C}$ ) не так далека от комнатной, а скачок проводимости ФП составляет несколько порядков (до  $10^5$ ). Для ряда практических приложений, например, таких как “умные” окна [1] и оптические лимитеры [2], желательны уменьшение температуры  $t_f$  и ширины петли гистерезиса. Отметим, что для объемного кристалла ширина петли гистерезиса ФПМП (ФП I рода) составляет  $1\text{--}3^\circ\text{C}$ , но значительно возрастает (до  $20^\circ\text{C}$ ) для пленочных поликристаллических структур. В настоящее время диоксид ванадия и соединения на его основе синтезируют как в виде пленок [3], так и в виде порошков [4], наностержней [5], нанонитей [6].

Интерес исследователей к диоксиду ванадия и соединениям внедрения на его основе связан с их

термодинамической стабильностью, относительной простотой синтеза и близкой к комнатной температуре перехода, чем и обусловлен широкий спектр всевозможных практических применений. В качестве примеров можно указать термохромные “умные” покрытия (smart coatings) и релаксационные генераторы как элементы осцилляторных нейронных сетей [7–9]. В ряде работ предлагается использовать  $\text{VO}_2$  в качестве материала для хемосорбционных газовых сенсоров водорода [10] и паров этилового спирта [11, 12]. Кроме того, он перспективен для создания материалов для электрохимических устройств [13].

Введение металлов в структуру диоксида ванадия может приводить как к росту температуры ФПМП (Cr, Fe), так и к ее снижению (Nb, W, Mo) [14]. В работе [15] впервые осуществлено легирование диоксида ванадия вольфрамом с помощью золь–гель-метода. Преимуществом такого способа легирования является простота технологии в сочетании с приемлемой степенью гомогенности и стехиометрии пленок. В представленной работе



**Рис. 1.** Петли гистерезиса ФПМП как функции параметра среды  $R$  от температуры  $t$  для поликристаллического образца: жирная кривая — главная петля гистерезиса с прямой (стрелка (1)) и обратной (стрелка (2)) ветвями,  $t_1^{(1)}, t_1^{(2)} \dots t_1^{(n-1)}, t_1^{(n)}$  — температуры старта частных петель (1, 2 ...  $n-1, n$ );  $t_2^{(1)}, t_2^{(2)} \dots t_2^{(n-1)}, t_2^{(n)}$  — текущие температуры на частных петлях гистерезиса;  $\Delta R$  — полное изменение параметра среды; на вставке — прямоугольный гистерезис для монокристаллита.

методом коэрцитивных температур проводится детальный анализ температурного гистерезиса сопротивления золь-гель-пленок  $\text{VO}_2$  в условиях ФПМП при разной степени их легирования вольфрамом.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Анализ гистерезисных эффектов ФПМП в  $\text{VO}_2$  [2, 16, 17] показал, что гистерезис в поликристаллических пленках существенным образом зависит от двух параметров: от размера кристаллитов (зерен) и стехиометрии (соотношения концентраций ванадия и кислорода, которое определяет концентрацию кислородных вакансий) пленок. Чем меньше средний размер кристаллитов в пленках, тем шире петля гистерезиса [17]. С другой стороны, чем больше в синтезируемых пленках  $\text{VO}_2$  концентрация кислородных вакансий, создаваемая, например, с помощью генерации электронным облучением [16], тем ниже температура ФПМП.

Авторы [18] для исследования гистерезисных явлений ФПМП в диоксиде ванадия предложили подход, который аналогичен анализу технической кривой намагничивания в ферромагнетиках, разработанному еще в 1935 г. Прейзахом [19]. Этот метод (коэрцитивных температур) предполагает, что есть некий параметр среды  $R$ , зависящий от фазового перехода, который является

функцией двух переменных: коэрцитивной температуры  $t_k$  и средней, или термодинамической, температуры  $t_0$ .  $t_k$  определяется распределением зерен по ширинам  $\Delta t$  петель гистерезиса отдельных зерен (т.н. частных распределений). Таким образом, величина  $t_k$  коррелирует с распределением зерен по размерам.  $t_0$  отвечает за распределение зерен по температуре равновесия фаз и зависит от их стехиометрического состава.

Наиболее просто определить температуры  $t_k$  и  $t_0$  в случае гистерезиса отдельного монокристаллита, который имеет прямоугольную петлю с центральной (средней) температурой  $t_0$  и температурами вертикальных ветвей нагрева  $t_0 + t_k$  и охлаждения  $t_0 - t_k$  (рис. 1, вставка), т.е. ширина такой петли  $\Delta t = 2t_k$ . В упрощенном аналитическом подходе, используемом в [18], предполагается, что зерно в поликристаллической пленке состоит из набора таких доменов (микрообластей) с прямоугольными гистерезисами, распределенными по  $t_k$  и  $t_0$ . Тогда гистерезис в поликристаллической пленке, характеризуемый функцией распределения  $F(t_0, t_k)$  микрообластей по температуре перехода и коэрцитивной температуре  $t_k$ , имеет главную петлю с прямой (нагревание) и обратной (охлаждение) ветвями и набором частных петель (рис. 1). Каждая из частных петель имеет свою температуру старта  $t_1$  на прямой ветви главной петли и свою обратную ветвь (охлаждение) с текущей температурой  $t_2$ .

В [18] показано, что если параметр среды линейно зависит от доли кристаллитов, перешедших при ФПМП в новую фазу, то он будет являться функцией этих двух переменных  $R(t_1, t_2)$ , а коэрцитивная функция  $F(t_0, t_k)$  будет определяться как

$$F(t_k, t_0) = \frac{2}{\Delta R} \frac{\partial^2 R(t_1, t_2)}{\partial t_1 \partial t_2}, \quad t_0 = \frac{t_1 + t_2}{2}, \quad t_k = \frac{t_1 - t_2}{2}, \quad (1)$$

где  $\Delta R$  — полное изменение параметра среды при ФПМП (рис. 1). Отметим, что по смыслу  $F(t_0, t_k)$  есть совместная плотность распределения случайных величин  $t_0$  и  $t_k$ .

Таким образом, построение частных петель гистерезиса позволяет определить вид функции  $F(t_0, t_k)$ . Для этого в эксперименте фиксируется температура старта  $t_1$  на прямой ветви главной петли (рис. 1). Далее измеряется параметр среды (коэффициент отражения пленки  $\text{VO}_2$  в [2, 16]) при текущей температуре  $t_2$  при охлаждении от начальной температуры  $t_1$  вплоть до верхней точки петли. По наборам частных петель  $\{R(t_1, t_2)\}$  из (1) рассчитывается функция распределения  $F(t_0, t_k)$ .

Метод коэрцитивных температур при анализе температурных зависимостей проводимости наталкивается на определенные трудности. В этом случае параметр среды (сопротивление, проводимость) не может считаться линейным по концентрации областей той или иной фазы, как это предполагалось для коэффициента отражения, так как существенны свойства неоднородности среды. Это становится понятным уже из общих соображений, если учесть, что для ненулевой плотности тока в пленке достаточно существования хотя бы одного проводящего канала, который можно представить как цепочку кластеров (микрообластей), перешедших в металлическую фазу. Конечно, вероятность образования этих каналов растет с увеличением доли микрообластей, имеющих металлическую проводимость, но не обязательно по линейному закону. В этом случае задачу можно решить, опираясь на теорию протекания [20], которая описывает явления зарядо- и массопереноса в сильно неоднородных средах.

Рассмотрим среду, которая характеризуется локальной удельной электропроводностью  $\sigma(r)$  с заданным законом распределения. Применительно к нашему случаю эту функцию можно считать сильно неоднородной, что выражается условием [20]

$$\left| \frac{\sigma(r) - \langle \sigma(r) \rangle}{\langle \sigma(r) \rangle} \right| \gg 1, \quad (2)$$

где  $\langle \sigma(r) \rangle$  – среднее значение проводимости. Действительно, в условиях ФМПП она может принимать только два значения, соответствующие низкоомному (металлическому) и высокоомному (полупроводниковому) состояниям отдельных микрообластей, на несколько порядков отличающихся друг от друга. Но следует заметить, что сильная неоднородность будет сглаживаться на краях гистерезиса, где будут преобладать области либо одного, либо другого состояния.

Предельный (экспоненциальный) случай сильной неоднородности характеризуется локальной проводимостью

$$\sigma(r) = \sigma_0 \exp(-\xi(r)), \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  – удельная проводимость металлического состояния,  $\xi(r)$  – случайная переменная, характеризующая долю микрообластей в металлической фазе. Теория протекания [20] дает определенное критическое значение  $\xi_c$ , ниже которого ( $\xi(r) < \xi_c$ ) не образуется проводящий канал в образце. Существенно, что этот параметр будет пропорционален доле микрообластей, перешедших в новую (низкоомную) фазу.

Аналогичные выводы можно сделать для удельного сопротивления  $\rho(r) = 1/\sigma(r)$ . Тогда, ес-

ли считать, что вероятность появления низкоомных микрообластей в образце подчиняется закону равномерного распределения,  $F(t_0, t_k)$  будет находиться по формуле (1), где параметром среды является логарифм среднего удельного сопротивления:

$$F(t_0, t_k) = \frac{2}{\ln\left(\frac{\rho_{\max}}{\rho_{\min}}\right)} \frac{\partial^2 (\ln \rho(t_1, t_2))}{\partial t_1 \partial t_2}, \quad (4)$$

где  $t_0 = \frac{t_1 + t_2}{2}$ ,  $t_k = \frac{t_1 - t_2}{2}$ .

В выражении (4) логарифм отношения средних удельных сопротивлений пленки  $\text{VO}_2$  в полностью полупроводниковом ( $\rho_{\max}$ ) и металлическом ( $\rho_{\min}$ ) состояниях есть максимальное изменение параметра среды (как  $\Delta R$  в (1)).

Таким образом, построение частных петель гистерезиса логарифма среднего удельного или полного сопротивления пленок по температуре позволяет приблизительно определить функцию распределения  $F(t_0, t_k)$  точно так же, как в случае с коэффициентом отражения [2, 16].

#### МЕТОДИКА СИНТЕЗА ПЛЕНОК И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки диоксида ванадия синтезировали жидкофазным золь-гель-методом [15]. Вначале получали водный раствор геля пентаоксида ванадия: порошок  $\text{V}_2\text{O}_5$  плавляли, при температуре  $900^\circ\text{C}$  выдерживали в течение 1 ч, затем расплав выливали в дистиллированную воду при комнатной температуре и размешивали. Для получения легированных пленок к порошку  $\text{V}_2\text{O}_5$  добавляли порошок  $\text{WO}_3$ . Далее полученный гелеобразный раствор красно-коричневого цвета наносили на ситалловую подложку и высушивали в течение суток до образования ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 1.6-1.8$ ) в чистом виде или с примесью вольфрама.

Для получения диоксида ванадия восстановлением из ксерогеля образцы отжигали в вакууме при температуре  $500 \pm 20^\circ\text{C}$  и давлении остаточных паров  $< 0.13$  Па. Учитывая разную термическую устойчивость  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{WO}_3$  [21], можно полагать, что при используемой температуре отжига вольфрам в  $\text{WO}_3$  сохраняет свою степень окисления, а  $\text{V}_2\text{O}_5$  восстанавливается до диоксида ванадия. В результате получались поликристаллические пленки либо чистого диоксида ванадия, либо легированного, предположительно состава  $\text{V}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_2$  с  $y = 0.01-0.12$ . Влияние условий синтеза на состав и структуру пленок изучено нами ранее [15].

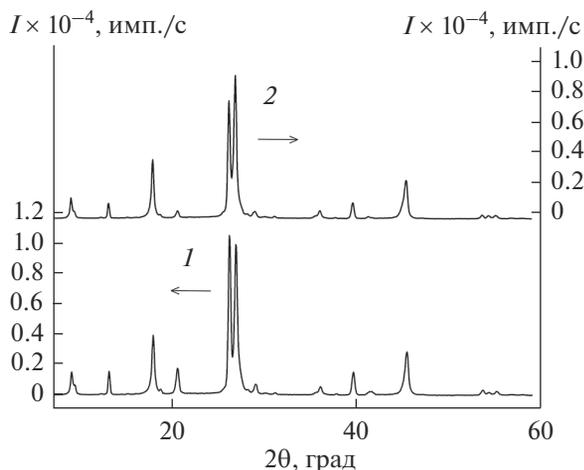


Рис. 2. Рентгенограммы пленок чистого (1) и легированного вольфрамом (12 ат. %) (2) диоксида ванадия.

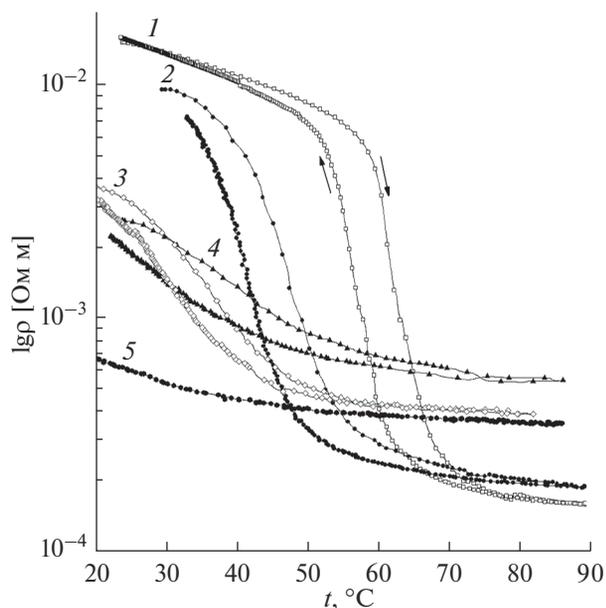


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$  по результатам [11]:  $y = 0$  (1), 0.016 (2), 0.03 (3), 0.06 (4), 0.12 (5).

Рентгенограммы пленок чистого и легированного (12 ат. %) диоксида ванадия приведены на рис. 2. Видно, что в пределах  $0.1^\circ$  сдвига линий нет, т.е. параметры элементарной ячейки не меняются. Изменяется только интенсивность некоторых линий. Неизменность параметров элементарной ячейки обусловлена тем, что при легировании часть ионов  $V^{4+}$  замещается ионами  $W^{6+}$ , а ионные радиусы  $V(IV)$  (0.073 нм) и  $W(VI)$  (0.072 нм) почти совпадают [17].

Температурные зависимости сопротивления пленок оксида ванадия определялись четырехзондовым методом в интервале температур от 50 до 400 К. Для измерений при низких температурах образец помещали в криорефрижератор.

Результаты измерений главных петель гистерезиса пленок  $VO_2$  (рис. 3, [15]) показывают, что при концентрации примеси вольфрама до 6 ат. % наблюдается ФПМП. Чем больше концентрация примеси, тем ниже температура перехода  $t_t$ , меньше скачок сопротивления, выше проводимость в высокоомном состоянии и ниже в низкоомном. Для пленок с концентрацией  $W^{6+}$  выше 6% ФПМП в диапазоне температур 50–380 К не наблюдался (рис. 3, кривая 5).

Измерения частных петель гистерезиса по температурам  $t_1$  и  $t_2$  проводились для чистой и легированной (с примесью  $W^{6+}$  3%) пленок  $VO_2$  с шагом  $1^\circ C$ . Некоторые из них представлены на рис. 4. Используя экспериментальные наборы  $\{\ln(R(t_1, t_2))\}$ , по формуле (4) рассчитывали коэрцитивные функции  $F(t_0, t_k)$ . Плотности распределения коэрцитивной температуры  $f(t_k)$  можно найти путем интегрирования (суммирования)  $F(t_0, t_k)$  по  $t_0$ :

$$f(t_k) \approx \sum_{t_0} F(t_0, t_k) = \sum_{t_0=t_{\min}}^{t_{\max}} F(t_0, t_k), \quad (5)$$

где  $t_{\max}$  и  $t_{\min}$  — максимальная и минимальная температуры главных петель гистерезиса соответственно. Результаты расчета  $f(t_k)$  для чистой и легированной (с примесью  $W^{6+}$  3 ат. %) пленок представлены на рис. 5.

Далее исследовалась поверхность образцов (пленок) с помощью сканирующего электронного микроскопа СММ-2000 методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). По полученным АСМ изображениям (рис. 6) были построены гистограммы (рис. 7) распределения зерен по размеру (зависимость относительного числа зерен от поперечного размера), которые практически идентичны для чистого и легированного образцов  $VO_2$ . Логично предположить, что если распределения зерен по размерам на поверхности (данные АСМ (рис. 6)) и размеры элементарной ячейки (по результатам РФА (рис. 2)) для чистой и легированной пленок одинаковы, то и распределения по размерам зерен в объеме пленок тоже будут одинаковыми.

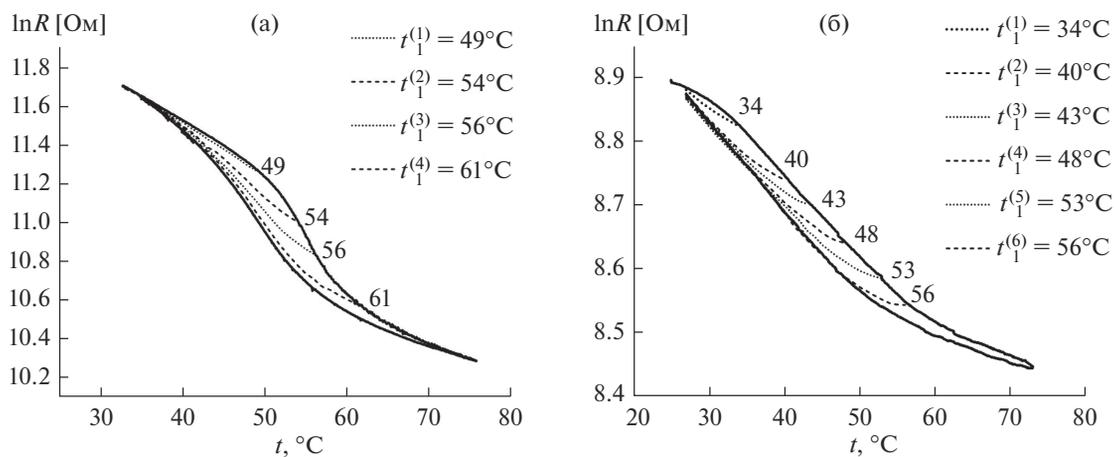


Рис. 4. Частные петли гистерезиса логарифма сопротивления для чистой (а) и легированной примесью  $W^{6+}$  3% (б) пленок диоксида ванадия.

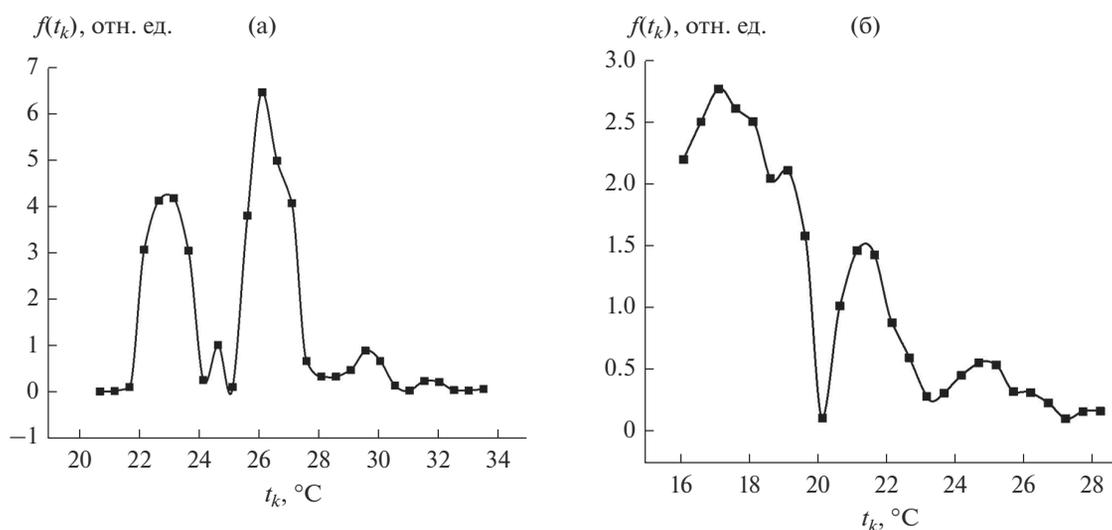


Рис. 5. Вид коэрцитивной функции  $f(t_k)$  для чистой (а) и легированной примесью  $W^{6+}$  3 ат. % (б) пленок диоксида ванадия.

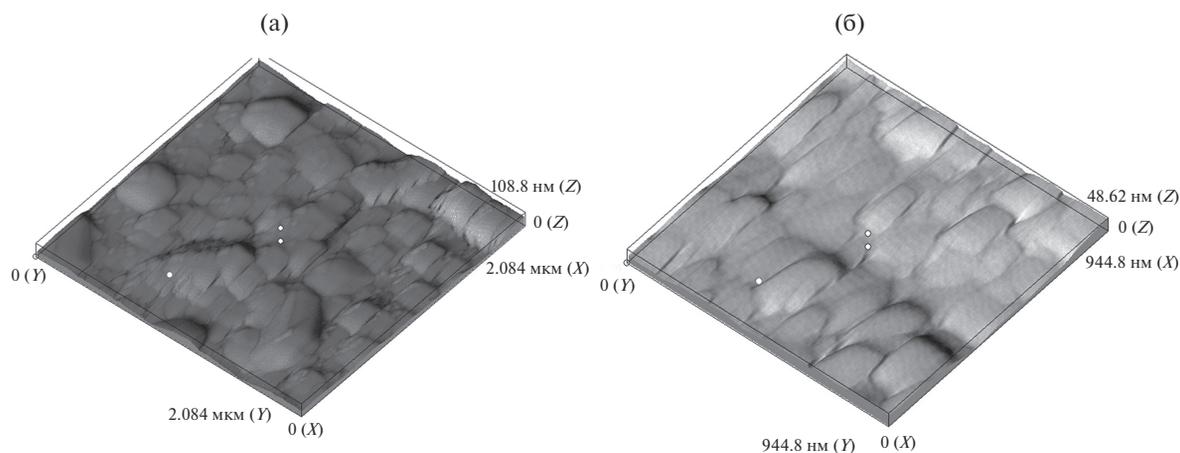


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности чистой (а) и легированной примесью  $W^{6+}$  3 ат. % (б) золь-гель-пленок диоксида ванадия.

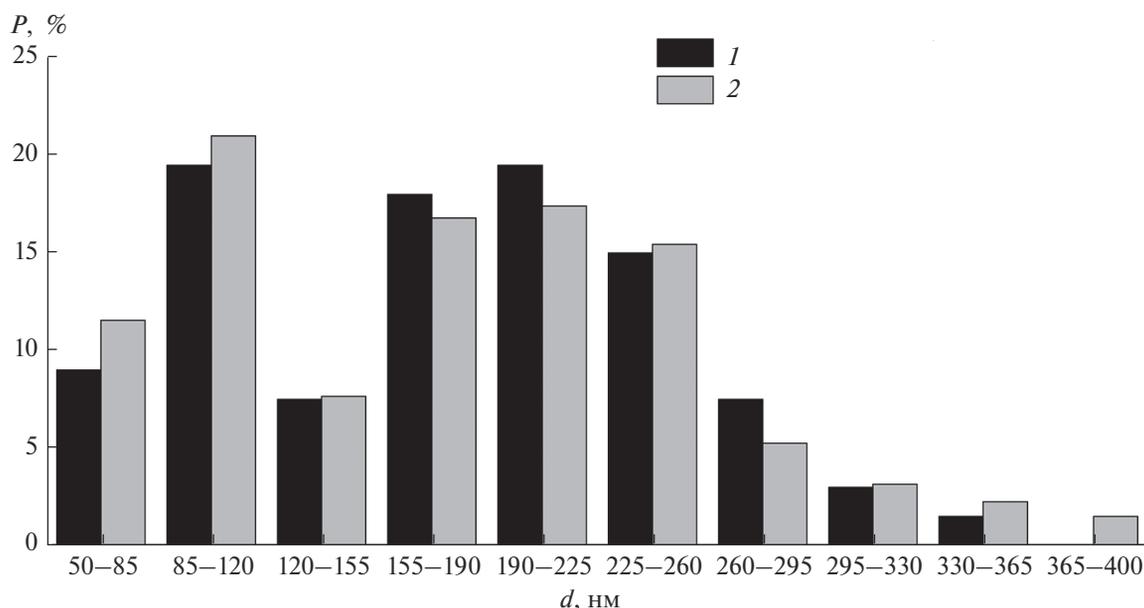


Рис. 7. Гистограммы распределения зерен по размерам на поверхности золь-гель-пленок диоксида ванадия: 1 — чистый образец, 2 — легированный  $W^{6+}$  3% образец.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании измерений температурных зависимостей проводимости, определения распределения зерен пленок  $VO_2$  по размерам и расчета функций коэрцитивных температур гистерезиса можно сделать следующие выводы.

1. Функция распределения коэрцитивной температуры для чистого образца (рис. 5а) имеет два ярко выраженных пика и в принципе соответствует гистограмме распределения зерен по размерам (рис. 7, 1). Для функции распределения коэрцитивной силы легированной пленки (рис. 5б) пики не так четко выражены: второй (высокотемпературный) пик становится значительно ниже первого (низкотемпературного) и оба пика сильно размыты.

Обнаруженная сильная размытость коэрцитивной функции по температуре легированной пленки указывает на усиление роли деформационных искажений мартенситного перехода (в виде как уширения частных петель зерен), что является следствием непосредственного введения примеси вольфрама. С другой стороны, фактически одинаковые гистограммы распределения размеров зерен в чистых и легированных пленках диоксида ванадия (рис. 7) говорят о слабом влиянии примеси  $W(VI)$  на процесс роста зерен  $VO_2$ . Возможно, это связано с одинаковыми условиями их синтеза, кристаллохимическим подобием оксидов  $V(IV)$  и  $W(VI)$  и с близостью ионных радиусов  $V(IV)$  (0.073 нм) и  $W(VI)$  (0.072 нм).

2. Проводимость пленок растет с ростом концентрации примеси из-за замещения части центров  $V^{4+}$  ионами  $W^{6+}$ . В легированных пленках при замещении иона  $V^{4+}$  ионом  $W^{6+}$  должны возникать два иона  $V^{3+}$ , что диктуется необходимостью сохранения электронейтральности, т.е. возникают дефекты донорного типа. Образование дефектов донорного типа приводит к росту проводимости и снижению температуры ФПМП [16, 22].

3. Подавление ФПМП в сильно легированных пленках  $VO_2$  (выше 6% вольфрама), по нашему мнению, связано с сильной неоднородностью материала, в котором из-за высокой концентрации примеси имеется большой разброс как по размерам зерен, так и по концентрации примесей в зернах. В этом случае функция распределения коэрцитивных температур сильно размыта по  $t_0$  и  $t_k$ , и, как следствие, петля гистерезиса ФПМП имеет большую протяженность прямой и обратной ветвей по температуре. Кроме того, с ростом концентрации примеси вольфрама, а следовательно, и дефектов донорного типа существенно падает сопротивление легированной пленки в полупроводниковой фазе ( $\rho_{max}$ ), а сопротивление в металлической фазе ( $\rho_{min}$ ) растет по сравнению с нелегированной пленкой (см. рис. 3 и формулу (4)). Скачок сопротивления снижается и при определенной критической концентрации примеси исчезает, трансформируясь в плавную функцию температуры без гистерезиса, т.е. фазовый переход не наблюдается.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0752-2020-0007).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seyfouri M., Binions R. Sol-Gel Approaches to Thermochromic Vanadium Dioxide Coating for Smart Glazing Application // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2017. V. 159. P. 52–65. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.035>
2. Климов В.А., Тимофеева И.О., Ханин С.Д., Шадрин Е.Б., Ильинский А.В., Сильва-Андрате Ф. Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе металл-полупроводник в пленках диоксида ванадия // *ЖТФ*. 2002. Т. 72. № 9. С. 67–74.
3. Makarevich O.N., Ivanov A.V., Gavrilov A.I. et al. Effect of r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single-Crystal Substrate on Growth of Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Particles under Hydrothermal Conditions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 3. P. 299–304. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030080>
4. Nosikova L.A., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D. et al. Selective Hydrothermal Synthesis of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, VO<sub>2</sub>(D), and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Presence of N,N-Dimethylformamide // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 488–494. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040142>
5. Volkov V.L., Zakharova G.S., Volkova E.G. et al. Titanium-Doped Vanadium Oxide Nanorods // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. № 6. 847–851. <https://doi.org/10.1134/S0036023606060015>
6. Berezina O.Ya., Kolobova E.N., Krivoshepov N.V., Markova N.P., Pergament A.L., Yakovleva D.S., Zlomanov V.P. Vanadium Oxide Nanofibers: Synthesis and Research on Functional Properties // *Micro Nanosyst.* 2020. V. 12. № 2. P. 1–7. <https://doi.org/10.2174/1876402911666190806104117>
7. Pergament A.L., Stefanovich G.B., Velichko A.A. Oxide Electronics and Vanadium Dioxide Perspective: A Review // *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.* 2013. V. 1. № 1. P. 24–43. <https://doi.org/10.15393/j8.art.2013.3002>
8. Zhang Z., Gao Y., Chen Z., Du J., Cao C., Kang L., Luo H. Thermochromic VO<sub>2</sub> Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 13. P. 10738–10744. <https://doi.org/10.1021/la100515k>
9. Velichko A., Belyaev M., Putrolainen V., Pergament A., Perminov V. Switching Dynamics of Single and Coupled VO<sub>2</sub>-Based Oscillators as Elements of Neural Networks // *Int. J. Modern Phys. B*. 2016. V. 30. № 2. Art. 165026. 33 p. <https://doi.org/10.1142/s0217979216502611>
10. Strelcov E., Lilach Y., Kolmakov A. Gas Sensor Based on Metal-insulator Transition in VO<sub>2</sub> Nanowire Thermistor // *Nano Lett.* 2009. V. 9. № 6. P. 2322–2326. <https://doi.org/10.1021/nl900676n>
11. Тутов Е.А., Мананников А.В., Ал-Хафаджи Н.И., Зломанов В.П. Поверхностная и объемная проводимость диоксида ванадия // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. С. 367–371. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.03.44240.1799>
12. Тутов Е.А., Зломанов В.П. Влияние хемосорбции донорных и акцепторных газов на фазовый переход полупроводник-металл в пленках диоксида ванадия // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 11. С. 2233–2236.
13. Armer C.F., Yeoh J.S., Xu Lib, Lowe A. Electrospun Vanadium-based Oxides as Electrode Materials // *J. Power Sources*. 2018. V. 395. P. 414–429. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.076>
14. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
15. Бerezina O.Ya., Velichko A.A., Луговская Л.А., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б. Фазовый переход металл-полупроводник в пленках нестехиометричного диоксида ванадия // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. № 5. С. 577–583. EDN IAQSGV.
16. Шадрин Е.Б., Ильинский А.В. О природе фазового перехода металл-полупроводник в диоксиде ванадия // *ФТТ*. 2000. Т. 42. № 6. С. 1092–1099.
17. Алиев Р.А., Климов В.А. Влияние условий синтеза на фазовый переход металл-полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия // *ФТТ*. 2004. Т. 46. № 3. С. 515–519.
18. Ланская Т.Г., Меркулов И.А., Чудновский Ф.А. Гистерезисные явления при фазовом переходе металл-полупроводник в окислах ванадия // *ФТТ*. 1978. Т. 20. № 2. С. 336–342.
19. Preisach F. Über die magnetische Nachwirkung // *Z. Phys.* 1935. V. 94. № 5–6. P. 277–302.
20. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // *УФН*. 1975. Т. 117. № 3. С. 401–435.
21. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Т. 3. Химия переходных элементов. Кн. 1. М.: Академия, 2007. 352 с.
22. Кастро Р.А., Ильинский А.В., Смирнова Л.М., Пашкевич М.Э., Шадрин Е.Б. Эллипсометрия нанокристаллических пленок VO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> : Mg, VO<sub>2</sub> : Ge // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 12. С. 2210–2216. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51686.184a>

УДК 535:361:456:34:882

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$

© 2022 г. И. В. Бирюкова<sup>1</sup>, И. Н. Ефремов<sup>1</sup>, О. Э. Кравченко<sup>1</sup>, В. А. Сандлер<sup>1</sup>,  
Н. А. Теплякова<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, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: n.tepliakova@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Разработана технологическая схема получения шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$  из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$ . Из шихты выращены кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ , характеризующиеся высокой химической однородностью распределения легирующих примесей. Экспресс-оценка оптической однородности позволила отнести  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$  в кристаллам высокого оптического качества. Исследование кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$  амплитудно-частотным методом и путем измерения величины пьезоэлектрического модуля  $d_{333}$  показали высокую степень их униполярности. Оптическая стойкость и однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$  изучена методами фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии. Показано, что кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$  с низким эффектом фоторефракции можно рассматривать как новый оптический материал для преобразования лазерного излучения.

**Ключевые слова:** кристалл ниобата лития, легирование, центры рассеяния, пьезомодуль, степень униполярности

**DOI:** 10.31857/S0002337X22070065

### ВВЕДЕНИЕ

Физические характеристики одного из наиболее практически важных нелинейно-оптических материалов – кристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) – принято изменять путем варьирования стехиометрии ( $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ) или легирования [1]. Легирование примесями (Mg, Zn, Gd, In, Sc...) является эффективным способом понижения эффекта фоторефракции кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  [1, 2]. Увеличение оптической стойкости происходит скачкообразно при достаточно высоких (пороговых) концентрациях примеси [1, 2]. Так, для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  этот порог составляет:  $[\text{Mg}] \sim 4.0\text{--}5.3$  мол. % ( $\sim 0.7\text{--}0.93$  мас. %) [3–6]. Однако такое легирование приводит, как правило, к композиционной неоднородности кристалла.

Неметаллические ионы (типа  $\text{V}^{3+}$ ) не способны входить в кислородные октаэдры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Однако наши исследования показали, что оксид бора в случае использования его в качестве флюса при выращивании кристаллов будет изменять физико-химические характеристики и структуру расплава, что позволит получить из конгруэнтного расплава кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ ,

близкие по составу к стехиометрическим [7–9]. Методом масс-спектрометрии установлено, что концентрация бора в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  чрезвычайно мала:  $\sim 10^{-5}\text{--}10^{-4}$  мас. % [7].

Существенно улучшить оптические характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  можно одновременным легированием примесью Mg, подавляющей фоторефрактивный эффект, и неметаллическим элементом  $\text{V}^{3+}$ , заметно повышающим оптическую однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . В [10] показана возможность получения оптически и композиционно однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$  из гомогенно легированной шихты, синтезированной из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ .

Целью работы является получение оптически и композиционно однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$  из шихты, синтезированной прямым твердофазным методом из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$ , а также оценка их химической однородности, оптической чистоты, оптической стойкости и степени униполярности кристаллов.

**Таблица 1.** Концентрация магния в шихте и кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$  и коэффициент распределения  $K_p$ 

Кристалл	[Mg] в шихте, мас. %	[Mg] в кристалле, мас. %		$K_p$
		конус	торец	
1	0.67	0.64	0.63	0.96
2	0.67	0.65	0.64	0.97

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гранулированная шихта конгруэнтного состава ( $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0.946$ ), легированная Mg и B, была получена методом синтеза-грануляции из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$ . Подготовка перед синтезом  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  проводилась в соответствии с рекомендациями [11]. MgO предварительно отжигали при  $\sim 850^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. После механоактивации исходных реагентов в течение 24 ч в смесителе “пьяная бочка” смесь  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$  помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали. Температура грануляции и время выдержки составляли  $\sim 1235^\circ\text{C}$  и 5 ч. Скорость нагрева смеси  $\sim 200^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Содержание бора в шихте и кристаллах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) с точностью  $\sim 1 \times 10^{-6}$  мас. %. Концентрацию Mg определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (ICPS-9000, Shimadzu) с точностью  $\sim 1 \times 10^{-3}$  мас. %. Рентгенофазовый анализ (РФА) шихты проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK-излучение, графитовый монохроматор).

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$  выращивали в направлении [001] методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 85 мм на воздухе в ростовой установке “Кристалл 2”. Конструкция теплового узла обеспечивала сочетание осевого температурного градиента над расплавом  $\sim 3^\circ\text{C}/\text{мм}$  и протяженной изотермической области в зоне послеростового отжига кристалла. Скорость перемещения составляла  $\sim 0.6$  мм/ч, скорость вращения – 12 об./мин, что обеспечивало формирование плоского фронта кристаллизации. С целью снятия термоупругих напряжений кристаллы подвергались термической обработке при  $t = 1230^\circ\text{C}$  в течение 15 ч. Скорость нагрева и охлаждения составляла  $\sim 50^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Для определения концентрации примесей с верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей были срезали пластины толщиной  $\sim 0.8$  мм для приготовления порошковых проб.

Монодоменизация оставшейся части кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$  проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{ч}$  в температурном интервале от  $\sim 1235$  до  $735^\circ\text{C}$  под постоянным электрическим полем. Монодоменированность (степень униполярности) кон-

тролировали амплитудно-частотным методом и путем измерения величины пьезомодуля  $d_{333}$  статистическим методом. Оценку оптической чистоты кристаллов проводили путем подсчета центров рассеяния в лазерном луче по методике [12].

Для исследования фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии использовали Nd:YAG-лазер (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics, China) ( $\lambda = 532$  нм,  $I$  до  $\sim 6.29$  Вт/см<sup>2</sup>). Более подробное описание методик исследования ФИРС и лазерной коноскопии, а также блок-схемы экспериментальных установок представлены в [13].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$  была получена гранулированная шихта с насыщенным весом 2.8 г/см<sup>3</sup>. По результатам РФА, шихта соответствовала однофазному  $\text{LiNbO}_3$ . Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2020, Card 04-009-8480). Содержание Mg в шихте составляло  $\sim 0.67$  мас. %, B – 0.009 мас. %, что примерно соответствует содержанию легирующих примесей в гомогенно легированной шихте, использованной в работе [10]. Были выращены два кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$  – 1 и 2 массой 148.1 и 147.2 г соответственно, с длиной цилиндрической части  $\sim 40$  мм и диаметром  $\sim 34$  мм. Масса полной загрузки тигля составляла 1775 г. На выращивание кристаллов расходовалось не более 8% расплава.

Расчет концентрации Mg в расплаве ( $C_p$ ) для выращивания следующего кристалла, а также значения эффективного коэффициента распределения примеси ( $K_{\text{эф}}$ ) проводили согласно методике [13, 14]. Результаты приведены в табл. 1. Анализ табл. 1 показывает, что прямой твердофазный синтез шихты из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3$  позволяет выращивать кристаллы с высокой степенью химической однородности: концентрация Mg от конуса к торцу снижается всего на  $\sim 0.01$  мас. %. Величина  $K_p$  при выращивании кристаллов из расплава с концентрацией [Mg]  $\sim 0.67$  мас. % ( $\sim 3.9$  мол. % Mg) составляет  $\sim 0.96$ – $0.97$ .

При исследовании кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  [6] установлено, что химическая однородность достигается только при выращивании из расплава с  $[\text{Mg}]_p \sim 4.6$ – $5.3$  мол. %, что обусловлено структурой и типом ионных комплексов в расплаве. При  $[\text{Mg}]_p < 4.6$  мол. % вырастить химически однородный кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  не удавалось [6]. В системе расплав-кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$ , вследствие аддитивного воздействия примесей бора и магния, концентрация Mg в расплаве, при которой возможно получение кристаллов с однородным распределением примеси, заметно ниже

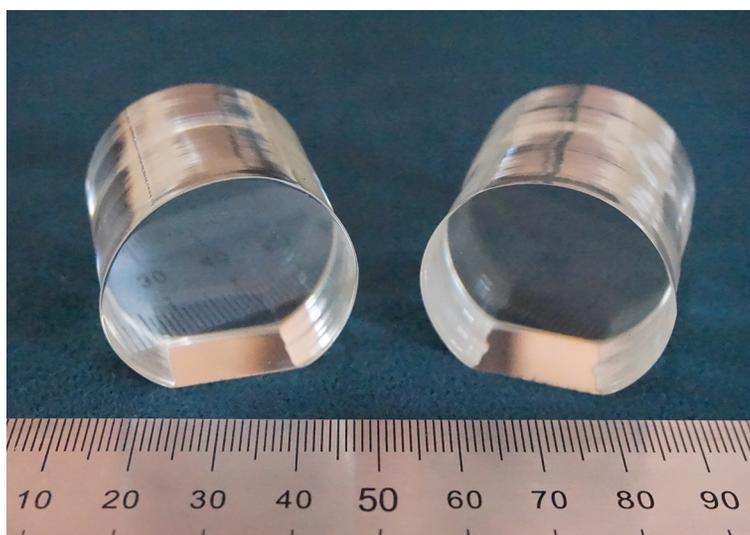


Рис. 1. Внешний вид кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  после проведения процедуры монодоменизации и полировки.

(табл. 1). При этом, по данным МС-ИСП, концентрация бора в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  составила всего  $\sim 1 \times 10^{-5}$  мас. %.

После монодоменизации была проведена тщательная полировка торцевых поверхностей и базы (х-срез). Фотографии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  представлены на рис. 1. Экспресс-оценка оптической чистоты по количеству центров рассеяния в лазерном луче показала, что в кристалле 1 плотность центров рассеяния составила  $\sim 1.27 \text{ см}^{-3}$  (табл. 2). В кристалле 1 на расстоянии  $\sim 1.5 \text{ см}$  от конуса выявлена дефектная область толщиной  $\sim 1 \text{ мм}$  с достаточно высокой концентрацией центров рассеяния. Дефектная область располагается в районе т.н. “перетяжки” – локального изменения диаметра цилиндрической части кристалла, ее появление, по-видимому, обусловлено краткосрочной нестабильностью условий выращивания. При этом в объеме кристалла 2 центры рассеяния не обнаружены (табл. 2).

Исследование амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) показало, что в кристалле 1 пик главного резонанса наблюдался на частоте  $\sim 98.77 \text{ кГц}$ , амплитуда пика основного резонанса в 8 раз превышала фоновое значение (рис. 2а). Кроме того, на АЧХ имеются два второстепенных пика на частотах  $\sim 117.93$  и  $\sim 143.13 \text{ кГц}$ , причем один из них

имеет двоякую форму (рис. 2а). На АЧХ кристалла 2 наблюдаются два резонансных пика (рис. 2б). Основной резонанс располагается на частоте  $\sim 95.25 \text{ кГц}$ , его амплитуда в  $\sim 7.5$  раз выше фонового значения. Побочный пик электроакустического резонанса находится на частоте  $\sim 142.99 \text{ кГц}$ . Оба резонанса кристалла 2 имеют правильную форму резких остrokонечных пиков (рис. 2б). Результаты исследования АЧХ кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  свидетельствуют об их достаточно успешной монодоменизации. Наличие в АЧХ кристалла 1 двух побочных резонансов и двоякая форма второго из них, по-видимому, обусловлены “перетяжкой” в цилиндрической части кристалла и присутствием в этой области кристалла остаточных микромонов. Значения пьезомодуля  $d_{333}$  для определения степени униполярности кристаллов были получены с помощью установки для изучения статического пьезоэффекта [15].

Результаты измерений  $Q_p = f(F)$  представлены на рис. 3. Значения пьезомодуля  $d_{333}$  (кристалл 1 –  $8.1 \times 10^{-12}$ , кристалл 2 –  $8.6 \times 10^{-12}$  Кл/Н) близки к стандартным (по справочным данным  $d_{333} \geq 8 \times 10^{-12}$  Кл/Н [16]). Значение  $d_{333}$  кристалла 1 несколько ниже чем кристалла 2. Это, по-видимому, обусловлено присутствием в незначительной по объему области “перетяжки” остаточных мик-

Таблица 2. Результаты экспресс-оценки оптической чистоты кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$

Кристалл	Суммарное количество центров рассеяния	Среднее количество центров рассеяния в ряду	Плотность центров рассеяния, $\text{см}^{-3}$
1	1	0.04	1.27
2	0	0	0

Примечание. Количество рядов равно 25.

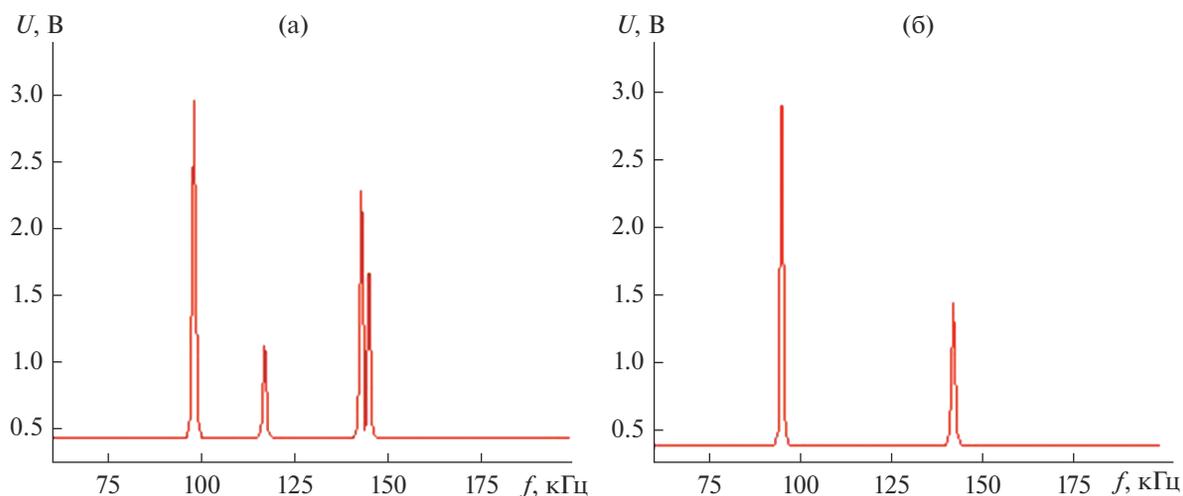


Рис. 2. АЧХ низкочастотной части электромеханического спектра кристаллов 1 (а), 2 (б).

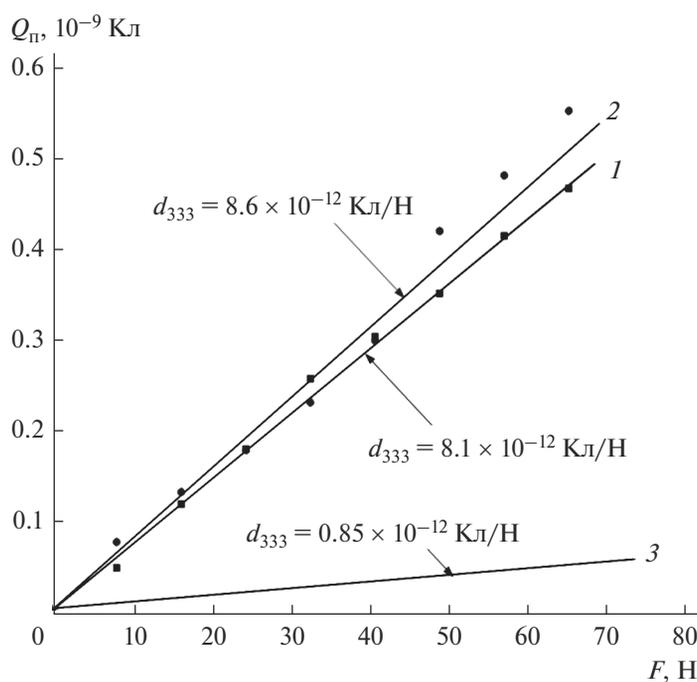


Рис. 3. Зависимости  $Q_p = f(F)$  для кристаллов 1 и 2 после монодоменизации, 3 – исходно полидоменный кристалл 2.

родоменов. Таким образом, процесс выращивания очень чувствителен к стабильности условий роста, что отражается как на виде АЧХ, так и на величине пьезомодуля  $d_{333}$  (рис. 2 и 3). В исходном состоянии у кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$  под действием механического напряжения наблюдается незначительный поляризационный заряд, обусловленный слабой естественной униполярностью полидоменного кристалла (рис. 3, кривая 3).

Исследование ФИРС в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$  показывает их достаточно высокую оптическую

стойкость (рис. 4). На рис. 4 отчетливо видно, что даже при сравнительно высокой интенсивности возбуждающего излучения ( $\sim 6.29$  Вт/см<sup>2</sup>) фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, деструкции лазерного луча не происходит, что свидетельствует о подавлении эффекта фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$  1 и 2.

Макроскопическая оптическая однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$  была исследована методом лазерной коноскопии (рис. 5). Коноскопиче-

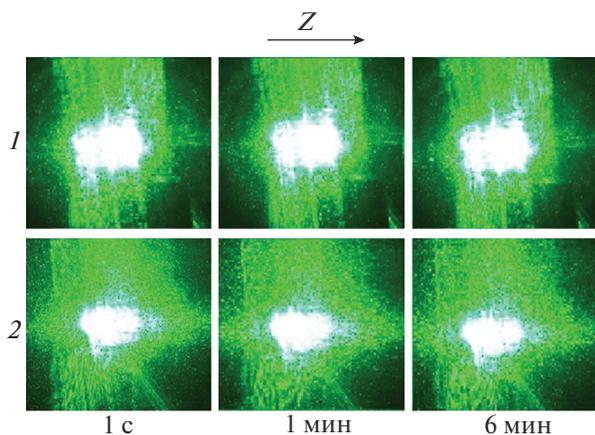


Рис. 4. Картины ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $I = 6.29 \text{ Вт/см}^2$ ).

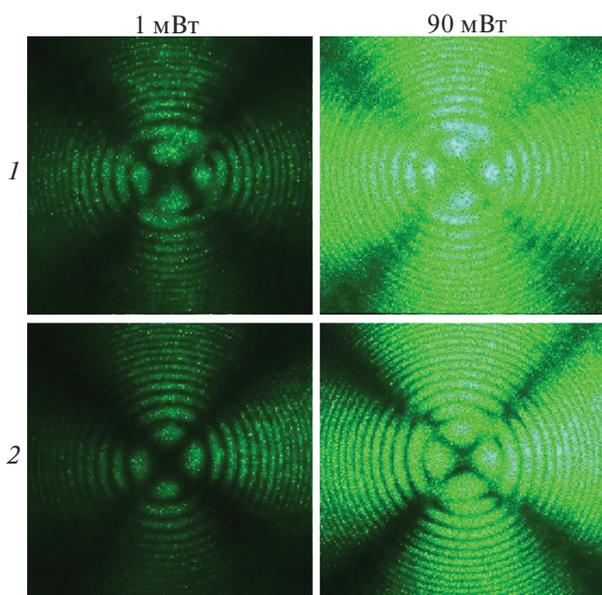


Рис. 5. Коноскопические картины кристаллов 1 и 2 ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $P = 1$  и  $90 \text{ мВт}$ ).

ские картины кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ , несмотря на определенные искажения, обусловленные главным образом большой толщиной образцов ( $\sim 38 \text{ мм}$  у кристалла 1 и  $\sim 40 \text{ мм}$  у кристалла 2) и, следовательно, накоплением оптических искажений на пути хода лазерного луча, показывают их достаточно высокое оптическое качество. Следует отметить, что обычно для исследования коноскопических картин используются пластины толщиной 1–3 мм. На коноскопических картинах “мальтийский” крест слегка вытянут в горизонтальном (кристалл 1) и в вертикальном (кристалл 2) направлениях, соответствующих направлению деформации оптической индикатрисы, без разрыва в центре креста. При этом изохромы не при-

обретают форму эллипсов, а остаются концентрическими окружностями (рис. 5). Аномалии соответствуют проявлению небольшой оптической двуосности, обусловленной накоплением оптических искажений на пути хода лазерного луча. При увеличении мощности лазерного излучения до  $90 \text{ мВт}$  дополнительных искажений коноскопической картины не происходит (рис. 5). Это указывает на отсутствие фоторефрактивного отклика в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ , что подтверждается результатами исследования ФИРС (рис. 4). Коноскопические картины кристалла 1 несколько более дефектны, чем кристалла 2, что указывает на большую оптическую однородность кристалла 2. Это обусловлено наличием в кристалле 1 дефектной области в районе “перетяжки” – локального изменения диаметра цилиндрической части кристалла, вызванной краткосрочной нестабильностью условий выращивания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны технологические режимы получения шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  с заданной концентрацией примесных компонентов методом твердофазного синтеза. Определены условия выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  оптической чистоты с высокой композиционной однородностью распределения легирующих примесей.

На основании исследования АЧХ и измерения значений пьезомодуля  $d_{333}$  показана высокая степень униполярности кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ . Исследование ФИРС в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  подтвердило их высокую оптическую стойкость, а исследования методом лазерной коноскопии – достаточно высокую оптическую однородность.

Таким образом, кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$  можно рассматривать как новый оптический материал для преобразования лазерного излучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1978. 264 с.
2. Volk T.R., Wohlecke M. Optical Damage Resistatance in  $\text{LiNbO}_3$  Crystals // J. Ferroelectrics Rev. 1998. V. 1. P. 195–262.
3. Zhang Q.-R., Feng X.-Q. Defect Structures and the MgO-Doped-Level-Threshold Affect on the Optical Absorbtion of Reduced MgO-Doped Lithium Niobate // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 14. P. 12019–12024.
4. Kim I.W., Park B.C., Jin B.M., Bhalla A.S., Kim J.W. Characteristics of MgO-Doped  $\text{LiNbO}_3$  Crystals // Mater. Lett. 1995. V. 24. P. 157–160.
5. Choubey R.K., Sen P.K., Bhatt R., Kar S. Optical Properties of MgO-Doped  $\text{LiNbO}_3$  Single Crystals // Opt. Mater. 2006. V. 28. P. 467–472.

6. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  // Неорганич. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 293–300.
7. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Титов Р.А., Теплякова Н.А., Макарова О.В. Физико-химические и оптические характеристики монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных бором // Перспективные материалы. 2018. № 6. С. 5–15.
8. Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В. Особенности структуры и свойства монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированного бором // Неорганич. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 53–58
9. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Palatnikov M.N., Titov R.A., Manukovskaya D.V., Virukova I.V. Boron Influence on Defect Structure and Properties of Lithium Niobate Crystals // Crystals. 2021. V. 11. P. 458–490.
10. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, активированных магнием и бором // Неорганич. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1344–1351.
11. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. С.-Пб.: Наука, 2001, 2002 (переиздание). 302 с.
12. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорганич. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208–1214.
13. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kadetova A.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Manukovskaya D.V. Concentration Threshold in Optically Nonlinear  $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$  Crystals // Opt. Laser Technol. 2021. V. 137. P. 106821.
14. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. Выращивание сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  // Неорганич. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
15. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В. Методы контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 3. С. 104–108.
16. 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.

УДК 544.31.031541.11/118546.03

## КАЛОРИЧЕСКИЕ И ВОЛЮМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ<sup>1</sup>

© 2022 г. А. Д. Плехович<sup>1</sup>\*, Е. Е. Ростоккина<sup>1</sup>, М. Е. Комшина<sup>1</sup>,  
К. В. Балужева<sup>1</sup>, К. Ф. Игнатова<sup>1</sup>, А. М. Кутьин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высококичтых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,  
ул. Троицкая, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

\*e-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 24.02.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Измерены теплоемкость и волюметрические характеристики в интервале температур 300–1000 К стекол  $0.20\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO} \cdot (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_3$ , содержащих 5, 10, 15 и 20 мол. % BaO. По полученным данным с учетом установленных характеристик стеклования рассчитаны стандартные термодинамические функции:  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H_f^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S_f^\circ(0)$ ,  $G^\circ(T) - H_f^\circ(0)$ , плотности  $\rho(T)$  и КТР  $\alpha(T)$  в области от  $T \rightarrow 0$  до 900 К в стеклообразном и переохлажденном жидком состояниях. Обладающие широкой областью прозрачности, подтвержденной спектроскопическими измерениями, исследованные методом ДСК образцы показали высокую кристаллизационную устойчивость.

**Ключевые слова:** ДСК, теплоемкость, стекло, плотность, КТР

**DOI:** 10.31857/S0002337X22060094

### ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные в спектральном диапазоне от 0.38 до 3.4 мкм боратные стекла  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--BaO--V}_2\text{O}_3$  способны хорошо растворять редкоземельные элементы, обладают низкой энергией фононов, высокой физической и химической стабильностью и имеют нелинейно-оптические свойства, а потому представляют большой интерес для разработок оптоэлектронных устройств [1–7]. Кроме того, благодаря широким концентрационным областям стеклообразования [8], варьируя состав стекла, можно приблизить показатель преломления, плотность, КТР и другие свойства стеклокерамики на его основе к характеристикам кристаллической фазы.

Кратко характеризуя исследуемую боратную стеклофазу, отметим, что оксид висмута, не являясь стеклообразователем [9], стабилизирует сетку стекла. В работе [10] установлено, что в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$  наблюдается постепенное изменение к. ч. бора в стекле с 4 до 3 в интервале 40–50 мол. %  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ . Висмут в  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  обычно стремится занять

октаэдрические позиции в структуре стекла [11], при этом плотность возрастает с увеличением содержания  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  [1, 12]. Оптически активная добавка  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--BaO--V}_2\text{O}_3$  способствует увеличению области пропускания стекол в ИК-диапазоне спектра, а также показателя преломления [8]. Получить стекло системы  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$  можно при относительно малых скоростях охлаждения (5–10 К/мин) при содержании оксида бора свыше 50 мол. % [13].

Боратные стекла на основе оксида висмута находят применение в виде стеклокерамики, для планарных оптических и электронных устройств [14], тепловых и механических датчиков, отражающих окон [1, 15], в качестве преобразователя частоты лазерного излучения на основе вынужденного комбинационного рассеяния [16] и т.д.

Фазовые равновесия и условия стеклообразования в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--BaO}$  изучены в работах [8, 17]. Поиск висмут-барий-боратных стекол, оптически совместимых по основным характеристикам с эрбий-алюмоиттриевым гранатом, может быть ускорен использованием метода минимизации энергии Гиббса для термодинамического прогнозирования условий образования кристалли-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0002337X22060094 для авторизованных пользователей.

**Таблица 1.** Результаты определения макросостава стекол системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$  методом АЭС-ИСП

Образец	Мольная доля		
	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	BaO
1	0.207	0.747	0.047
2	0.192	0.709	0.099
3	0.189	0.668	0.143
4	0.190	0.614	0.196

Примечание. Неопределенность результатов анализа 0.010 ( $P = 0.95$ ).

ческих фаз в зависимости от состава стеклокристаллической системы [18]. При наличии литературных данных о стандартных термодинамических функциях (СТФ) исходных оксидных компонентов, а также кристаллической фазы YAG [19, 20] актуальность исследования определяется получением недостающей термодинамической информации для стеклообразующей системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$ .

Цель работы – определение теплоемкости стекла, переохлажденного расплава и характеристик стеклования (ДСК-эксперимент), измерение плотности и КТР; обработка калорических и волюметрических данных по модельно-статистической теории [21–23] с получением полного набора STF образцов состава  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{BaO}$  с  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  мол. доли.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение стекол.** Использование наиболее полной к настоящему времени базы данных о стеклах и керамике SciGlass показало, что подбором состава стеклообразующей системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$  можно обеспечить ее совместимость с дисперсно-кристаллической фазой эрбий-алюмоиттриевого граната  $\text{Er:YAG}$  по показателю преломления, плотности, КТР при удобных для синтеза температурах стеклования и плавления стеклофазы.

Стекла  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$  с гомогенным распределением компонентов на молекулярном уровне получали растворением прекурсоров  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  квалификации “ос. ч.” в бидистиллированной воде в заданном мольном соотношении. Подготовленную смесь компонентов после интенсивного перемешивания разливали

в формы из фторопласта и помещали с сушильный шкаф до полного высыхания при температуре 423 К. Высушенный образец диспергировали в планетарной мельнице и нагревали в печи до 1223 К для получения расплава, после охлаждения разливали в нагретую до 623 К форму. Полученные образцы стекол отжигали 3 ч при температуре 603 К, при этом происходило формирование прозрачного аморфного стеклообразного образца, что подтверждается данными порошковой рентгенографии. Макросостав полученных стекол  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{BaO}$  с  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  мол. доли контролировался методом АЭС-ИСП, результаты анализа приведены в табл. 1.

**Рентгенофазовый анализ.** Рентнограммы приготовленных порошков стекол записывали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , геометрия съемки на отражение, шаг сканирования  $0.02^\circ$ ,  $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ ).

**Плотность и КТР.** Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания в воде при температуре  $294 \pm 0.5$  К. Погрешность определения составляла  $\pm 0.01$  г/см<sup>3</sup> при чувствительности цифровых весов  $10^{-4}$  г.

ТКЛР стекол определяли на горизонтальном dilatометре из кварцевого стекла с точностью  $\pm 0.1 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Для расчетов по модели использована известная взаимосвязь объемного и линейного КТР:  $\text{КТР} = 3\text{ТКЛР}$ .

**Спектроскопические исследования.** Спектр пропускания стекол измеряли на спектрофотометре SF-2000 UV/vis (LOMO, Россия) в диапазоне длин волн 0.2–1.1 мкм и на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 (SIMEX, Россия) в диапазоне 7–1.8 мкм. Толщина образцов составляла 2–3 мм.

**Термический анализ.** Стекла  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$  исследовали на приборе DSC 404 F1 Pegasus, откалиброванном по стандартной методике с использованием сертифицированных эталонов, рекомендуемых фирмой NETZSCH. Измерения проводились в наиболее инертных к таким стеклам платиновых тиглях в потоке высокочистого и осушенного  $\text{Ar}$  80 мл/мин при скорости нагревания 5 К/мин на образцах в форме дисков массой около 30 мг. Аппаратура и методика позволили выполнить измерения с погрешностями: 0.2 К для температур превращений, 1% для энтальпий переходов, а также определить удельную теплоемкость стекол в диапазоне температур 300–900 К с погрешностью менее 3%. Измерение удельной теплоемкости в интервале 300–900 К выполнено по стандартной методике с использованием поставляемого фирмой NETZSCH эталонного образца

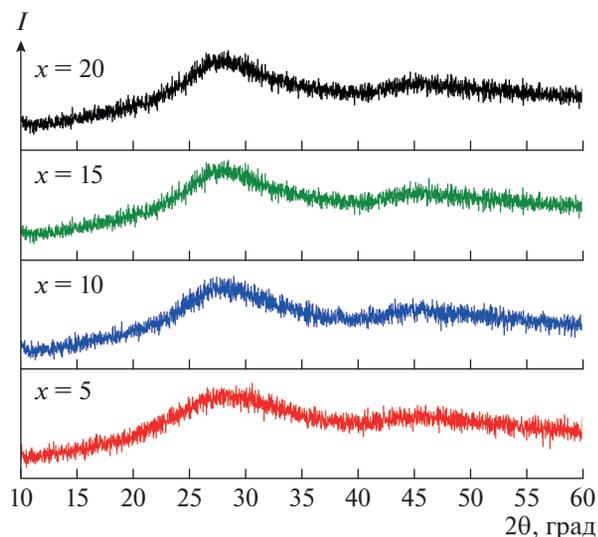


Рис. 1. Рентгенограммы стекол  $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (80 - x)\text{V}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$  с известной теплоемкостью. Полученные значения теплоемкости соответствуют химической формуле  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгенофазовый анализ** (рис. 1) подтвердил аморфную природу всех образцов.

**Оптические спектры пропускания** образцов стекол с различным содержанием  $\text{BaO}$ , представленные на рис. 2, свидетельствуют об их прозрачности в диапазоне  $0.38\text{--}3.4\ \mu\text{м}$ .

Авторы [8] отмечают, что содержание групп  $[\text{OH}]$  в ИК-спектре таких стекол зависит от концентрации бора. Переплавление стекол с выдержкой при  $1223\ \text{K}$  в течение  $5\ \text{ч}$  не приводит к снижению концентрации ионов гидроксила. Существование групп  $[\text{VO}_4]$  в стеклах с высоким содержанием висмута может быть связано с наличием атомов кислорода в составе  $[\text{OH}]$  [5].

**Теплоемкость и характеристики стеклования.** В исследованной серии стекол  $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (80 - x)\text{V}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$  ( $x = 5, 10, 15, 20\ \text{мол. \%}$ ) величина скачка теплоемкости уменьшается с увеличением содержания оксида бария (рис. 3), что может быть связано с соответствующим уменьшением содержания оксида бора.

Обработка данных по теплоемкости и расчет СТФ выполнены в рамках модельно-статистического подхода, основанного на квазичастичных

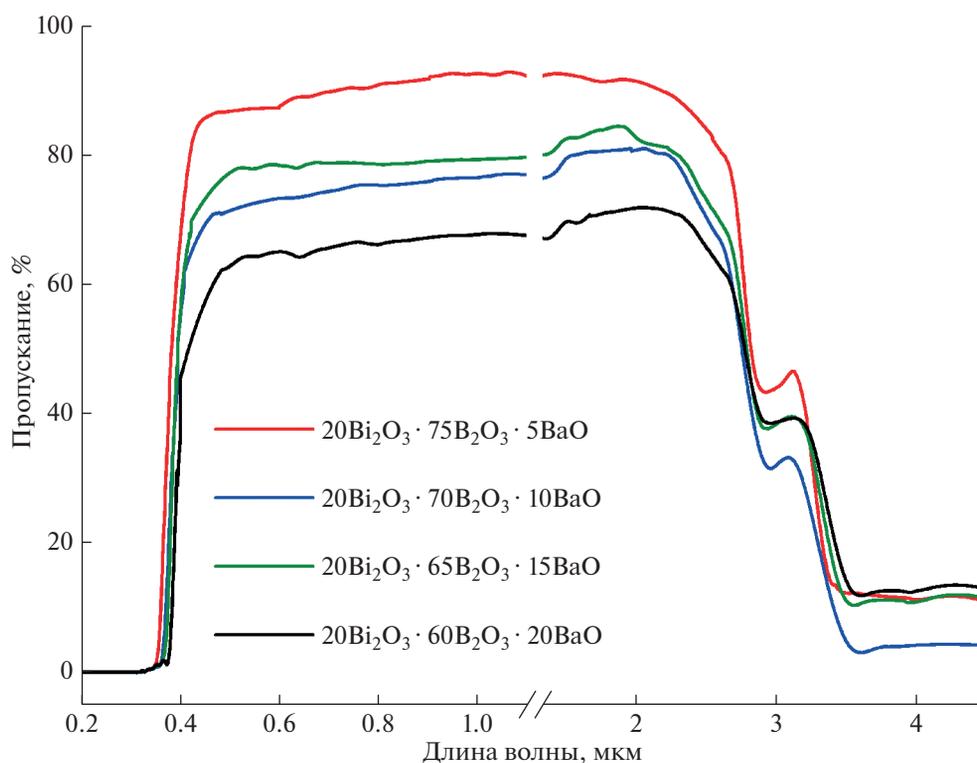


Рис. 2. Спектры пропускания стекол  $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (80 - x)\text{V}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ .

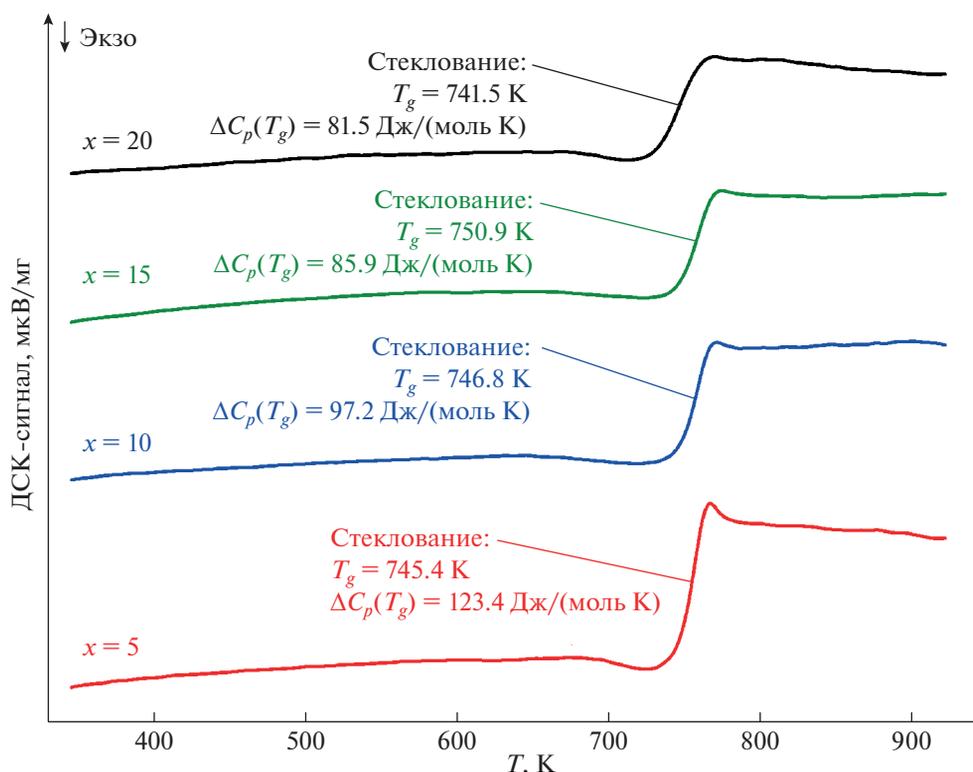


Рис. 3. Кривые ДСК стекол  $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{BaO}$  при скорости нагрева 5 К/мин.

представлениях, отражающих природу тепловых возмущений в стекле и расплаве [21–26].

Результаты расчета (линия) и экстраполяции (пунктир) теплоемкости по найденным методом нелинейной регрессии параметрам статистической модели в сравнении с измеренными значениями теплоемкости для серии стекол  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$  представлены на рис. 4. Значения параметров модели приведены в табл. 2, а их зависимости от содержания оксида бария показаны на рис. 5.

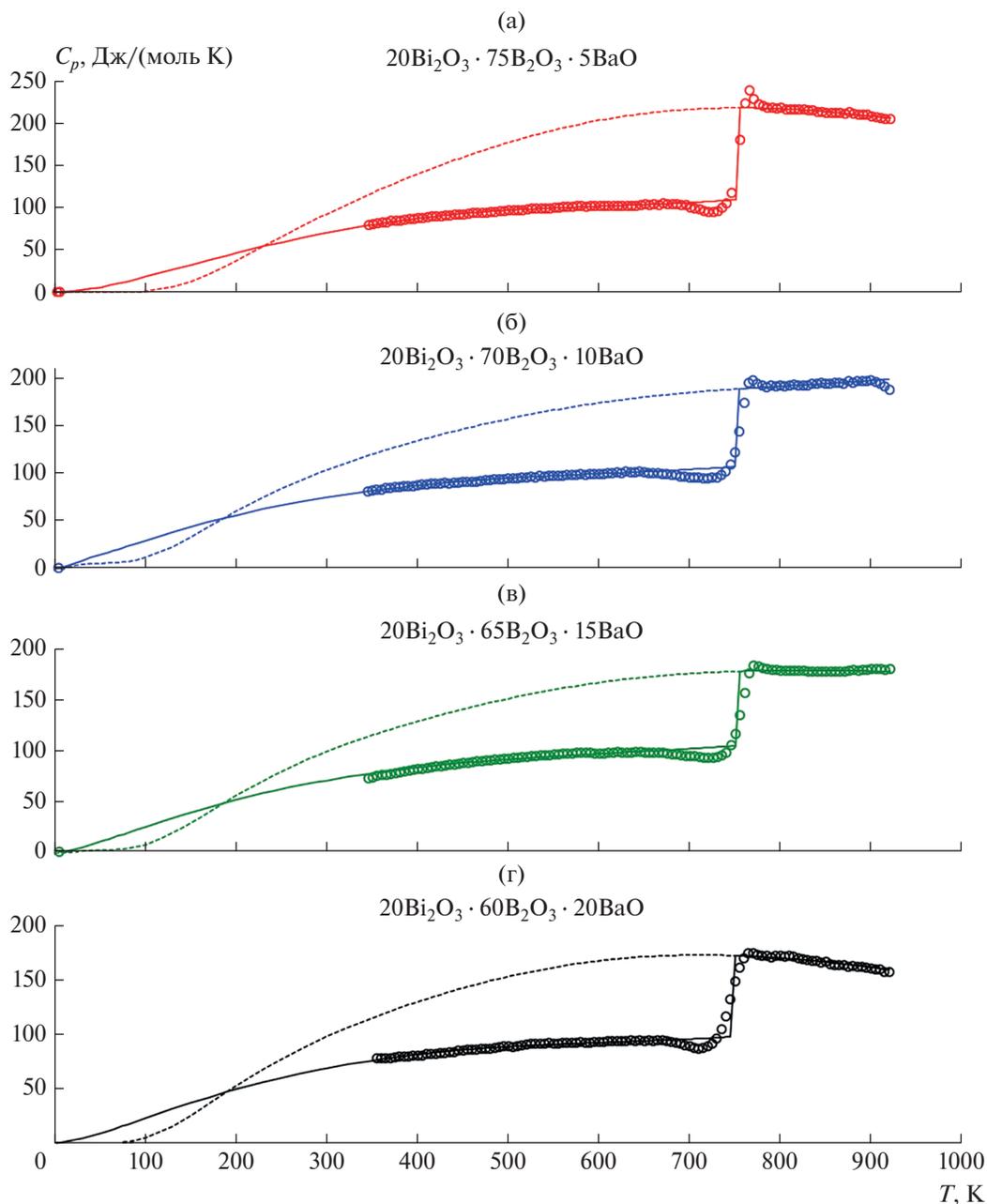
Использование приведенных в Приложении аналитических выражений модельно-статистической теории при найденных параметрах, обеспечивающих хорошее описание измеренных значений  $C_p^\circ$ , позволяет, кроме  $C_p^\circ$ , рассчитать СТФ: энтакльпию  $H^\circ(T) - H_1^\circ(0)$ , энтропию  $S^\circ(T) - S_1^\circ(0)$ , энергию Гиббса  $G^\circ(T) - H_1^\circ(0)$  с возможностью их экстраполяции как в низкотемпературную область до 0 К, так и в область расплава. Отметим, что ненулевые значения при 0 К характеризуют избыточные энтакльпию, энтропию и энергию Гиббса стекла.

**Плотность и КТР.** В табл. 3 представлены измеренные значения плотности стекла и расчетное

Таблица 2. Параметры статистической модели, характеризующие стеклообразное и переохлажденное жидкое состояния стекол  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{BaO}$

x	0.05	0.10	0.15	0.20
$m_0$	14.55	14.1	13.65	13.20
$h^*$ , К	974.62	808.49	766.46	851.54
$s^*$	0.495	0.344	0.285	0.390
$p$	4.36	4.68	5.82	4.64
$d_0$	1.97	1.76	1.88	1.97
$t$	3.10	2.76	2.53	2.87
$m_e$	0.21	0.57	0.57	0.20
$\theta_e$ , К	64.7	58.3	49.5	47.3
$\alpha_e$	0.001	0.044	0.027	0.001

Примечание. Суммарное число степеней свободы, равное утроенному числу атомов в формульной единице вещества:  $m_0 = 3(0.2 \cdot 5 + (0.8 - x) \cdot 5 + x \cdot 2) = m + m_e$ , в свою очередь равно числу акустических и эйнштейновских мод;  $h^*$ ,  $s^*$  – энтакльпийный и энтропийный параметры квазичастиц, соответствующих акустическим модам;  $p$  – параметр парастатистики, определяющий соотношение вакансионных Френкеля и Шотки;  $d_0$  и  $t$  определяют “критическую” зависимость параметра внутренней размерности  $d = d_0 / (1 - (T/T_g)^t)$  для стекла ( $T < T_g$ );  $\theta_e$  и  $\alpha_e$  – характеристическая температура и параметр ангармонизма  $m_e$  эйнштейновских мод.



**Рис. 4.** Измеренные значения теплоемкости (значки) и результат их обработки (пунктирные линии) для образцов  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (0.80 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ .

значение КТР стекол. По результатам измерений наблюдается увеличение плотности и КТР при увеличении содержания оксида бария.

Модельно-статистическая теория стеклообразующих систем кроме калорических функций включает в себя температурные зависимости плотности и КТР, выражения которых представлены в части II Приложения. Единый набор параметров квазичастиц как результат совместной обработки данных калориметрических и воллюметрических

**Таблица 3.** Экспериментально измеренные плотности и КТР стекол  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$

BaO, мол. %	$\rho_{293\text{ K}}, \text{ г/см}^3$ ( $\pm 0.01$ )	КТР $\times 10^6, \text{ K}^{-1}$ ( $\pm 0.30$ )
5	4.31	19.44
10	4.55	20.77
15	4.72	22.11
20	4.95	22.86

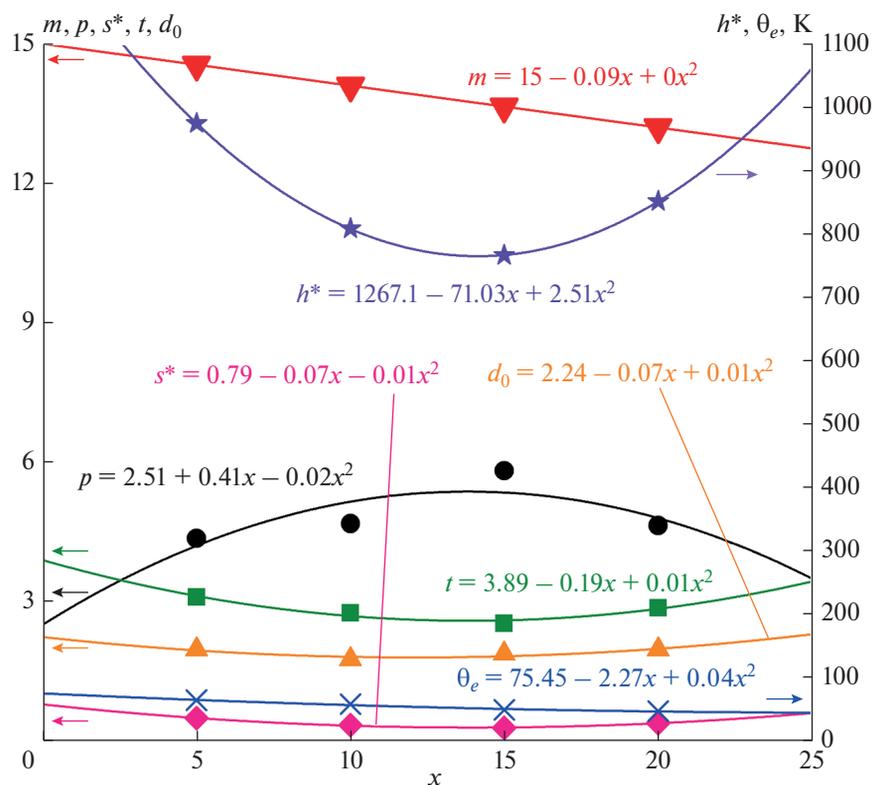


Рис. 5. Корреляционные зависимости параметров модели от содержания оксида бария в образцах  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{BaO}$ .

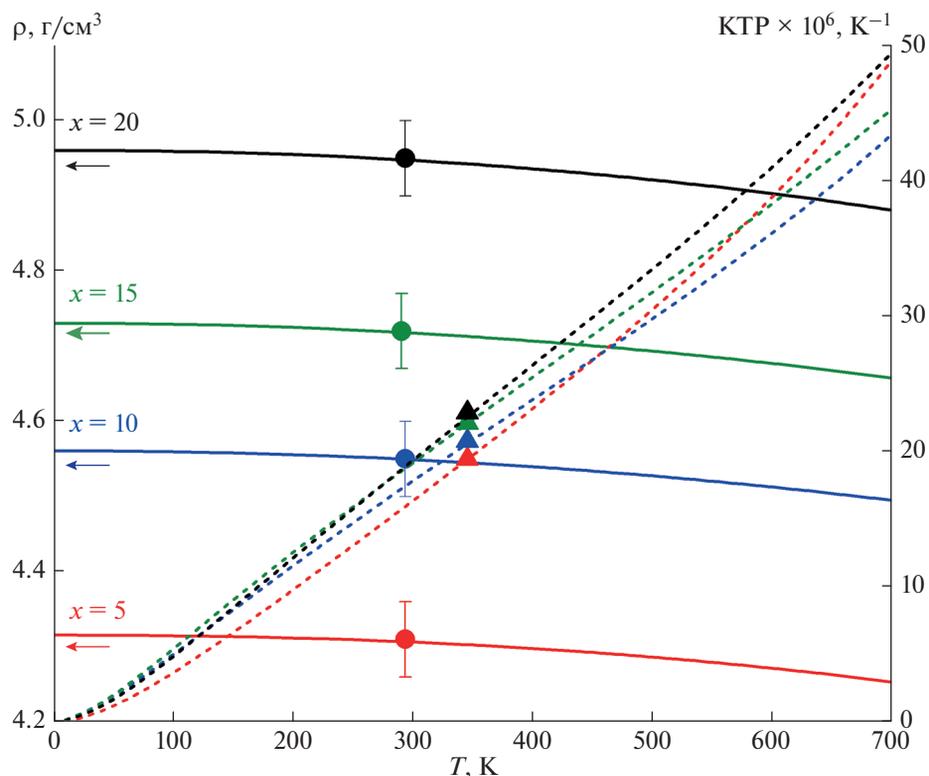


Рис. 6. Температурные зависимости плотности (сплошные линии) и КТР (пунктирные линии) для стекол  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{BaO}$  (значки — измеренные значения плотности и КТР с погрешностями  $\pm 0.01 \text{ г/см}^3$  и  $\pm 0.3 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  соответственно).

Таблица 4. Объемные параметры элементарных возбуждений стекол

Стекло	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\Delta V^* \times 10^2$ , см <sup>3</sup> /моль
0.20Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.05BaO	35.39	4.71
0.20Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.10BaO	34.48	5.16
0.20Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.65B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.15BaO	34.13	5.39
0.20Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.60B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.20BaO	33.39	5.94

Примечание. Параметры  $V_0$ ,  $\Delta V^*$  отнесены к акустическим степеням свободы.

измерений содержит объемные параметры элементарных возбуждений (табл. 4), дополняющие модельные параметры табл. 2, и тем самым по формулам (П11)–(П14) определяет температурные зависимости плотности  $\rho(T)$  и КТР( $T$ ) (рис. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для спектроскопически и рентгенографически охарактеризованных образцов стеклообразующей системы 0.20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (0.80 –  $x$ )B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ·  $x$ BaO ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) методом ДСК изучены теплоемкость стекла, переохлажденного расплава и характеристики стеклования, а также измерены плотность (гидростатическое взвешивание) и КТР (дилатометрия).

Параметры модельно-статистической теории стекла и расплава, найденные при совместной обработке данных калориметрического и волюметрического эксперимента, позволили

- определить СТФ  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H_1^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S_1^\circ(0)$ ,  $G^\circ(T) - H_1^\circ(0)$  в температурной области от  $T \rightarrow 0$  до 900 К;

- рассчитать температурные зависимости плотности и КТР исходя из опорных значений, измененных при комнатной температуре;

- осуществить теоретически обоснованную экстраполяцию калорических и волюметрических функций в низкотемпературную область до 0 К для определения, в частности, важной термодинамической характеристики  $S^\circ(298.15)$ ;

- получить корреляционные зависимости параметров модели от содержания оксида бария.

Полученные данные – необходимая исходная информация для применения методов химической термодинамики, включая ее неравновесную часть, при анализе и прогнозировании процессов получения стеклокристаллических материалов с использованием перспективной стеклообразующей системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10110.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saritha D., Markandeya Y., Salagram M., Vithal M., Singh A.K., Bhikshamaiah G. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Physical, Optical and Structural Studies of ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 5573–5579. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2008.09.017>
2. Barbier J., Cranswick L.M.D. The Non-Centrosymmetric Borate Oxides, MBi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Ca, Sr) // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3958–3964. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.037>
3. Barbier J., Penin N., Denoyer A., Cranswick L.M.D. BaBiBO<sub>4</sub>, a Novel Noncentrosymmetric Borate Oxide // Solid State Sci. 2004. V. 7. P. 1055–1061. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.031>
4. Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Egorysheva A.V., Kargin Y.F. Preparation, Crystal Structure and Thermal Expansion of a New Bismuth Barium Borate, BaBi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>10</sub> // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 596–603. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.001>
5. Rada S., Culea E., Rus V. Spectroscopic and Quantum Chemical Investigation of the 4Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass Structure // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 6094–6098. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2949-7>
6. Becker P. Thermal and Optical Properties of Glasses of the System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. P. 74–82. <https://doi.org/10.1002/crat.200310009>
7. Stehle C., Vira C., Hogan D., Feller S., Affatigato M. Optical and Physical Properties of Bismuth Borate Glasses Related to Structure // Phys. Chem. Glas. 1998. V. 39. P. 83–86.
8. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Стеклообразование в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397–1401.
9. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т. Бораты висмута // Журн. Сибирского федерального ун-та. 2013. Т. 6. № 2. С. 132–150.
10. Жереб В.П., Бабицкий Н.А., Бермешев Т.В., Шубин А.А., Сидорак А.В. Стеклообразование в Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Термическая стабильность и структура стекол // Журн. Сибирского федерального ун-та. 2014. Т. 7. № 3. С. 371–382.

11. *Saritha D., Markandeya Y., Salagram M., Vithal M., Bhikshamaiah G.* Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on Physical, Optical and Structural Studies of  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. V. 354. P. 5573–5579. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.017>
12. *Rani S., Kundu R.S., Ahlawat N., Punia S., Sangwan K.M., Rani K.* Bismuth Modified Physical and Optical Properties of Barium Boro-Tellurite Glasses // *AIP Conf. Proc.* 2019. № 2115. 030255. <https://doi.org/10.1063/1.5113094>
13. *Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Егорышева А.В.* Диаграмма метастабильного состояния системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  // *Журн. неорган. химии.* 2002. Т. 47. № 8. С. 1362–1364.
14. *Sayyed M.I., Issa S.A.M., Tekin H.O., Saddeek Y.B.* Comparative Study of Gamma-Ray Shielding and Elastic Properties of  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  Glass Systems // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 217. P. 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.034>
15. *Saddeek Y.B., Gaafar M.S.* Physical and Structural Properties of Some Bismuth Borate Glasses // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 115. P. 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.004>
16. *Филатов С.К., Александрова Ю.В., Шепелев Ю.Ф., Бубнова Р.С.* Структура оксобората висмута  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$  при 20, 200 и  $450^\circ\text{C}$  // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. № 1. С. 26–33.
17. *Егорышева А.В., Скорицов В.М., Володин В.Д., Мыслицкий О.Е., Каргин Ю.Ф.* Фазовые равновесия в системе  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 12. С. 2078–2082.
18. *Балуева К.В., Плехович А.Д., Кутын А.М., Суханов М.В.* Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стекол  $\text{Ge}-\text{S}-\text{Bi}$  // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1046–1053. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2108002X>
19. *Fujita S., Tanabe S.* Thermal Quenching of  $\text{Ce}^{3+}$ : YAG Glass-Ceramic Phosphor // *Conf. on Lasers and Electro-Optics. Pacific Rim.* 2009. P. TUP6\_20. <https://doi.org/10.1109/cleopr.2009.5292444>
20. *Fujita S., Tanabe S.* Fabrication, Microstructure and Optical Properties of  $\text{Er}^{3+}$ :YAG Glass-Ceramics // *Opt. Mater.* 2010. V. 32. P. 886–890. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.014>
21. *Balueva K.V., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Motorin S.E., Dorofeev V.V.* Thermophysical Characterization of  $\text{TeO}_2-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$  Glasses for Optical Applications // *J. Non-Cryst. Solids.* 2021. V. 553. P. 120465. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120465>
22. *Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V., Dorofeev V.V.* Effects of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  Content on Heat Capacity, Thermodynamic Functions and Vitrification Characteristics of  $\text{Er}^{3+}$ -Doped Tellurite Glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 480. P. 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.020>
23. *Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V., Sukhanov M.V., Skripachev I.V.* Standard Thermodynamic Functions of  $\text{GeSx:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 509. P. 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.030>
24. *Кутын А.М., Плехович А.Д., Балуева К.В., Дорофеев В.В.* Характеристики стеклования и термодинамические функции стекол  $(1-x)(0.75\text{TeO}_2-0.25\text{WO}_3) + x\text{La}_2\text{O}_3$  // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 744–751. <https://doi.org/10.1134/S0020168518070075>
25. *Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V., Motorin S.E., Dorofeev V.V.* Thermal Properties of High Purity Zinc-Tellurite Glasses for Fiber-Optics // *Thermochim. Acta.* 2019. V. 673. P. 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.027>
26. *Кутын А.М., Маркин А.В., Дорофеев В.В., Моисеев А.Н.* Термодинамические свойства стекол  $(\text{TeO}_2)_{0.95-n-z}(\text{ZnO})_z(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}$  // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 10. С. 1257–1263. <https://doi.org/10.1134/s0020168511090135>

УДК 669.15:621.318.1

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ДЕНСИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЕННОНАПЫЛЕННОЙ КЕРАМИКИ $Al_2O_3$

© 2022 г. И. В. Беляев<sup>1</sup>, А. А. Степнов<sup>2</sup>, П. С. Могильников<sup>3</sup>, А. В. Киреев<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия<sup>2</sup>ООО «Центр плазменного напыления», ул. Куйбышева, 26, Владимир, 600026 Россия<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: ariant-tp@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 18.04.2022 г.

Исследовано влияние температуры обработки на дилатометрические и денсиметрические характеристики (геометрические размеры, объем, плотность и массу) плазменнонапыленной керамики из чистого оксида алюминия. Использовали специально изготовленные образцы размерами  $46 \times 23 \times 3$  мм. Часть образцов подвергали термической обработке при температурах 800, 950, 1100 и 1300°C в течение 1 ч на воздухе. До и после термической обработки образцы взвешивали, измеряли их геометрические размеры, рассчитывали объем и плотность. Для исследований использовали прецизионное аналитическое и измерительное оборудование, а также методы термографического анализа. Фазовый состав образцов определяли методом количественного рентгенофазового анализа. Пористость образцов оценивали методом рентгеновской компьютерной томографии. Установлено, что повышение температуры термической обработки сначала приводит к увеличению длины исследуемых образцов относительно первоначальных размеров при одновременном уменьшении их толщины (интервал 800–1100°C). Объем и плотность образцов при этом снижаются. При дальнейшем повышении температуры термической обработки (интервал 1100–1300°C) все геометрические размеры образцов и их объем резко уменьшаются, а плотность резко возрастает, при этом масса образцов снижается. Установлено, что это связано с изменением фазового состава и общей пористости образцов при их нагреве до вышеуказанных температур.

**Ключевые слова:** плазменное напыление, оксид алюминия, термическая обработка, геометрические размеры, объем, плотность, масса

DOI: 10.31857/S0002337X22070041

### ВВЕДЕНИЕ

Плазменнонапыленную керамику из чистого оксида алюминия широко используют в технике [1–3]. Свойства изделий из этой керамики сильно зависят от ее фазового состава. Ранее показано, что сразу после завершения процесса плазменного напыления керамика представляет собой набор фазовых модификаций оксида алюминия. В ней одновременно присутствуют модификации  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  и  $\delta-Al_2O_3$ . Эти фазовые модификации различаются типом и параметрами кристаллических решеток, а также значениями плотности. Модификация  $\alpha-Al_2O_3$  (корунд) имеет ГПУ-решетку и плотность  $4 \text{ г/см}^3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  – ГЦК-решетку и плотность  $3.6 \text{ г/см}^3$ ,  $\delta-Al_2O_3$  – гексагональную решетку и плотность  $2.4 \text{ г/см}^3$  [1, 4–7]. При нагреве плазменнонапыленной керамики

происходит изменение ее фазового состава. Фазовые модификации переходят одна в другую в следующей последовательности:  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ . Фазовые превращения сопровождаются изменением плотности материала, а следовательно, и его объема. Установлено, что при этом изменяется общая пористость керамики, а также размеры и количество отдельных пор [1, 4, 8–12]. Геометрические размеры, объем, плотность самой керамики по мере повышения температуры тоже должны изменяться. Однако в технической литературе данных об этом недостаточно. В работе [10] приведены результаты определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) плазменнонапыленных покрытий из  $Al_2O_3$  в диапазоне температур 20–800°C. Однако сведения об изменениях дилатометрических и

денсиметрических характеристик таких покрытий в более широком температурном диапазоне отсутствуют, не изучена их корреляция с изменениями фазового состава покрытий при нагреве. Имеющиеся в литературе данные, касающиеся этих характеристик, относятся в большинстве случаев к оксидной керамике на базе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изготовленной методами шликерного литья или пресования с последующим спеканием и содержащей связующие вещества и другие оксиды ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.) [2, 7]. Между тем плазменнонапыленная керамика из чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  применяется в различных ответственных прецизионных устройствах и установках, поэтому данные о dilatометрических и денсиметрических характеристиках этой керамики имеют принципиальное значение.

Настоящая работа является продолжением исследований влияния термических обработок на фазовый состав, микроструктуру и свойства плазменнонапыленной керамики из чистого оксида алюминия с целью установить влияние температуры термической обработки на геометрические размеры, объем, плотность и массу керамики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах размером  $46 \times 23 \times 3$  мм, изготовленных из чистого оксида алюминия методом плазменного напыления. Для изготовления образцов использовали электрокорунд белый марки 25А по ГОСТ Р 52381-2005 в виде порошка со средним размером 32 мкм.

Плазменное напыление проводили при помощи автоматизированной установки УПН-350 (Россия), оснащенной плазмотроном водяного охлаждения с поперечно-обдуваемой дугой и вращающимся анодом. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух [9, 13]. Режимы напыления во всех случаях были одинаковыми: величина тока дуги плазмотрона составляла 125–130А, напряжение 200–210В, давление плазмообразующего газа (воздуха) 0.5 МПа, дистанция напыления 200 мм, скорость перемещения плазмотрона относительно напыляемой поверхности 20 мм/с.

Точность геометрических размеров образцов обеспечивали обработкой их поверхностей на шлифовальном станке. После станочной обработки образцы взвешивали на электронных весах, измеряли их геометрические размеры, помещали в сушильную камеру, нагревали до  $150^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Затем образцы вновь взвешивали и измеряли их размеры. После этого образцы нумеровали и подвергали термической обработке на воздухе. Термическую обработку образцов проводили в открытой камерной печи сопротивления марки ЛН 30/13 (Nabertherm, Германия) путем выдержки в

течение 1 ч при температурах  $800^\circ\text{C}$  (режим 1),  $950^\circ\text{C}$  (режим 2),  $1100^\circ\text{C}$  (режим 3) и  $1300^\circ\text{C}$  (режим 4). Длительность термической обработки назначали из соображений полного завершения твердофазных реакций, протекающих при данной температуре.

После проведения термической обработки каждый образец взвешивали, измеряли геометрические размеры, рассчитывали объем, плотность, измеряли пористость.

Измерение массы образцов проводили с использованием электронных весов Sartorius Analytic A200S (Германия) с погрешностью  $\pm 0.0001$  мг.

Термогравиметрические измерения проводили при помощи установки NETZSCH STA 449F3 (Германия) на воздухе при скоростях нагрева и охлаждения 2 и  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Геометрические размеры определяли при помощи измерительного комплекса Digimag CX 2 (Mahr GmbH, Германия). Погрешность измерения составляла  $\pm 0.5$  мкм.

Объем образца ( $V$ ) определяли как произведение измеренных значений его длины ( $a$ ), ширины ( $b$ ) и толщины ( $c$ ):

$$V = abc. \quad (1)$$

Для определения ТКЛР использовали формулу

$$\alpha_l = \Delta l / (l \Delta t), \quad (2)$$

где  $\Delta l$  – разница линейных размеров образца до и после термической обработки,  $l$  – линейный размер образца до термической обработки,  $\Delta t$  – разница между комнатной температурой и температурой проведения термической обработки [14]. Расчет ТКЛР проводили для различных температурных диапазонов, определяемых как разность между комнатной температурой и температурой проведения термической обработки по тому или иному режиму. При расчете ТКЛР учитывали изменения длины, ширины и толщины исследуемого образца.

Плотность образцов определяли по формуле

$$\rho = m/V, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность образца,  $m$  – масса образца,  $V$  – объем образца [14].

Плотность материала исследуемых плазменнонапыленных образцов рассчитывали по правилу аддитивности

$$1/\rho = X_1/\rho_1 + X_2/\rho_2 + X_3/\rho_3 + \dots, \quad (4)$$

где  $X$  – массовые доли фазовых модификаций оксида алюминия в исследуемом образце;  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  – их плотности,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Полученное таким образом расчетное значение плотности материала фактически является усредненной плотностью, представляющей собой интегральную величину, равную сумме адди-

**Таблица 1.** Данные об изменении геометрических размеров, ТКЛР, объема, массы и плотности плазменнонапыленных образцов из оксида алюминия после термических обработок по режимам 1–4

Режим термической обработки	$\Delta\Pi_x, \%/ \alpha_i, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$			$\Delta V_x, \%$	$\Delta m_x, \%$	$\Delta \rho_x, \%$
	$\Delta a_x, \%/ \alpha_{ax}$	$\Delta b_x, \%/ \alpha_{bx}$	$\Delta c_x, \%/ \alpha_{cx}$			
1 (1 ч при 800°C)	+0.004/+5.4 × 10 <sup>-8</sup>	-0.004/-5.4 × 10 <sup>-8</sup>	-0.095/-1.2 × 10 <sup>-6</sup>	-0.10	-0.40	-0.31
2 (1 ч при 950°C)	+0.011/+11.5 × 10 <sup>-8</sup>	-0.009/-9.1 × 10 <sup>-8</sup>	-0.127/-1.4 × 10 <sup>-6</sup>	-0.13	-0.4	-0.27
3 (1 ч при 1100°C)	+0.028/+25.7 × 10 <sup>-8</sup>	+0.021/+19.7 × 10 <sup>-8</sup>	-0.127/-1.2 × 10 <sup>-6</sup>	-0.08	-0.46	-0.41
4 (1 ч при 1300°C)	-1.025/-8 × 10 <sup>-6</sup>	-1.045/-8.2 × 10 <sup>-6</sup>	-1.932/-15.1 × 10 <sup>-6</sup>	-6.63	-0.48	+6.60

Примечание: “-” – убывание, “+” – возрастание.

тивных вкладов плотностей всех присутствующих в образце модификаций оксида алюминия, пропорциональных их массовой доле.

Изменение линейных размеров, объема, плотности и массы исследуемых образцов после проведения той или иной термической обработки определяли по формуле

$$\Delta\Pi_x = (\Pi - \Pi_x) / \Pi \times 100\%, \quad (5)$$

где  $\Pi$  – измеряемая величина ( $a$  – длина образца, мм;  $b$  – ширина образца, мм;  $c$  – толщина образца, мм;  $V$  – объем образца, мм<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность образца, г/мм<sup>3</sup>;  $m$  – масса образца, г) до термической обработки,  $\Pi_x$  – измеряемая величина после проведения термической обработки по режиму  $x$ ;  $x$  – номер режима термической обработки;  $\Delta\Pi_x$  – изменение измеряемой величины, %.

Общую пористость образцов определяли методом рентгеновской компьютерной томографии на установке Nanotex (Германия) с последующей обработкой полученных данных по программе Volume Graphics VG Studio MAX 3.2. Погрешность определения общего объема пор данным методом составляет 1.5–3%. Описание принципа определения объема пор плазменнонапыленных образцов из оксида алюминия методом рентгеновской компьютерной томографии приведено в работе [9].

Фазовый состав образцов до и после термической обработки находили методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с использованием специальной программы обработки данных TOPAS. Погрешность определения количества фаз составляла ±1%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования изменения геометрических размеров, объема, плотности и массы плазменнонапыленных образцов из оксида алюминия после их термической обработки по режимам 1–4 приведены в табл. 1. Там же даны значе-

ния ТКЛР, рассчитанные для каждого диапазона температур.

Из табл. 1 видно, что при увеличении температуры термической обработки геометрические размеры исследуемых образцов изменяются, причем величины и направления изменений по длине, ширине и толщине образцов отличаются друг от друга. Так, при увеличении температуры термической обработки от 800 до 1100°C (режимы 1–3) длина образцов последовательно увеличивается, а ширина сначала, после обработок при температурах 800 и 950°C, уменьшается, а затем, после обработки при 1100°C, увеличивается. При этом толщина образца после обработок при температурах 800, 950 и 1100°C последовательно уменьшается. После обработки при температуре 1300°C (режим 4) все размеры образцов (длина, ширина и толщина) одновременно и резко уменьшаются.

Значения и знаки ТКЛР изменяются аналогичным образом. В интервале температур 1100–1300°C происходит резкое увеличение ТКЛР по всем направлениям измерения. При этом значения ТКЛР, измеренные вдоль длины и ширины образца, изменяют свой знак с “+” на “-”, а значение ТКЛР, измеренное вдоль толщины образца, остается со знаком “-”. По толщине образца значение ТКЛР почти в 2 раза выше, чем по его длине и ширине.

Из табл. 1 видно, что объемы образцов после обработок при температурах 800, 950 и 1100°C (режимы 1–3) незначительно уменьшаются относительно первоначальных значений (на 0.08–0.13 об. %). Однако после обработки при температуре 1300°C (режим 4) происходит резкое уменьшение объема образца (более чем в 50 раз, на 6.6 об. %).

Из табл. 1 видно также, что при увеличении температуры плотность образцов сначала уменьшается (режимы 1–3), а затем, после обработки по режиму 4, резко возрастает.

Таким образом, зависимости всех дилатометрических и денсиметрических характеристик плазменнонапыленных образцов от температу-

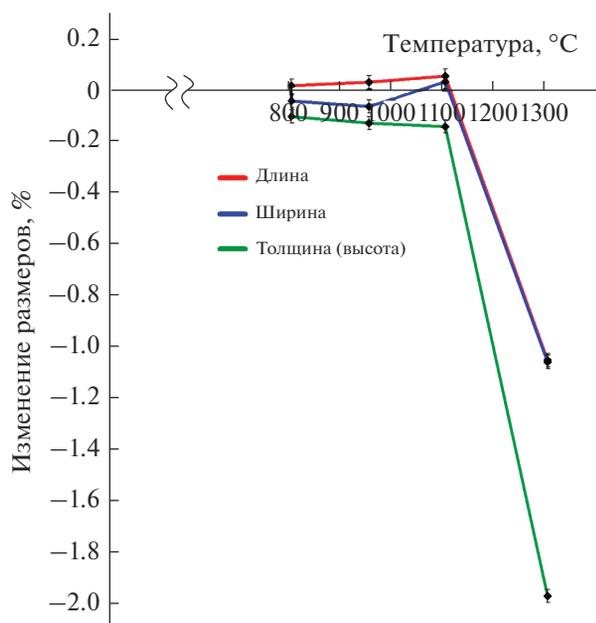


Рис. 1. Зависимости размеров исследуемых образцов от температуры обработки.

ры обработки имеют экстремум при одной и той же температуре 1100°C. Дальнейшее увеличение температуры до 1300°C приводит к резкому увеличению абсолютного значения этих характеристик. При этом направления изменения длины образца и его плотности меняют свой знак на противоположный. Для наглядности на рис. 1–3 приведены зависимости геометрических размеров, объема и плотности исследуемых образцов от температуры обработки.

Для объяснения причин такого характера изменения геометрических размеров, объема и плотности плазменнонапыленных образцов из оксида алюминия после термических обработок по режимам 1–4 рассмотрим соответствующие изменения фазового состава и плотности образцов, а также их пористости после проведения термических обработок (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что зависимости фазового состава, плотности и пористости образцов от температуры обработки тоже имеют экстремальный характер и положение экстремума также находится при температуре 1100°C. Сразу после завершения процесса плазменного напыления образец содержит 9.8%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 58.9%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 31.3%  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом плотность образца составляет 3.14 г/см<sup>3</sup>, общая пористость 18.9 об. %. После проведения обработок при температурах 800–1100°C (соответствует температурам промежуточной стадии спекания керамики из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) содержание фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается с 58.9 до 0%, а содержание фазы  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наоборот, увеличивается от 31.3 до 83%. Содержание фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  также увеличивается с 9.8 до

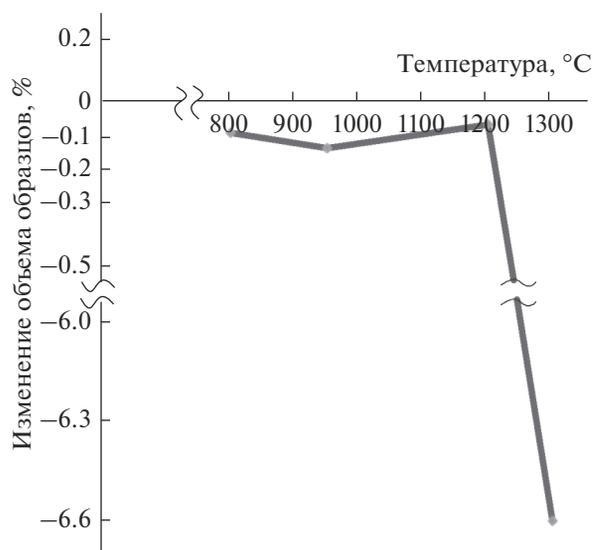


Рис. 2. Зависимость объема исследуемых образцов от температуры обработки.

17%. При этом плотность керамики уменьшается с 3.14 до 2.57 г/см<sup>3</sup>, а пористость уменьшается с 18.9 до 9.1%. При повышении температуры обработки до 1300°C (температуры завершающей стадии спекания керамики из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  полностью переходит в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С этого момента весь материал становится однофазным и представляет собой корунд. Плотность при этом возрастает с 2.57 до 4.0 г/см<sup>3</sup>, а пористость увеличивается с 9.1 до 15.0 об. %.

Направление изменения плотности материала при повышении температуры указывает направление изменения объема материала образца, поскольку плотность и объем связаны формулой (3). Из этой формулы и табл. 2 следует, что если значение массы ( $m$ ) не изменяется, то увеличение температуры от комнатной до 1100°C должно приводить к увеличению объема материала образца, а при дальнейшем повышении температуры до 1300°C — к сильному его уменьшению. В случае, когда исследуемый образец представляет собой идеально плотное беспористое тело, направление изменения объема материала всегда будет точно соответствовать направлению изменения объема образца. Если же исследуемый образец не является идеально плотным, а содержит поры, то направление изменения объема образца при нагреве может отличаться от направления изменения объема его материала.

Реальные изделия из чистого оксида алюминия, изготовленные методом плазменного напыления, являются пористыми [1–4, 9–11, 15, 16]. Из табл. 2 видно, что при повышении температуры обработки от комнатной до 1100°C общая пористость образцов уменьшается с 18.9 до 9.1 об. %.

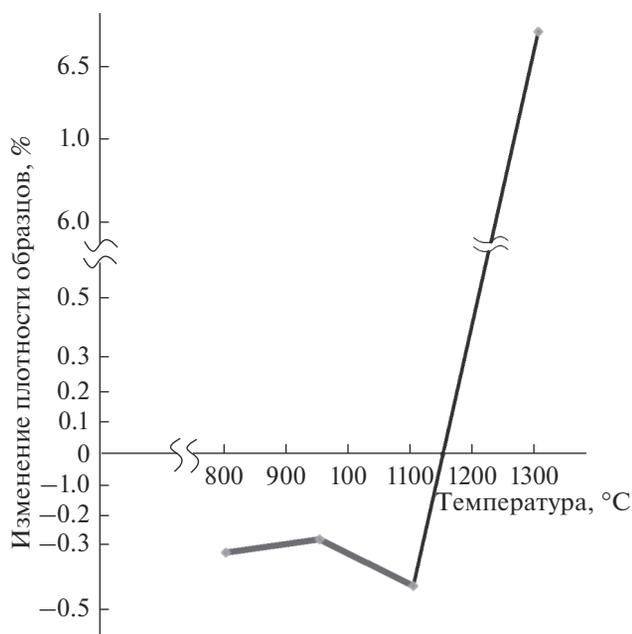


Рис. 3. Зависимость плотности исследуемых образцов от температуры обработки.

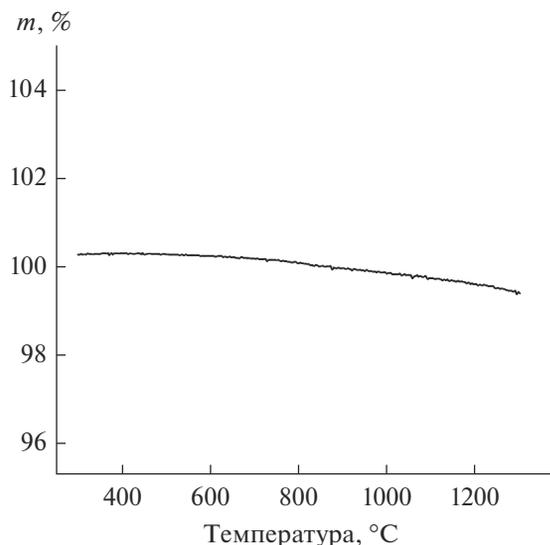
Однако при дальнейшем увеличении температуры 1300°C пористость образцов вновь возрастает до 15.0 об. %. Изменение пористости образцов неизбежно будет приводить к изменению их объема. Таким образом, суммарная величина изменения объема образца при повышении температуры его обработки будет складываться из двух составляющих: из величины изменения объема материала образца и из величины изменения объема, занимаемого порами в этом образце. Соотношение величин и знаки этих двух составляющих будут определять конечную величину и направление изменения объема образца при той или иной термической обработке. Так, например, увеличение объема материала образца при одновременном уменьшении его пористости будут в результате приводить к уменьшению объема образца, если величина возрастания объема материала образца будет меньше величины убывания пористости.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что уменьшение объема образцов после обработок при температурах 800, 950 и 1100°C (по режимам 1–3) происходит несмотря на увеличение объема материала этих образцов. Это свидетельствует о том, что при вышеуказанных температурах величина снижения объема образца вследствие уменьшения пористости превышает величину увеличения объема образца вследствие увеличения объема его материала, вызванного полиморфным превращением  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При повышении температуры обработки с 1100 до 1300°C происходит резкое возрастание плотности, а следовательно, и соответствующее уменьшение объема материала образца вследствие протекания полиморфного превращения  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Пористость образца при этом возрастает с 9.1 до 15 об. %, вследствие чего объем образца тоже несколько возрастает. Однако очень сильное уменьшение объема материала образца в данном случае оказывает большее влияние на конечный объем образца, чем увеличение его объема, вызванное увеличением пористости. Таким образом, главной причиной уменьшения объема исследуемых образцов после их обработки при температурах 800–1100°C (режимы 1–3) является уменьшение их пористости, а после обработки при температуре 1300°C (режим 4) – резкое повышение плотности и соответствующее снижение объема материала образца, вызванное полиморфным превращением  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Причиной удлинения образца после термических обработок по режимам 1–3 (температуры 800–1100°C) также, по-видимому, является увеличение объема материала образца, вызванное уменьшением его плотности в связи с протеканием полиморфного превращения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Казалось бы, что по этой же причине толщина образца тоже должна возрасти, но она, наоборот, убывает. Уменьшение толщины образца на данном температурном участке, вероятно, связано с уменьшением его пористости, вследствие чего объем образца, несмотря на увеличение объема его материала, уменьшается. Сильное уменьшение длины, ширины и толщины образца после обработки при температуре 1300°C связано с резким возрастанием плотности и столь же резким уменьшением объема материала образца след-

Таблица 2. Фазовый состав, плотность и пористость исследуемых образцов [4, 9]

Режим термической обработки	Без обработки	1	2	3	4	
Фазовый состав, мас. %	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.8	11.8	12.1	17	100
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	58.9	50.2	33.9	0	0
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	31.3	38	54	83	0
Расчетное значение плотности, г/см <sup>3</sup>	3.14	3.06	2.86	2.57	4.0	
Пористость, об. %	18.9	12.5	14.7	9.1	15.0	



**Рис. 4.** Результаты термогравиметрического анализа при нагреве плазменнонапыленного образца из оксида алюминия без термической обработки.

ствие протекания полиморфного превращения  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Пористость образца при этом увеличивается [1, 9], однако объем образца все равно сильно уменьшается, что и влечет за собой уменьшение его геометрических размеров.

Из сказанного следует, что при температурах 800, 950 и 1100°C определяющую роль в изменении (уменьшении) объема образца играет пористость образца, а при температуре 1300°C – резкое уменьшение объема материала образца, вызванное протеканием полиморфного превращения  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Влияние температуры обработки на размеры и количество пор в плазменнонапыленной керамике из чистого оксида алюминия было подробно изучено в работе [9]. Было установлено, что зависимость количества как мелких, так и крупных пор от температуры обработки имеет экстремальный характер. При увеличении температуры обработки от комнатной до 800°C наблюдается общее уменьшение количества пор всех размеров (объемов). При дальнейшем увеличении температуры в интервале 800–950°C количество как малых, так и больших пор незначительно увеличивается. Дальнейшее же увеличение температуры обработки до 1100°C приводит к резкому уменьшению количества мелких пор (объемом  $(2\text{--}8) \times 10^{-6} \text{ мм}^3$ ) и столь же резкому (в 50–100 раз) увеличению количества сравнительно крупных пор, объемы которых превышают  $1 \times 10^{-5} \text{ мм}^3$ . Однако после обработки при температуре 1300°C мелкие поры объемом  $2 \times 10^{-6} \text{ мм}^3$  вновь появляются в большом количестве, а количество отно-

сительно крупных пор объемом  $(2\text{--}4) \times 10^{-5} \text{ мм}^3$ , наоборот, резко снижается.

В порах материала плазменнонапыленных изделий, при изготовлении которых в качестве плазмообразующего газа используют сетевой воздух, всегда содержится влага [1, 6, 16, 17]. Наличие влаги в материале плазменнонапыленной керамики обуславливается также водяным охлаждением оправки. При нагреве эта влага испаряется, а масса изделия уменьшается. В связи с этим плотность и объем материала изделия при нагреве также будут изменяться, как это следует из формулы (3).

Из табл. 1 видно, что после термических обработок по вышеуказанным режимам масса исследуемых образцов действительно уменьшается. Последнее подтверждается также результатами термогравиметрического анализа (рис. 4).

Как видно из рис. 4, после выхода установки на рабочий режим (температура  $\sim 400^\circ\text{C}$ ) масса исследуемого образца уменьшается по мере увеличения температуры его нагрева. Это явление можно связать только с удалением из образца кристаллизационной влаги, т.к. других испаряющихся веществ материал образца не содержит. Из сказанного следует, что повышение температуры обработки плазменнонапыленных образцов из чистого оксида алюминия будет приводить к некоторому уменьшению их массы вследствие удаления из них кристаллизационной влаги. Однако это изменение массы весьма мало и практически не отражается на объеме и плотности исследуемых образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температура обработки оказывает влияние на дилатометрические и денсиметрические характеристики образцов плазменнонапыленной керамики из чистого оксида алюминия, в частности на их геометрические размеры, объем и плотность, а также на их массу.

Повышение температуры обработки от 800 до 1100°C приводит к увеличению длины образцов относительно их первоначальных размеров при одновременном уменьшении их толщины. Объем, плотность и пористость образцов при этом снижаются. Дальнейшее повышение температуры термической обработки до 1300°C приводит к резкому уменьшению всех геометрических размеров и объема образцов при резком возрастании их плотности. Пористость образцов при этом увеличивается. Масса образцов при увеличении температуры обработки незначительно уменьшается.

Причинами изменений геометрических размеров, объема и плотности плазменнонапыленных образцов из чистого оксида алюминия являются соответствующие изменения плотности и объема ма-

териала этих образцов при нагреве, вызванные изменением его фазового состава вследствие полиморфных превращений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и общей пористости. Небольшое снижение массы образцов при нагреве до вышеуказанных температур не оказывает заметного влияния на их денсиметрические и дилатометрические характеристики.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (код проекта 0718-2020-0037).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляев И.В., Степнов А.А., Киреев А.В.* Плазменно-напыленные покрытия и изделия из чистого оксида алюминия. LAP LAMBERT Academic, 2019. 47с.
2. *Кащеев И.Д.* Свойства и применение огнеупоров. Справочное издание. М.: Теплотехника, 2004. 352 с.
3. *Belyaev I.V., Stepnov A.A., Kireev A.V., Pavlov A.A.* Refractory Ceramic Products from Pure Oxides with Getter Coatings // *Refract. Ind. Ceram.* 2018. V. 58. № 6. P. 615–617.
4. *Stepnov A.A., Belyaev I.V., Bazhenov V.E., Pavlov A.A. and Kireev A.V.* Control over the Porosity of Plasma Sprayed Aluminum Oxide Parts by Heart Treatment // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. №12.
5. *Физико-химические свойства окислов /* Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
6. *Косенко Н.Ф.* Полиморфизм оксида алюминия // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 3–16.
7. *Керамика из высокоогнеупорных окислов /* Под ред. Полубояринова Д.Н. и Попильского Р.Я. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
8. *Belyaev I., Stepnov A., Bazhenov V., Pavlov A., Kireev A.* Influence of Polymorphic Transformations on the Porosity of Plasma Sprayed Products from Pure Aluminum Oxide // *METAL-2019: 28th Int. Conf. on Metallurgy and Materials (Brno, 2019).* Ostrava: TANGER, 2019. P. 968–972.
9. *Belyaev I.V., Pavlov A.A., Bazhenov V.E., Stepnov A.A., Kireev A.V.* Effect of Heart Treatment Temperature on the Pore Size and Density of Plasma Sprayed Aluminum Oxide Parts // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 2. P. 213–218.
10. *Кудинов В.В., Иванов В.Н.* Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. 192 с.
11. *Hao Du, Jae Heug Shin, Soo Wahn Lee.* Study on Porosity of Plasma-Sprayed Coatings by Digital Image Analysis Method // *J. Therm. Spray Technol.* 2005. V. 14. № 4. P. 453–461.
12. *Kovarik L., Bowden M., Genc A., Szanyi J., Charles Peden H.F., Kwak Ja Hun.* Structure of  $\beta$ -Alumina: Toward the Atomic Level Understanding of Transition Alumina Phases // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. P. 18051–18058.
13. *Фролов В.Я., Клубниккин В.С., Петров Г.К., Юшин Б.А.* Техника и технологии нанесения покрытий. С-Пб: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. 387 с.
14. *Таблицы физических величин. Справочник /* Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1008 с.
15. *Соколов И.Н., Чернов М.С., Калита В.И., Комлев Д.И., Радюк А.А.* Структура и пористость плазменных покрытий // *Физика и химия обработки материалов.* 2020. № 5. С. 33–43.
16. *Кудинов В.В., Бобров Г.В.* Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. М.: Металлургия, 1992. 432 с.
17. *Матрёнин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.

УДК 546.161

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛИТИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ ХРОМА

© 2022 г. Н. М. Хайдуков<sup>1</sup>, К. С. Никонов<sup>1</sup>, М. Н. Бреховских<sup>1</sup>\*, Н. Ю. Кирикова<sup>2</sup>,  
В. А. Кондратюк<sup>2</sup>, В. Н. Махов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.03.2022 г.

После доработки 07.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены керамические образцы литий-алюминиевых шпинелей  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , активированных трехвалентными ионами хрома. В диапазоне 80–295 К изучены температурные зависимости интенсивности, спектрального сдвига и ширины для двух бесфононных линий (БФЛ) люминесценции ( $R$ -линий), принадлежащих переходам из возбужденного состояния  ${}^2E$  в основное состояние  ${}^4A_2$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Анализ данных по спектрам люминесценции и возбуждения люминесценции указывает на наличие сильного локального искажения решетки около ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , что проявляется, в частности, в сильном неоднородном уширении БФЛ люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Температурные зависимости относительной интенсивности двух БФЛ, спектрального сдвига или изменения ширины БФЛ могут быть достаточно хорошо описаны в рамках известных моделей для оптических центров в кристаллах. Сделана оценка возможного использования этих температурных зависимостей для бесконтактной люминесцентной термометрии. Анализ полученных данных не позволяет однозначно интерпретировать наблюдаемые БФЛ либо как обусловленные переходами с двух подуровней состояния  ${}^2E$  для ионов хрома в одном типе центров (т.е. как  $R_1$ - и  $R_2$ -линии), либо как переходы в ионах хрома, находящихся в двух неэквивалентных центрах, между которыми происходит нерезонансная передача энергии.

**Ключевые слова:** люминесценция, шпинель, ионы хрома, бесфононная линия, красный люминофор

DOI: 10.31857/S0002337X22070107

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений в области люминесцентной техники является разработка и исследование люминофоров, излучающих в красной области спектра. Такие люминофоры необходимы для получения “теплого” белого света с высоким индексом цветопередачи и низкой цветовой температурой в светодиодных лампах белого света, а также для светодиодных источников света, применяемых для стимулирования роста растений в теплицах. Наиболее перспективными материалами для красных люминофоров считаются соединения, содержащие четырехвалентные ионы марганца, которые замещают катионы матрицы в узлах с октаэдрической координацией [1–5]. Также имеется значительный интерес к люминофорам, излучающим в красной и дальней красной спектральных областях, на основе соединений, легированных

ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , изоэлектронными ионам  $\text{Mn}^{4+}$ , т.е. обладающими сходными спектрально-люминесцентными свойствами. Широкие возможности для “химического конструирования” кристаллических матриц, в структурах которых имеются октаэдрические позиции для четырехвалентного марганца, а также для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , предоставляют соединения группы шпинели [6, 7]. Одним из таких соединений является алюминат лития  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , имеющий кристаллическую структуру шпинельного типа. В структуре  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  в отношении 1 : 3 занимают два типа октаэдрических позиций:  $4b$  и  $12d$  соответственно. Остальные ионы  $\text{Al}^{3+}$  занимают тетраэдрическую позицию  $8c$  [8, 9]. Свойства люминесценции шпинели  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , активированной ионами  $\text{Mn}^{4+}$ , были исследованы в работах [10, 11], где показано, что вхождение ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в данную матрицу, а следовательно, и люминесцентные характеристики этого люмино-

фора сильно зависят от условий синтеза. Можно предположить, что данная проблема будет отсутствовать при легировании  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . В отличие от ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , замещающих ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических узлах структуры шпинели  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , что предполагает наличие определенного механизма компенсации избыточного заряда, легирование данной матрицы ионами  $\text{Cr}^{3+}$  не требует зарядовой компенсации. Однако, поскольку в октаэдрическом окружении ионный радиус  $\text{Cr}^{3+}$  (0.615 Å) [12] заметно больше ионного радиуса замещаемого  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å), можно ожидать существенного искажения кристаллической решетки около примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$ .

Люминесценция  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , активированного ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , исследовалась в ряде работ [13–16]. Однако ясного однозначного представления о механизмах, ответственных за наблюдаемые свойства, получено не было. В частности, остается невыясненной природа наблюдаемой формы спектра люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  с двумя доминирующими узкими линиями, а именно: обусловлены ли они наличием расщепления состояния  ${}^2E$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в одном типе центров или могут быть отнесены к двум неэквивалентным хромовым центрам. Также в указанных работах не достаточно подробно изучены температурные зависимости ширины линий люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в матрице  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ .

Цель данной работы – исследование люминесцентных свойств керамических люминофоров  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ , включая измерения при низкой температуре, и подробный анализ температурных зависимостей различных параметров их люминесценции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы шпинелей  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , содержащие 0.05 или 0.1 ат. % трехвалентных ионов хрома относительно ионов алюминия, были получены путем высокотемпературного твердофазного синтеза с использованием  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.99%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99.99%). Принимая во внимание высокую летучесть  $\text{Li}_2\text{O}$ , для синтеза литий-алюминиевых шпинелей использовали мольное соотношение исходных компонентов  $5(0.9995 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.0005 \text{ Cr}_2\text{O}_3)/1.5 \text{ Li}_2\text{CO}_3$  и  $5(0.999 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.001 \text{ Cr}_2\text{O}_3)/1.5 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ , т.е. исходные смеси содержали в полтора раза больше ионов  $\text{Li}^+$  по сравнению со стехиометрическим составом  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . Исходные реактивы смешивали в этаноле и растирали в агатовой ступке для гомогенизации. После просушки порошковые смеси односно прессовали в матрице из нержавеющей

стали при давлении около 150 МПа в таблетки диаметром 10 и толщиной ~2 мм. Спрессованные таблетки подвергались последовательному отжигу при температурах 1000, 1150 и 1300°C в корундовых тиглях [6, 7] в течение 4 ч на воздухе. Перед каждым отжигом таблетки растирали и прессовали заново. Полученные керамические таблетки полировали для исследования их люминесцентных свойств.

Фазовый состав и структуру синтезированных керамических образцов контролировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Для идентификации синтезированных соединений использовались пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и база данных COD.

Спектры люминесценции синтезированных образцов исследовали на установке [6, 7], в которой в качестве источника возбуждающего излучения использовался синий (455 нм) светодиод фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2. Спектры люминесценции анализировались с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). Спектральное разрешение при измерениях спектров люминесценции составляло 0.2 нм. Температура образца могла изменяться в диапазоне от комнатной (295 К) до температуры жидкого азота (~80 К). Для низкотемпературных измерений использовался малогабаритный азотный криостат проливного типа специальной конструкции. Образец помещался на медный держатель диаметром 16 мм, расположенный в цилиндрической стеклянной вакуумной камере размером 30 (диаметр) × 20 мм. Противоположный конец медного держателя выводился из стеклянной камеры в присоединенную к ней другую камеру из нержавеющей стали и охлаждался путем пропускания жидкого азота через эту камеру. Температура контролировалась с помощью калиброванного платинового термосопротивления RT100Ω. Для регулировки температуры образца и для предотвращения запотевания оптического окна стеклянной камеры использовались специальные нагревательные элементы.

Спектры возбуждения люминесценции и кинетика люминесценции исследовались с применением спектрофлуориметра CM 2203 (Solar, Минск). Источник возбуждающего излучения в приборе – импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько микросекунд. Типичное спек-

тральное разрешение при измерениях спектров возбуждения люминесценции составляло 2 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что отжиг исходных смесей реактивов при температуре 1100°C приводит к синтезу тетрагонального оксида  $\text{LiAlO}_2$  и кубической шпинели  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  (рис. 1а). Фазовый состав образцов сохраняется после последующих отжигов при температурах 1150 и 1300°C, причем параметры тетрагональной решетки для оксида  $\text{LiAlO}_2$  [17] составили  $a = 5.158 \text{ \AA}$  и  $b = 6.251 \text{ \AA}$ , а параметр кубической решетки для  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  после отжига при температуре 1300°C  $a = 7.915 \text{ \AA}$ . После длительного повторного отжига при температуре 1300°C в образцах обнаруживается только литий-алюминиевая шпинель  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  с параметром  $a = 7.911 \text{ \AA}$  (рис. 1б). Дальнейшая термическая обработка образцов приводит к снижению параметра  $a$  до значения  $7.908 \text{ \AA}$ , которое не изменяется после 12-часового отжига. Необходимо отметить, что величина  $a = 7.908 \text{ \AA}$  соответствует параметру элементарной решетки, полученному для монокристалла [8], т.е. для практически стехиометрического состава кубической шпинели  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , кристаллическая структура которой относится к пр. гр.  $P4_132$ .

Спектры люминесценции синтезированных образцов  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ , измеренные при возбуждении синим светодиодом при 295 К (рис. 2), демонстрируют типичную для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  форму с двумя доминирующими узкими линиями: при 714.2 нм (более длинноволновая и более интенсивная) и 700.7 нм, что хорошо совпадает с данными по спектрам люминесценции  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ , полученными в работах [13–16]. С одной стороны, предполагается, что данные линии люминесценции, обозначаемые в литературе как  $R_1$  и  $R_2$ , обусловлены электронным переходом  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$  с двух подуровней ( $\bar{E}$  и  $2\bar{A}$ ) состояния  ${}^2E$ , чье расщепление возникает как результат совместного воздействия искажения симметрии кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия [18]. Необходимо отметить, что в такой модели величина данного расщепления в матрице  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ( $\sim 270 \text{ см}^{-1}$  при 295 К) значительно превышает величину расщепления, наблюдаемого в других матрицах ( $\sim 29 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19, 20],  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  в YAG [21–23],  $\sim 6.5 \text{ см}^{-1}$  в шпинелях  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [24]), что может указывать на существенно большее искажение окружения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в структуре  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  по сравнению с другими матрицами. Согласно [13], более сильное расщепление состояния  ${}^2E$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  обусловлено более низким типом симметрии уз-

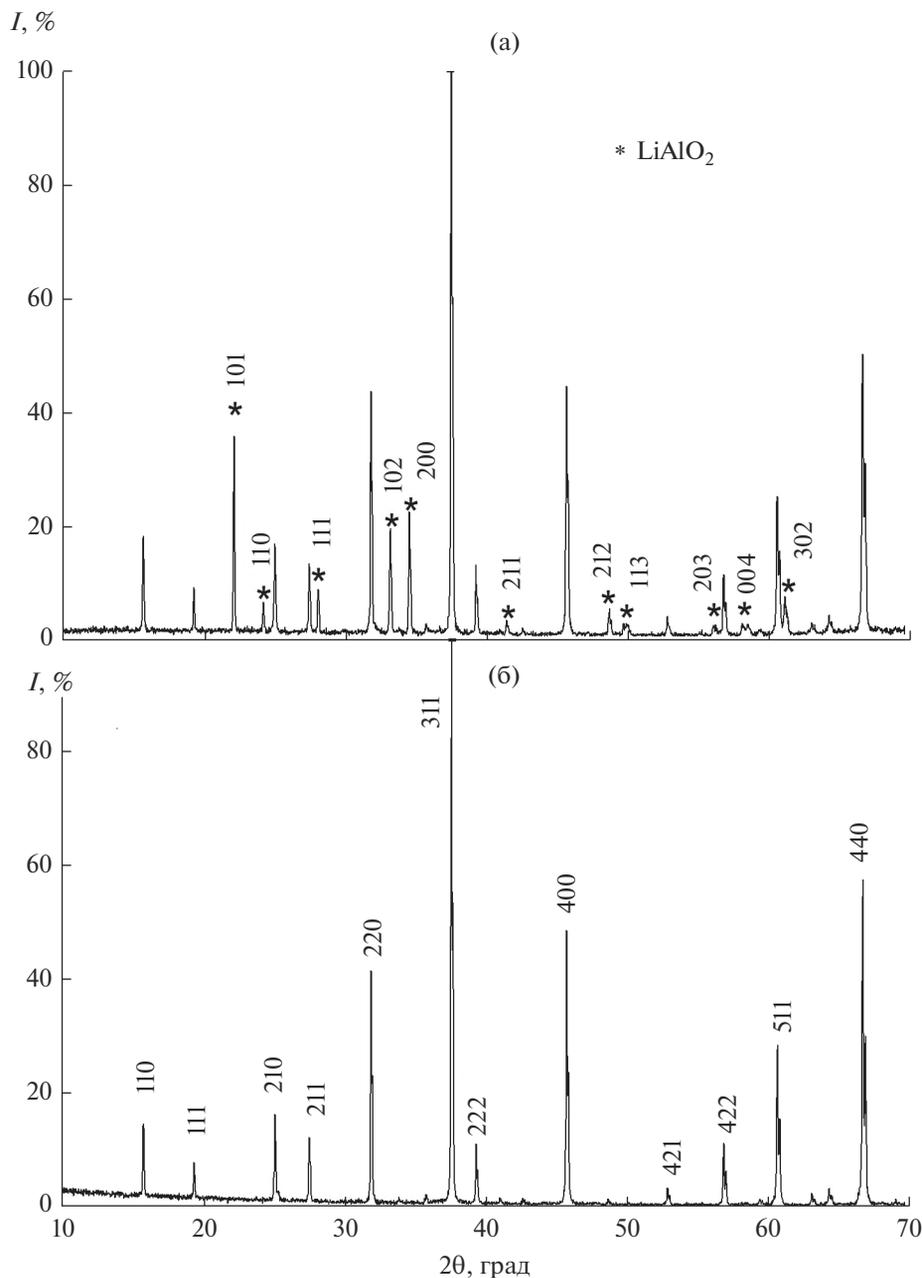
лов ионов  $\text{Al}^{3+}$ , замещаемых ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в структуре  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , по сравнению с другими матрицами. В отличие от октаэдрической симметрии с тригональным искажением в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YAG или шпинелях, в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  занимают позиции с ромбической ( $C_2$ ) симметрией, поскольку каждый ион  $\text{Al}^{3+}$ , занимающий октаэдрический узел в структуре  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , имеет в ближайшем катионном окружении 4 иона  $\text{Al}^{3+}$  и 2 иона  $\text{Li}^+$ .

Два подуровня энергии, образующиеся в результате расщепления состояния  ${}^2E$ , должны находиться в тепловом равновесии, и, как результат, зависимость от температуры отношения интенсивностей линий люминесценции  $R_1$  и  $R_2$  должна описываться функцией Больцмана (см. ниже). С другой стороны, эти узкие линии могут быть отнесены к двум неэквивалентным хромовым центрам, которые связаны между собой нерезонансной передачей энергии с участием фононов [14]. В этом случае отношение интенсивностей двух линий также будет сильно зависеть от температуры и может описываться функцией Больцмана [25].

Помимо двух узких линий, которые являются бесфононными линиями (БФЛ) перехода  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , наблюдается достаточно богатая структура более слабых узких линий, являющихся в основном стоксовыми и антистоксовыми вибранными повторениями двух БФЛ этого электронного перехода. Возможно также, что часть этих слабых узких линий обусловлена люминесценцией каких-то более сложных хромовых центров, например пар ионов  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ . В частности, это может относиться к линиям, отстоящим от БФЛ на достаточно большую величину энергии, превышающую ожидаемую предельную энергию фононов в данном кристаллическом материале.

Профили затухания люминесценции, полученные для обеих БФЛ (рис. 3), оказались идентичными с длительным временем распада 4.35 мс, типичным для запрещенного по спину перехода  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ . Данная величина достаточно хорошо соответствует данным, полученным другими авторами: 3.7 мс [13], 5.44 мс [14], 4.31 мс [16].

В спектре возбуждения люминесценции люминофора  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (регистрация при 715 и 700 нм) наблюдаются две широкие полосы в желтой и синей областях с пиками при  $\sim 575$  и  $\sim 395$  нм соответственно (рис. 4), обусловленные переходами  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ , а также еще одна широкая полоса в УФ-области, которую обычно приписывают переходу с переносом заряда  $\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ . Однако, как видно из сравнения спектров возбуждения, в УФ-области могут возбуждаться также и какие-то другие (например, примесные) центры свечения, дающие дополнительный вклад



**Рис. 1.** Рентгенограмма керамики, синтезированной при 1100°C, показывающая наличие двух кристаллических фаз (а); рентгенограмма керамики, синтезированной при 1300°C, содержащей чистую фазу литий-алюминиевой шпинели  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  (б).

в люминесценцию, регистрируемую при 700 нм. Используя полученные спектральные данные о люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  в данной матрице и хорошо известные формулы [26], можно рассчитать силу кристаллического поля  $Dq$ , а также параметры Рака  $B$  и  $C$ , характеризующие степень ковалентности химической связи:

$$E(^4T_{2g}) = 10Dq, \quad (1)$$

$$\Delta E = E(^4T_{1g} (^4F)) - E(^4T_{2g}), \quad (2)$$

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)}, \quad (3)$$

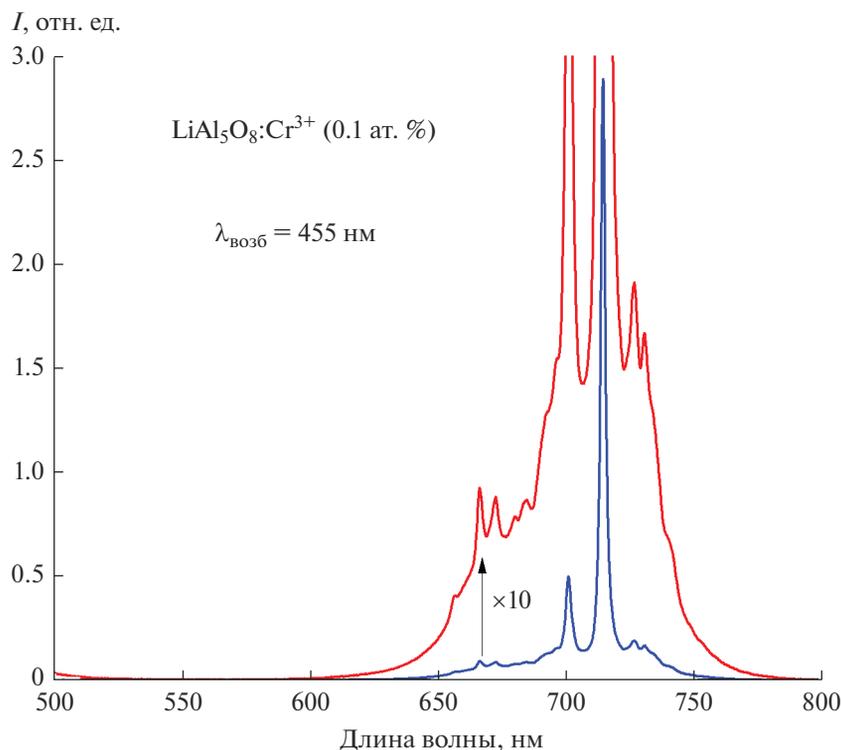


Рис. 2. Спектр люминесценции  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (0.1 ат. %), измеренный при возбуждении светодиодом 455 нм при 295 К.

$$\frac{E(^2E_g)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.90 - \frac{1.80B}{Dq}. \quad (4)$$

В этих вычислениях в качестве величин энергии состояний  $^2E$ ,  $^4T_1$  и  $^4T_2$  использовались значения энергий фотонов в пиках соответствующих полос люминесценции и возбуждения люминесценции. Полученные значения параметров составили:  $Dq = 1739 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 835 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 2665 \text{ см}^{-1}$ ,  $Dq/B = 2.08$ . Величина параметра  $Dq/B$ , характеризующего силу кристаллического поля, оказалась несколько меньше значения, приведенного в работах [15, 16] (2.4 и 2.45). Она соответствует достаточно небольшой величине силы кристаллического поля, воздействующего на ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в данной матрице, при которой, в соответствии с диаграммой Танабе-Сугано, рассчитанной для октаэдрического кристаллического поля [27], можно ожидать наличия широкополосной люминесценции, обусловленной переходом  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ . Однако экспериментальные спектры однозначно демонстрируют узкополосную люминесценцию, которая обусловлена переходом  $^2E \rightarrow ^4A_2$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ . Данный экспериментальный факт указывает на то, что октаэдрическое окружение примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  сильно искажено в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  и использование диаграммы Танабе-Сугано для оценки силы кристаллического поля и

параметров Рака в данном случае не позволяет получить реальные значения этих параметров.

Дополнительное искажение октаэдрической позиции  $12d$ , которую занимают ионы алюминия в идеальной структуре литий-алюминиевой шпинели  $(\text{Al})^{8c}[\text{Li}_{0.5}]^{4b}[\text{Al}_{1.5}]^{12d}\text{O}_4$ , может быть обусловлено инверсией между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ , степень которой зависит от условий синтеза. В частности, надо отметить, что в монокристалле  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , структура которого исследована в работе [8], только 95.7% октаэдрических позиций  $4b$  занимают ионы  $\text{Li}^+$  и только 98.6% октаэдрических позиций  $12d$  занимают ионы  $\text{Al}^{3+}$ , т.е. даже в монокристалле существует некоторая степень инверсии между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Таким образом, ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающие ионы  $\text{Al}^{3+}$ , могут находиться как в позиции  $12d$ , так и в позиции  $4b$  в некоторой пропорции в зависимости от степени инверсии. Это дает основание предположить, что в синтезированных люминофорах  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  могут существовать два типа хромовых оптических центров, а именно: основная линия люминесценции при 715 нм обуславливается ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , занимающими октаэдрические позиции  $12d$ , а линия люминесценции при 700 нм обуславливается ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , занимающими инверсионные октаэдрические позиции  $4b$ . В рамках такой модели

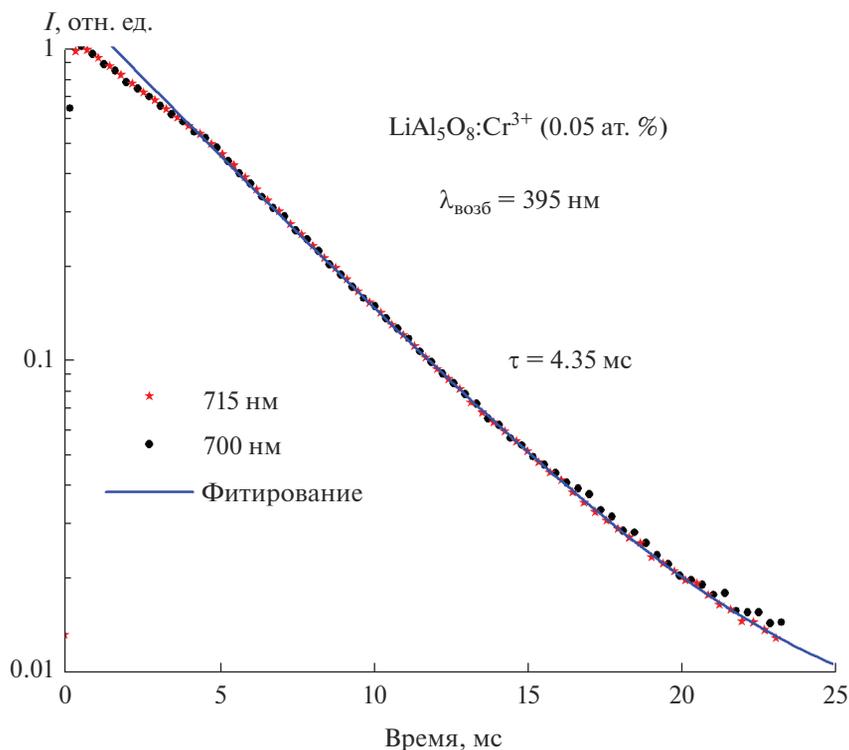


Рис. 3. Профили затухания люминесценции  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (0.1 ат. %), регистрируемой при 715 и 700 нм; измерения проведены при возбуждении на длине волны 395 нм при 295 К.

отношение интенсивностей БФЛ люминесценции при 700 и 715 нм может отражать степень инверсии между  $\text{Li}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ . С другой стороны, аналогичное отношение интенсивностей, в том числе в зависимости от температуры, будет наблюдаться и в модели сильного расщепления состояния  ${}^2E$  в одном типе хромовых центров.

При уменьшении температуры образца отношение интенсивностей линий 714 и 700 нм уменьшается в соответствии с ожидаемым поведением для излучательных переходов с двух уровней, находящихся в тепловом равновесии (рис. 5), и описывается хорошо известным выражением

$$I_{R_2}/I_{R_1} = B \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (5)$$

где  $\Delta E$  — энергетическое расстояние между уровнями,  $k_B$  — постоянная Больцмана, а константа  $B$  зависит от кратности вырождения и вероятностей спонтанного излучения для этих двух уровней. Поскольку в спектрах присутствует множество вибронных линий (рис. 6), на которые приходится заметная доля интенсивности люминесценции и которые трудно отнести к конкретной БФЛ из двух имеющихся, то точно рассчитать отношение интенсивностей  $I_2/I_1$  представляется затруднительным. Тем не менее, зависимость этого отношения от температуры при учете интенсивностей

только БФЛ, показанная на рис. 7, может быть промоделирована функцией (5) при значении параметров  $\Delta E = 214 \text{ см}^{-1}$  и  $B = 0.46$  (как параметров фитирования). Полученное значение  $\Delta E$  заметно отличается от величины этого зазора, определенного из спектральных измерений, что подтверждает невысокую точность расчета этого отношения в данной системе. При 80 К, когда антистоксовы вибронные линии практически отсутствуют, можно более точно оценить это отношение, которое составляет  $\sim 0.017$ , что соответствует значению, вычисленному по формуле (5) при энергетическом зазоре между двумя уровнями (при 80 К)  $\Delta E = 266 \text{ см}^{-1}$  для величины коэффициента  $B \sim 2$ .

Исчезновение узких линий с коротковолновой стороны от БФЛ при низкой температуре (80 К) может рассматриваться как подтверждение их принадлежности к антистоксовым вибронным линиям электронного перехода  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ . С другой стороны, если некоторые из этих линий обусловлены люминесценцией каких-то сложных хромовых центров, возбуждаемых в результате передачи энергии от основного центра, то интенсивность таких линий при охлаждении также будет сильно уменьшаться. Поскольку при 80 К интенсивность линии 700 нм очень мала, то можно принять, что все узкие линии в длинноволновой части спектра люминесценции, измеренного при 80 К, относятся

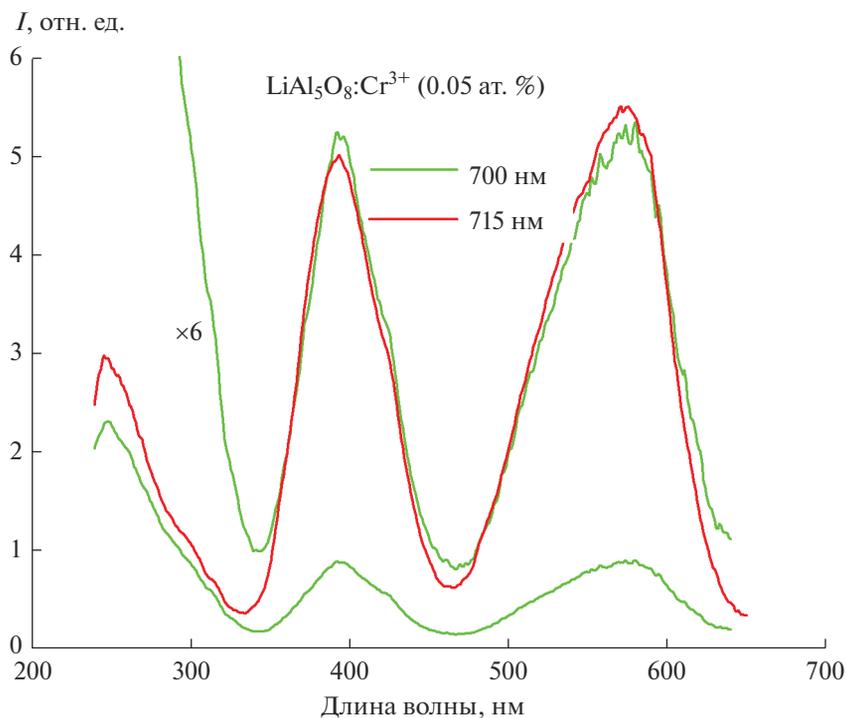


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой при 715 и 700 нм в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (0.05 ат. %) при 295 К.

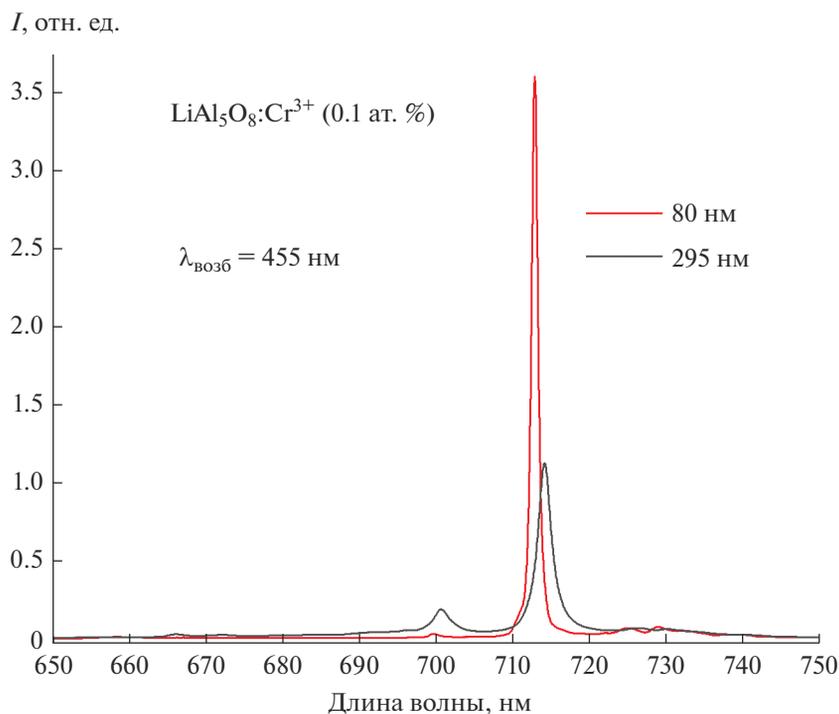
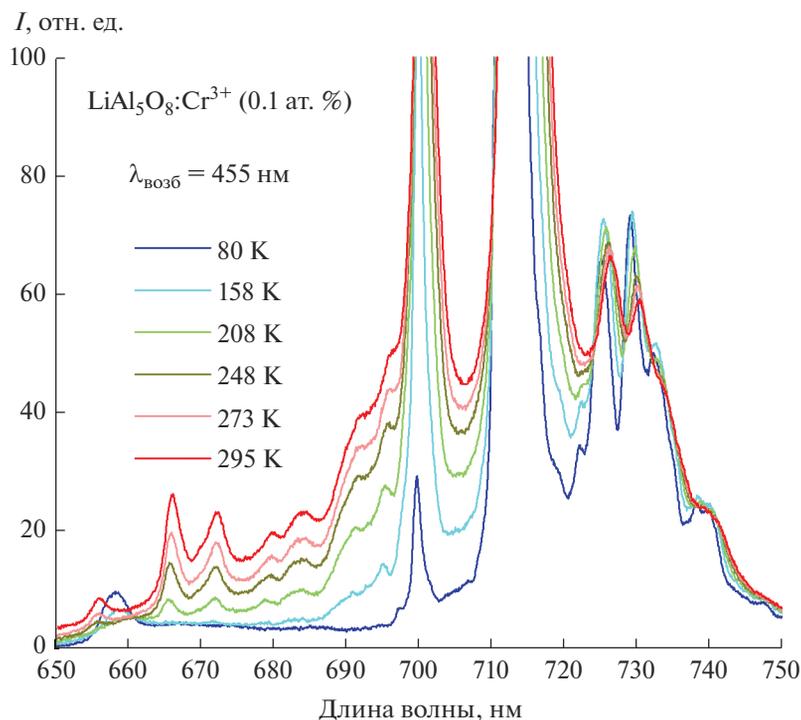


Рис. 5. Спектры люминесценции  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (0.1 ат. %), измеренные при температурах 295 и 80 К.

ся к стоксовым вибронным повторениям линии 714 нм и из спектрального положения этих линий можно определить значения энергий фононов,

участвующих в электрон-фононном взаимодействии на переходе  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ . Полученные значения составили 178, 234, 311, 370, 479, 509 и 646  $\text{см}^{-1}$ .



**Рис. 6.** Вибронная структура спектров люминесценции  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (0.1 ат. %), измеренных в диапазоне температур 80–295 К.

Две наиболее интенсивные стоксовы линии, отстоящие от линии 714 нм на  $\sim 235$  и  $\sim 310$   $\text{cm}^{-1}$ , также хорошо проявились в спектре, измеренном при 295 К. Однако линия 700 нм попадает в область энергий, соответствующую предполагаемому положению основных антистоксовых вибронных линий для БФЛ 714 нм, и провести анализ фононных частот в этой области не представляется возможным из-за достаточно высокой интенсивности линии 700 нм при повышении температуры.

Изменения интенсивности, формы и положения спектральных линий с температурой в диапазоне 80–295 К показаны в более крупном масштабе на рис. 8 и 9. Видно, что кроме изменения интенсивности обе линии претерпевают сдвиг и изменение ширины при изменении температуры. Отметим, что спектральное разрешение при измерениях (0.2 нм) заметно меньше, чем ширины линий, т.е. экспериментально полученные линии не уширены за счет конечного спектрального разрешения аппаратуры.

В соответствии с известной моделью [19] спектральный сдвиг  $\Delta E$  с температурой БФЛ в спектре люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (при температуре выше температуры жидкого азота  $T > 77$  К) может быть описан уравнением

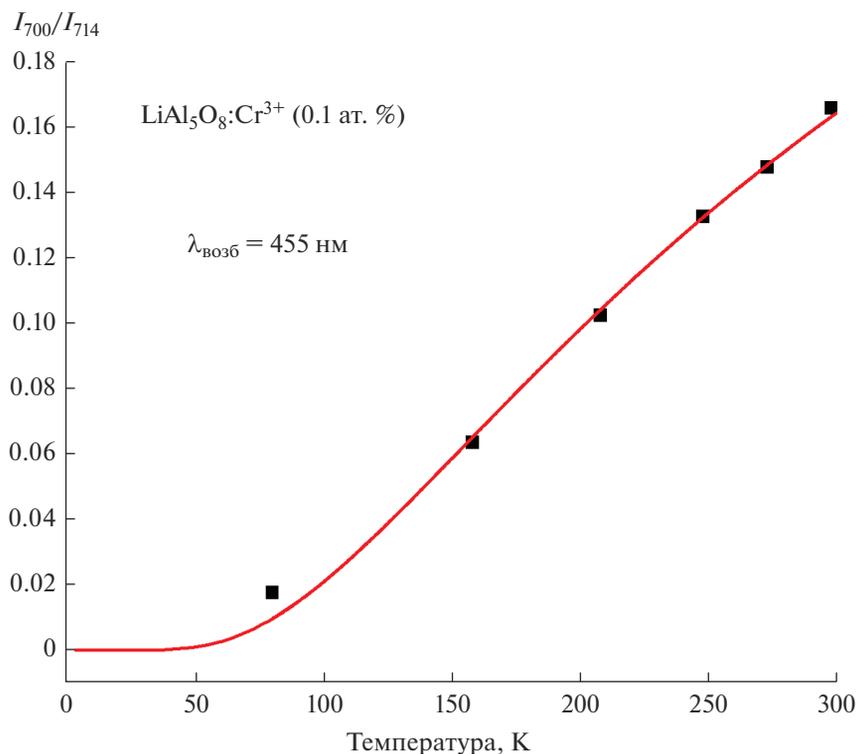
$$\Delta E = \Delta E_0 + \alpha \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{t^3}{e^t - 1} dt, \quad (6)$$

где  $\Delta E_0$  – сдвиг линии при изменении температуры от 0 до 80 К,  $\alpha$  – константа электрон-фононного взаимодействия (для сдвига линии),  $T_D$  – “эффективная” температура Дебая в данном материале. Сдвиг и уширение линии с температурой в рамках данной модели объясняются процессами рассеяния фононов на примесном ионе.

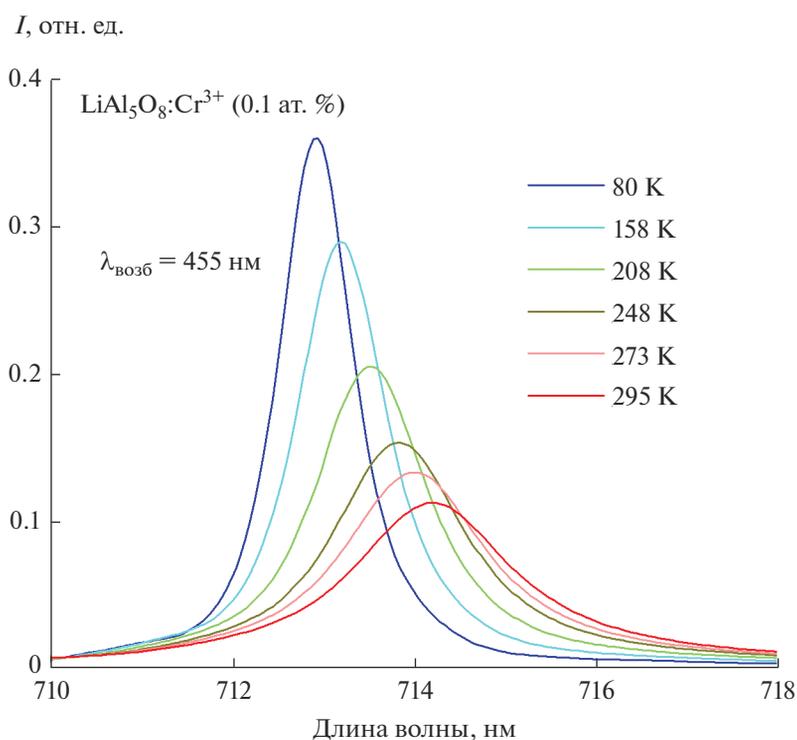
Изменение ширины БФЛ ( $\Gamma$ ) в зависимости от температуры описывается формулой [19]

$$\Gamma = \Gamma_0 + \alpha_1 \left( \frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{T_D/T} \frac{t^6 e^t}{(e^t - 1)^2} dt, \quad (7)$$

где  $\Gamma_0$  – не зависящая от температуры часть ширины линии, которая обусловлена локальным искажением структуры около оптического центра (неоднородное уширение),  $\alpha_1$  – константа электрон-фононного взаимодействия (для ширины линии). Форма неоднородно уширенной линии обычно описывается функцией Гаусса. Второе слагаемое в формуле (7) относится к однородному уширению, обусловленному конечным радиационным временем жизни состояния. Такой тип уширения линии описывается формулой Лоренца. Поэтому, в общем случае, для описания фор-



**Рис. 7.** Зависимость отношения интенсивностей БФЛ 700 нм к БФЛ 714 нм от температуры в спектре люминесценции LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup> (0.1 ат. %); линия – результат моделирования экспериментальной зависимости по формуле (5).



**Рис. 8.** Влияние температуры на интенсивность, форму и положение линии 714 нм в спектре люминесценции LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup> (0.1 ат. %).

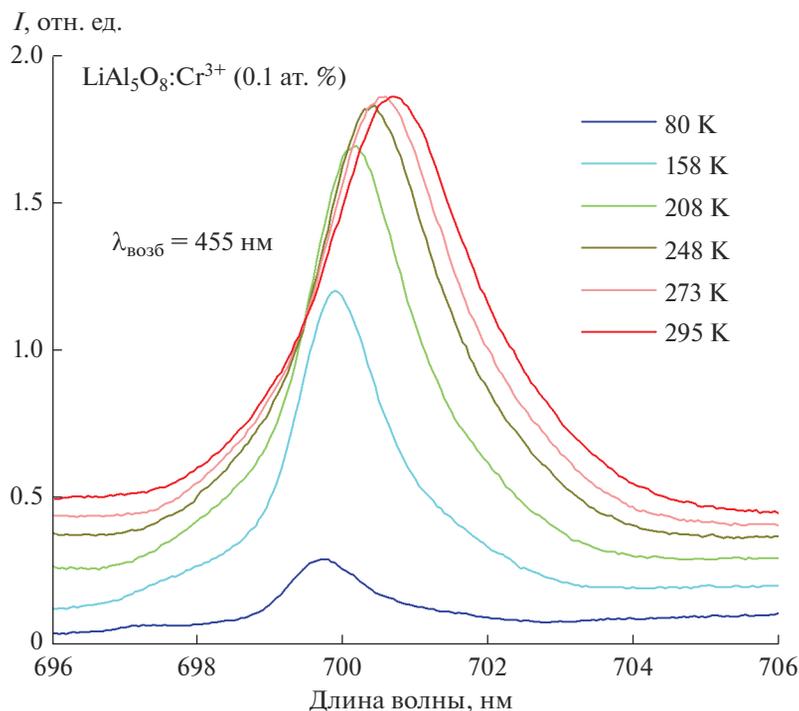


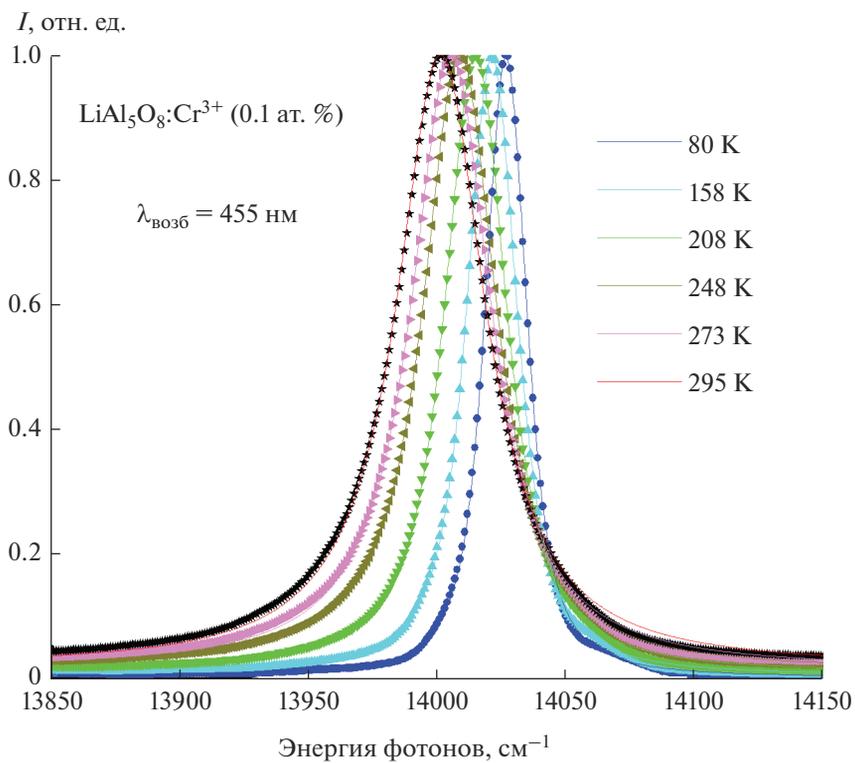
Рис. 9. Влияние температуры на интенсивность, форму и положение линии 700 нм в спектре люминесценции  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (0.1 ат. %).

мы линии надо использовать функцию Фойгта. Измеренные при разных температурах спектральные формы линий 714 и 710 нм были промоделированы функцией Фойгта. Перед процедурой моделирования (фитирования функцией Фойгта) все спектры были преобразованы в масштаб “на единицу энергии фотонов” и нормированы. Результаты данной процедуры моделирования формы линии 714 нм при различной температуре показаны на рис. 10. Аналогичная процедура моделирования была проведена для линии 700 нм. Зависимости от температуры полученных в результате моделирования параметров обеих БФЛ — положения максимума линии и полной ширины на половине — представлены на рис. 11 и 12.

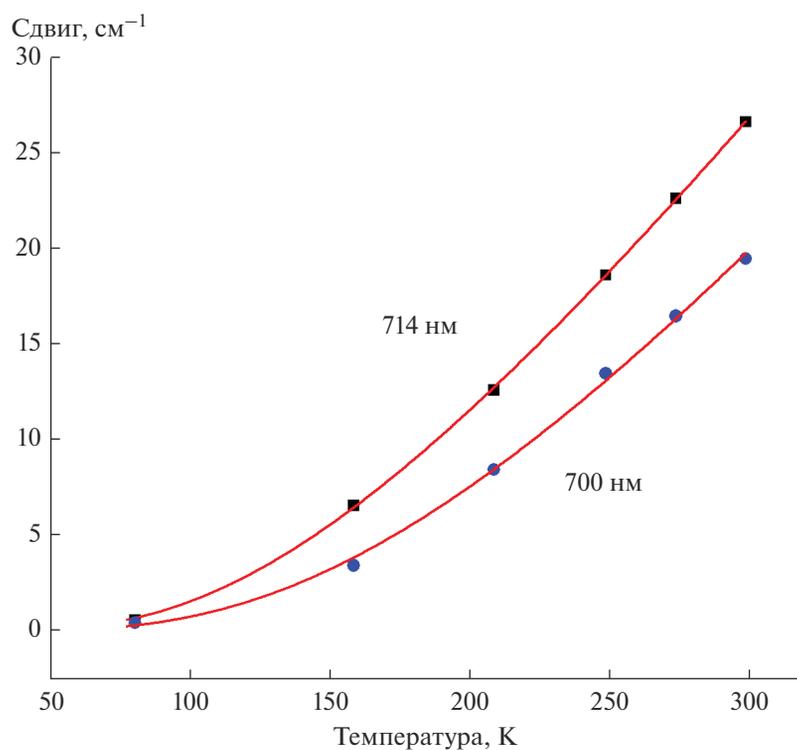
Как видно из рис. 11, сдвиг с температурой линии 714 нм несколько больше, чем линии 700 нм, т.е. энергетическое расстояние между этими линиями увеличивается с температурой, что, вообще говоря, наблюдалось для  $R$ -линий  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  [13] и в других матрицах [20]. Величина температурного сдвига в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  имеет тот же порядок, что и сдвиг  $R$ -линий хрома в других матрицах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{YAG}$  [19–23]. Экспериментальные температурные зависимости сдвига в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  хорошо моделируются формулой (6), но значения  $\alpha$  и  $T_D$ , полученные как параметры фитирования, заметно отличаются для двух БФЛ:  $354\text{ см}^{-1}$  и  $589\text{ К}$  для

линии 714 нм;  $428\text{ см}^{-1}$  и  $753\text{ К}$  для линии 700 нм соответственно. Параметры  $\alpha$  и  $T_D$ , полученные в работе [16] для температурного сдвига линии 714 нм  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ :  $510\text{ см}^{-1}$  и  $700\text{ К}$  соответственно, несколько отличаются от параметров, полученных в данной работе, что может быть связано с разными температурными диапазонами, в которых проводились измерения. Следует отметить, что сдвиг с температурой положения двух основных узких линий с длинноволновой стороны от линии 714 нм (для которых возможно провести такой анализ) идентичен сдвигу самой линии 714 нм. Это подтверждает, что данные линии являются стоксовыми вибранными повторениями для БФЛ 714 нм.

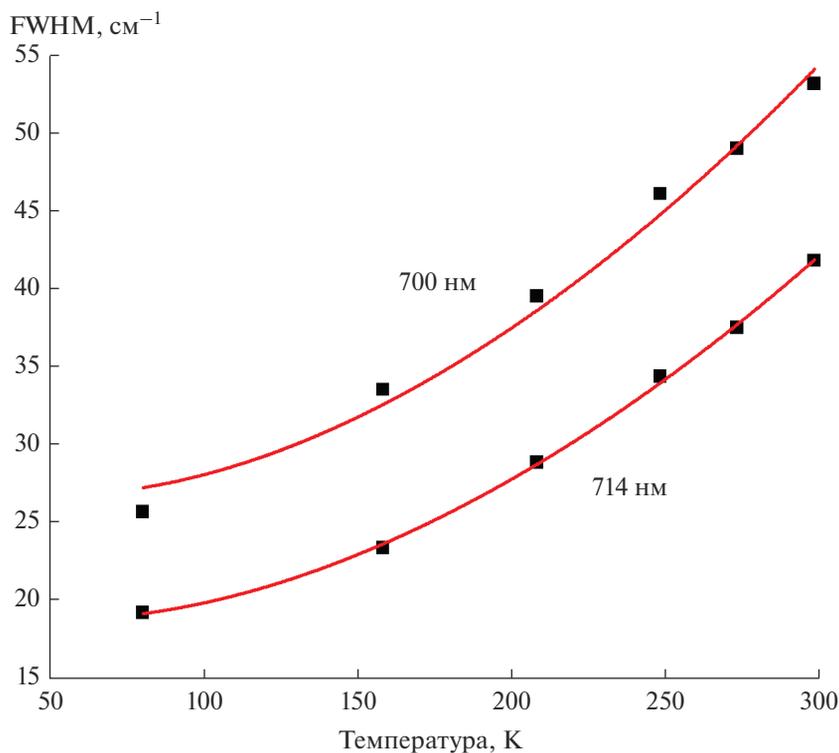
Изменения с температурой ширины линий 714 и 700 нм (рис. 12) имеют похожие зависимости, которые могут быть достаточно хорошо промоделированы формулой (7), но ширина линии 700 нм больше, чем ширина линии 714 нм. Полученные параметры  $\Gamma_0$ ,  $\alpha_1$  и  $T_D$ , при которых экспериментальные зависимости наилучшим образом описываются данной формулой, составили:  $18.7\text{ см}^{-1}$ ,  $244\text{ см}^{-1}$ ,  $409\text{ К}$  для БФЛ 714 нм;  $26.6\text{ см}^{-1}$ ,  $275\text{ см}^{-1}$ ,  $400\text{ К}$  для БФЛ 700 нм соответственно. Не зависящие от температуры величины ширины БФЛ хрома  $\Gamma_0$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  получились заметно больше, чем в других матрицах ( $\sim 0.1\text{ см}^{-1}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19, 20],  $\sim 1.5\text{ см}^{-1}$



**Рис. 10.** Форма и спектральное положение линии 714 нм в спектре люминесценции LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup> (0.1 ат. %), промоделированные функцией Фойгта, в зависимости от температуры.



**Рис. 11.** Сдвиг с температурой спектрального положения БФЛ 714 и 700 нм в спектре люминесценции LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup> (0.1 ат. %); линиями показан результат моделирования экспериментальных зависимостей по формуле (6).



**Рис. 12.** Изменение ширины (полной ширины на полувысоте) БФЛ 714 и 700 нм в спектре люминесценции  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  (0.1 ат. %) в зависимости от температуры; линиями показан результат моделирования экспериментальных зависимостей по формуле (7).

в YAG [21–23] и  $\sim 1.0 \text{ см}^{-1}$  в шпинелях  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [24]), что указывает на их значительное неоднородное уширение из-за сильного локального искажения кристаллической структуры около ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . Оценка ширины линии 714 нм  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  была дана только в одной работе [13], где получена величина  $\sim 14 \text{ см}^{-1}$  для линии поглощения и  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$  для линии люминесценции (при 77 К). Подробный анализ температурной зависимости ширины R-линий  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ранее не проводился. Тем не менее, полученные нами величины параметров  $\alpha_1$  и  $T_D$  оказались того же порядка, что и в других матрицах [19, 21–23]. Однако они не соответствуют параметрам  $\alpha$  и  $T_D$ , полученным из анализа температурного сдвига БФЛ. Отметим, что для линии 700 нм в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  не удается достичь достаточно хорошего моделирования формы линий функцией Фойгта, поскольку эта линия спектрально перекрывается с антистоксовой вибронной структурой линии 714 нм, интенсивность которой (при достаточно высокой температуре) сравнима с интенсивностью линии 700 нм. Поэтому параметры  $\Gamma_0$ ,  $\alpha_1$  и  $T_D$  для ширины линии 700 нм получены в

результате процедуры фитирования с большой степенью неопределенности.

Различные величины неоднородного уширения линий 714 и 700 нм можно рассматривать как аргумент в пользу модели существования двух различных хромовых центров, отвечающих за наличие двух БФЛ. С другой стороны, в модели двух центров можно ожидать наличия расщепления состояния  ${}^2E$  в каждом из центров, что должно проявляться в возникновении дополнительных линий с характерной температурной зависимостью с коротковолновой стороны от БФЛ 714 и 700 нм. Однако такие особенности в спектрах идентифицировать не удастся. Хотя, если принять, что это расщепление должно быть того же порядка, что и в других матрицах, например в шпинелях  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , то его не удастся спектрально разрешить с учетом большого неоднородного уширения БФЛ  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . Таким образом, по совокупности свойств, полученных в данной работе, невозможно сделать однозначный вывод о природе БФЛ, наблюдаемых в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ .

Как показано выше, в исследованном температурном диапазоне 80–295 К три характеристики спектра люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  претерпевают заметные изменения с температурой: относитель-

ная интенсивность линий 700 и 714 нм, спектральный сдвиг и полуширина. Измерения любой из этих трех характеристик потенциально могут быть использованы как метод для бесконтактной люминесцентной термометрии. Такие возможности для иона  $\text{Cr}^{3+}$  были рассмотрены в ряде работ для матриц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [28, 29], YAG и некоторых других оксидов [30], а также для  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  [16]. В последнем случае для термометрии было предложено использовать зависимость от температуры не спектральных характеристик, а времени затухания люминесценции для линии 714 нм. Заметим, что возможность использования для термометрии зависимости от температуры ширины БФЛ люминесценции ионов хрома ранее никем не рассматривалась. Поскольку линия 700 нм спектрально перекрывается с антистоксовой вибронной структурой линии 714 нм, как указано выше, точно рассчитать отношение интенсивностей  $I_{700}/I_{714}$  представляется затруднительным, т.е. точность определения температуры при таких измерениях может оказаться невысокой. По той же причине для мониторинга температуры по сдвигу и уширению линии в рассматриваемом диапазоне 80–295 К можно использовать только линию 714 нм. Чувствительность метода, определяемая как производная измеряемого параметра по температуре, т.е.  $d(\Delta E)/dT$  для сдвига линии и  $dG/dT$  для ширины линии, максимальна при  $T = 295$  К и составляет  $0.17 \text{ см}^{-1} \text{ K}^{-1}$  для обоих параметров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены керамические люминофоры на основе литий-алюминиевых шпинелей, активированных трехвалентными ионами хрома, и проведены исследования люминесцентных свойств полученных керамических образцов в зависимости от температуры в диапазоне 80–295 К. Спектры люминесценции образцов демонстрируют типичную для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  форму с двумя доминирующими узкими БФЛ при  $\sim 714$  и  $\sim 700$  нм, которые соответствуют излучательным электронным переходам  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ , хотя энергетическое расстояние между этими линиями “аномально” большое ( $\sim 270 \text{ см}^{-1}$  при 295 К) по сравнению с величиной зазора между такими линиями, наблюдаемыми для  $\text{Cr}^{3+}$  в других матрицах. Полученные данные о температурной зависимости интенсивности, спектрального сдвига и ширины данных линий не позволяют однозначно интерпретировать их либо как переходы с двух подуровней состояния  ${}^2E$  в одном типе хромовых центров (т.е. как линии  $R_1$  и  $R_2$ ), либо как переходы в двух не-

эквивалентных центрах ионов хрома, связанных между собой нерезонансной передачей энергии.

Полученные экспериментальные зависимости от температуры спектрального сдвига и ширины БФЛ достаточно хорошо описываются с использованием формулы известной модели, основанной на процессах рассеяния фононов на примесном ионе. Величина сдвига БФЛ хрома в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  имеет тот же порядок, что и в других матрицах, но ширины БФЛ хрома в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  получились заметно больше, что указывает на их значительное неоднородное уширение в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ .

Расчеты силы кристаллического поля  $Dq$ , а также параметров Рака  $B$  и  $C$  для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  также указывают на то, что октаэдрическое окружение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  сильно искажено. Хотя измерения каждого из трех параметров, зависящих от температуры — относительной интенсивности линий 714 и 710 нм, спектрального сдвига и ширины — потенциально могут быть использованы как метод для бесконтактной люминесцентной термометрии, точность и чувствительность этого метода при использовании  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  невысоки.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407).

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФИАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M., Zhou L., Wang Z., Shi J., Dramićanin M.D., Brik M.G., Wu M.  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  Red Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications in WLEDs. A Review // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. P. 2652–2671. <https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>
2. Adachi S. Photoluminescence Properties of  $\text{Mn}^{4+}$ -Activated Oxide Phosphors for Use in White-LED Applications: A Review // *J. Lumin.* 2018. V. 202. P. 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
3. Adachi S. Review— $\text{Mn}^{4+}$ -Activated Red and Deep Red-Emitting Phosphors // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2020. V. 9. P. 016001. <https://doi.org/10.1149/2.0022001JSS>
4. Kim Y.H., Ha J., Im W.B. Towards Green Synthesis of  $\text{Mn}^{4+}$ -Doped Fluoride Phosphors: A Review // *JMR&T*. 2021. V. 11. P. 181–195. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.011>
5. Dhoble S.J., Priya R., Dhoble N.S., Pandey O.P. Short Review on Recent Progress in  $\text{Mn}^{4+}$ -Activated Oxide Phosphors for Indoor PLant Light-Emitting Diodes // *Luminescence*. 2021. V. 36. № 3. P. 560–575. <https://doi.org/10.1002/bio.3991>
6. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Luminescence of

- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ceramics Containing Some 3d Ions // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 21351–21359.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
7. Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Махов В.Н. Люминесцентные свойства шпинелей, активированных ионами марганца // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1027–1034.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080061>
  8. Famery R., Queyroux F., Gilles J.-C., Herpin P. Etude Structurale de la Forme Ordonnée de LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 30. P. 257–263.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90107-5)
  9. Kriens M., Adiwidjaja G., Guse W., Klaska K.H., Lathe C., Saalfeld H. The Crystal Structures of LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> and Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>7</sub> // *Neues Jahrb. Mineral, Monatsh.* 1996. V. 8. P. 344–350.
  10. McNicol B.D., Pott G.T. Luminescence of Mn Ions in Ordered and Disordered LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> // *J. Lumin.* 1973. V. 6. P. 320–334.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(73\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(73)90027-6)
  11. Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Махов В.Н. Особенности синтеза и люминесценции литий-алюминиевой шпинели LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, активированной ионами марганца // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 531–539.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22040092>
  12. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
  13. Pott G.T., McNicol B.D. Luminescence of Cr<sup>3+</sup> Ions in Ordered and Disordered LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> // *J. Solid State Chem.* 1973. V. 7. P. 132–137.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90145-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90145-X)
  14. Abritta T., Melamed N.T., Maria Neto J., De Souza Barros F. The Optical Properties of Cr<sup>3+</sup> in LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> and LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> // *J. Lumin.* 1979. V. 18–19. P. 179–182.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0022-2313(79)90098-X)
  15. Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Kwak H.Y. Characterization, EPR and Photoluminescence Studies of LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr Phosphors // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 870–874.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.01.009>
  16. Li X., Jiang G., Zhou S., Wei X., Chen Y., Duan C.K., Yin M. Luminescent Properties of Chromium(III)-doped Lithium Aluminate for Temperature Sensing // *Sens. Actuators, B.* 2014. V. 202. P. 1065–1069.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.053>
  17. Marezio M. The Crystal Structure and Anomalous Dispersion of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> // *Acta Crystallogr.* 1965. V. 19. P. 396–400.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X65003511>
  18. Sugano S., Tanabe Y. Absorption Spectra of Cr<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part A. Theoretical Studies of the Absorption Bands and Lines // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1958. V. 13. P. 880–899.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.880>
  19. McCumber D.E., Sturge M.D. Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P. 1682–1684.  
<https://doi.org/10.1063/1.1702657>
  20. Ragan D.D., Gustavsen R., Schiferl D. Calibration of the Ruby R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> Fluorescence Shifts as a Function of Temperature from 0 to 600 K // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. P. 5539–5544.  
<https://doi.org/10.1063/1.351951>
  21. Karpick J.T., Di Bartolo B. Thermal Dependence of the Positions and Widths of the Fluorescence Lines of Cr<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> in YAG // *Nuovo Cimento B.* 1972. V. 7. № 1. P. 62–70.  
<https://doi.org/10.1007/BF02827037>
  22. Vink A.P., Meijerink A. Electron–phonon Coupling of Cr<sup>3+</sup> in YAG and YGG // *J. Lumin.* 2000. V. 87–89. P. 601–604.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00308-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00308-7)
  23. Erdem M., Ozen G., Yahsi U., Di Bartolo B. Thermal and Size Effect on the R Lines Luminescence in YAG:Cr<sup>3+</sup> // *J. Lumin.* 2015. V. 158. P. 464–468.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.053>
  24. Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M. Optical Spectrum of Cr<sup>3+</sup> Ions in Spinel // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 5255–5263.  
<https://doi.org/10.1063/1.1668202>
  25. Powell R.C., Di Bartolo B., Birang B., Naiman C.S. Optical Properties of Ions in Crystals / Eds. Crosswhite H.M., Moos H.W. N. Y.: Interscience, 1967. P. 207.
  26. Henderson B., Imbusch G.F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
  27. Tanabe Y., Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. P. 776–779.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
  28. Weinstein B.A. Ruby Thermometer for Cryobaric Diamond-Anvil Cell // *Rev. Sci. Instrum.* 1986. V. 57. P. 910–913.  
<https://doi.org/10.1063/1.1138833>
  29. Kumari S., Khare A. Optical and Structural Characterization of Pulsed Laser Deposited Ruby Thin Films for Temperature Sensing Application // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 265. P. 180–186.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.163>
  30. Mykhaylyk V., Kraus H., Zhydashkevskyy Y., Tsiunra V., Luhechko A., Wagner A., Suchocki A. Multimodal Non-Contact Luminescence Thermometry with Cr-Doped Oxides // *Sensors.* 2020. V. 20. P. 5259.  
<https://doi.org/10.3390/s20185259>

УДК 666.3-121544.774.3

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО МИКРОВОЛНОВОГО ПОСЛОЙНОГО СПЕКАНИЯ

© 2022 г. С. С. Балабанов<sup>1</sup>, С. В. Егоров<sup>2</sup>, А. Г. Еремеев<sup>2</sup>, И. В. Плотников<sup>2</sup>, Е. Е. Ростоккина<sup>1</sup>\*,  
К. И. Рыбаков<sup>2</sup>, А. А. Сорокин<sup>2</sup>, В. В. Холопцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высококичистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,  
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук,  
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: rostokina@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 25.03.2022 г.

На примере гидроксиапатита представлены первые результаты исследования нового аддитивного метода изготовления керамических изделий, заключающегося в многократном последовательном нанесении слоев суспензии с высоким содержанием порошкового материала и их высокоскоростном микроволновом спекании на частоте 24 ГГц. Исследована устойчивость водных суспензий порошка гидроксиапатита с субмикронным размером частиц в зависимости от pH дисперсионной среды и используемых диспергаторов. Получены суспензии с высоким значением массы твердой загрузки и текучестью, достаточной для обеспечения сплошности слоев, наносимых методом дозирующего лезвия. Методом послойного микроволнового спекания со скоростью нагрева до 30°C/мин и максимальной температурой до 1330°C получены образцы керамики с плотностью до 92% от теоретического значения с замкнутой системой пор микронных размеров.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, керамика, микроволновое спекание, аддитивные технологии

**DOI:** 10.31857/S0002337X2206001X

### ВВЕДЕНИЕ

Известные методы аддитивного формирования основаны на изготовлении изделий по компьютерной 3D-модели путем последовательного добавления материала и его сплавления с использованием лазерного излучения [1, 2]. Однако для создания керамических и композиционных изделий, в отличие от металлических, применение лазерного нагрева связано с принципиальными трудностями, обусловленными высокой температурой спекания и низкой теплопроводностью материалов. Для аддитивного изготовления керамических изделий разрабатываются специальные методы (см., например, [3]).

В последние годы активно внедряются новые подходы в 3D-технологиях, заключающиеся в послойном формировании порошковой заготовки с последующей консолидацией слоев спеканием в печах резистивного типа. Одним из таких методов является метод стереолитографии (SLA или LCM-технология), основанный на отверждении контролируемой засветкой ультрафиолетовым излучением суспензии порошка в жид-

ком мономере [4]. В этом случае трехмерный объект, как правило, формируется послойно под воздействием УФ-излучения на подвижной платформе, погружаемой или извлекаемой из ванны, после чего изделие проходит термическую обработку для выжигания органического связующего с последующим спеканием оставшегося порошкового материала. Высокотемпературная стадия уплотнения материала является необходимой процедурой практически всех процессов изготовления керамических изделий методом аддитивной технологии, независимо от способа создания “сырого” прототипа.

Использование микроволнового нагрева позволяет значительно сокращать время спекания керамических изделий и улучшать их качество (получать более тонкую и однородную микроструктуру, повышенные физико-механические свойства, обеспечивать точное формообразование) [5, 6]. СВЧ-гиротронные комплексы 24 и 263 ГГц [7, 8], используемые в наших работах, позволяют направлять интенсивное излучение миллиметрового или субмиллиметрового диапа-

зона в технологическую камеру в виде однородного (рассеянного) или сфокусированного волнового пучка. Излучение высокой интенсивности обеспечивает необходимый темп нагрева керамических изделий и позволяет спекать объекты больших размеров. Несомненными преимуществами применения миллиметрового излучения для изготовления керамических изделий по сравнению с лазерным являются объемный характер нагрева, увеличенный размер области эффективного энерговыделения, возможность нагрева материалов с низкой теплопроводностью, высокой температурой спекания и малой устойчивостью к термическим ударам.

В ряде публикаций, в том числе и авторами настоящей работы, показана возможность реализации процесса сверхбыстрой консолидации многих оксидных керамик в поле интенсивного микроволнового излучения [9–12]. Основной причиной перехода в режим ускоренного спекания является развитие тепловой неустойчивости, возникающей в результате роста эффективной электрической проводимости материала и, соответственно, коэффициентов поглощения микроволнового излучения при увеличении температуры. Развитие тепловой неустойчивости в этом случае может сопровождаться образованием на поверхности частиц высокопоглощающей фазы с повышенными транспортными свойствами [12–14].

Эффективность использования микроволнового излучения в задачах спекания и быстрого трехмерного формирования керамических объектов в значительной мере определяется морфологией и микроструктурой исходных материалов. Естественно, применение ультрадисперсных и наноразмерных порошковых материалов позволяет значительно сокращать время спекания изделий и улучшать их механические свойства.

Для реализации процесса высокоскоростного микроволнового спекания слоистых порошковых структур и получения в итоге однородных керамических материалов с требуемыми физико-химическими характеристиками неотъемлемой и важной стадией является приготовление суспензий порошков для послойного нанесения. Такие суспензии должны быть устойчивы к агрегации, обладать вязкостью, достаточной для обеспечения сплошности наносимых слоев заданной толщины, а также иметь высокое содержание дисперсной фазы. Как правило, коллоидные водные суспензии порошков термодинамически неустойчивы из-за большой свободной поверхностной энергии, в связи с чем проводят их стабилизацию различными диспергаторами. В качестве таких добавок обычно используются неионогенные или ионогенные вещества/полимеры, которые адсорбируются на поверхности частиц и обеспечивают повышенную стабильность суспензии за счет электростати-

ческих, стерических или электростерических сил (последнее наиболее применимо к высококонцентрированным дисперсиям). В литературе имеется значительное количество работ по применению лимонной, полиакриловой и полиметакриловой кислот, их солей и др. в качестве диспергаторов для керамических порошков [15–19].

В качестве объекта исследований в данной работе был использован гидроксиапатит ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ГАП), представляющий большой интерес как биосовместимый материал. В силу сходства химического состава ГАП с минеральной составляющей костной ткани материалы на его основе находят широчайшее применение в различных областях медицины (стоматологии, ортопедии, хирургии) в виде керамики, цементов, композитов и т. д. [1, 20, 21]. Вопрос получения водных суспензий ГАП, особенно высококонцентрированных, и их стабилизации к настоящему времени остается открытым, поскольку большинство работ, тем или иным образом касающихся этого направления, фокусируются лишь на изучении реологических свойств дисперсий [20, 22, 23]. Для реализации аддитивной технологии керамических материалов из ГАП весьма актуально более подробное изучение данного вопроса.

Целью данной работы являлось получение суспензий порошков ГАП с характеристиками, достаточными для обеспечения сплошности наносимых слоев, и последующее высокоскоростное послойное спекание изготовленных структур в поле интенсивного микроволнового излучения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного порошка использовали гидроксиапатит марки ГАП-85д (НПО “Полистом”, Россия). Суспензии получали смешением порошка ГАП с бидистиллированной водой с последующей обработкой в планетарной мельнице в течение 1 ч и ультразвуковой ванне в течение 20 мин. На первоначальном этапе были приготовлены суспензии порошка с концентрацией 10 мас. % твердой фазы, из которых впоследствии отбирались аликвоты для коллоидно-химических измерений. Аликвоты разбавлялись бидистиллированной водой до нужной концентрации. Для стабилизации суспензий применялось несколько диспергаторов, обеспечивающих электростатический тип стабилизации (цитрат этаноламмония (Dolarix SE64) и цитрат аммония) и отвечающих за электростерическую стабилизацию (полиакрилат аммония и полиакрилат натрия (Акремон D-1 AA)). Высококонцентрированные дисперсии (с концентрацией твердой фазы 40–60 мас. %) получали аналогичным образом на основании проведенных коллоидно-химических исследований.

Определение размеров и электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы суспензий проводили методами динамического и электрофоретического рассеяния света соответственно на анализаторе частиц и дзета-потенциала NanoBrook 90 Plus Zeta (Brookhaven Instruments, США). Значения pH суспензий определяли с помощью портативного pH-метра HI 991300 (Hanna Instruments, США). Калибровку прибора осуществляли, используя буферные растворы с pH 6.86, 4.00 и 9.18. Относительная погрешность измерений составляла  $\pm 0.1$  единиц pH. С использованием водного раствора аммиака (ОСЧ 25–5) и азотной кислоты (ОСЧ 27–4) варьировали pH дисперсионной среды.

Для изучения седиментационной устойчивости 20%-ную дисперсию ГАП помещали в несколько пробирок, в каждую из которых добавляли различное количество диспергатора. Пробирки периодически встряхивали в течение 12 ч для полной сорбции диспергатора, затем оставляли отстаиваться на 3 сут после чего измеряли высоту седиментационного слоя.

Микроволновое спекание образцов проводили послойно в однородном электромагнитном поле в рабочей камере специализированного гиротронного комплекса, работающего в непрерывном режиме на частоте 24 ГГц с автоматически регулируемой выходной мощностью до 6 кВт [7]. В каждом опыте послойное спекание проводили одновременно на нескольких (4 или 5) образцах. Для повышения однородности температуры в теплоизоляцию из пористого оксида алюминия встраивался внутренний керамический тигель из диоксида циркония (рис. 1). Теплоизоляционная сборка с образцами располагалась в средней части рабочей камеры (характерный размер камеры  $L \approx 50\lambda$ , где  $\lambda = 1.25$  см – длина волны излучения). Температуру измеряли двумя неизолированными платиново-родиевыми термопарами (B-типа), контактирующими с образцами в разных частях тигля (рис. 1), что позволяло контролировать однородность температуры в теплоизоляционной сборке.

В качестве подложки для нанесения слоев использовалась керамика ГАП, изготовленная прессованием в металлической форме исходного порошка с последующим микроволновым спеканием до плотности порядка 80% от теоретической. Слои суспензии на подложку наносили методом дозирующего лезвия (doctor blade). Процессы микроволнового спекания проводили в форвакууме при давлении остаточного воздуха порядка 1 Па. На начальном этапе образцы нагревали до 800°C с относительно медленной скоростью 10°C/мин с целью удаления ПАВ и воды. Затем скорость нагрева увеличивали до 20–30°C/мин, и образцы нагревали до температуры 1150–1180°C без изотермической выдержки так, чтобы плотность об-

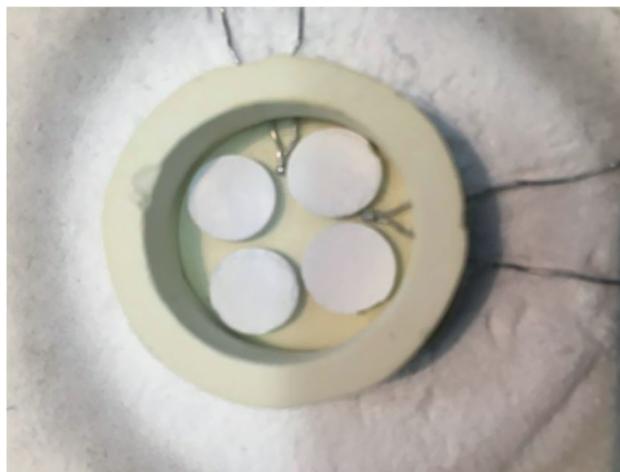


Рис. 1. Фотография четырех образцов ГАП, загруженных в тигель из диоксида циркония для проведения микроволнового спекания.

разцов не превышала 80%. Формирование многослойных систем проводилось по следующей схеме. Первый слой наносили на все подложки. После микроволнового спекания наносили следующий слой на все образцы, за исключением одного, и повторяли процесс спекания всех образцов в том же режиме. По такому же сценарию спекали образцы с последующими нанесенными слоями. В заключительном процессе нагрева максимальная температура составляла 1300 или 1330°C; в последнем случае использовалась изотермическая выдержка в течение 20 мин.

Плотность образцов после спекания измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с точностью 0.01 г/см<sup>3</sup>.

Исследование порошков и микроструктуры слоев (на поперечных сколах спеченных образцов) проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LA (JEOL, Япония).

Образцы с последовательно нанесенными и спеченными слоями ГАП подвергали испытаниям на микротвердость по Виккерсу  $H_v$  на механическом тестере Struers Duramin-5 (Struers, Дания) при нагрузке 9.8 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристики порошка ГАП.** Как свидетельствуют многочисленные экспериментальные результаты, гранулометрический состав исходных порошков оказывает существенное влияние на процесс консолидации, микроструктуру и свойства конечного керамического материала. В данной работе использовался коммерческий порошок ГАП с заявленным производителем размером частиц 0.7–2 мкм и удельной площадью

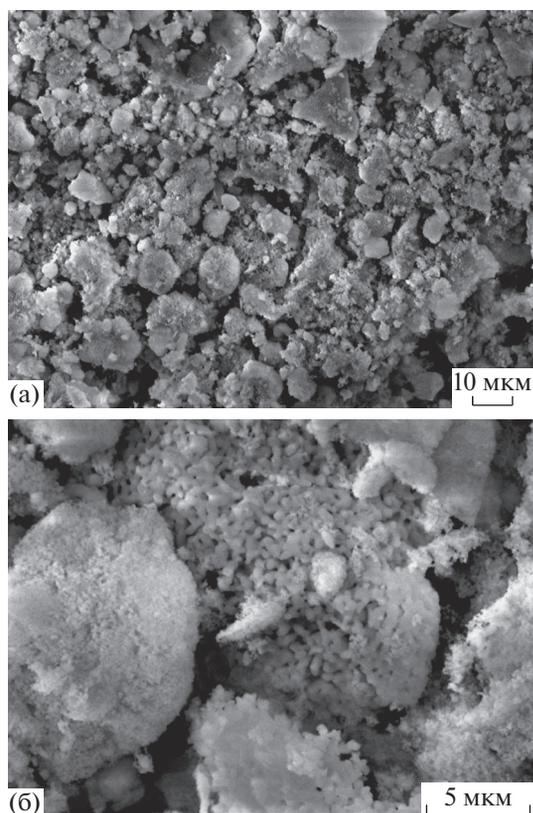


Рис. 2. Микрофотографии исходного порошка ГАП.

поверхности 3–10 м<sup>2</sup>/г. Микрофотографии порошка приведены на рис. 2. Видно, что первичные субмикронные частицы имеют вытянутую форму, иногда разветвленную, и объединены в агломераты, достигающие размеров около 10 мкм. Измеренная удельная площадь поверхности составила  $S_{\text{БЭТ}} = 4.1 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует эквивалентному диаметру частиц  $d_{\text{БЭТ}} = 460 \text{ нм}$ .

На рис. 3 приведены гистограммы распределения частиц суспензии порошка ГАП по размерам до и после ультразвуковой (УЗ) обработки в течение 5 и 20 мин. Проведенные измерения хорошо согласуются с данными электронной микроскопии. Видно двухмодовое распределение частиц по размерам. Практически все первичные частицы исходного порошка ГАП объединены в агломераты с максимумами мод на 2 и 9 мкм. УЗ-обработка суспензии приводит к повышению дисперсности порошка. Увеличение доли микронных частиц после 5 мин УЗ-обработки по сравнению с исходным порошком, вероятно, произошло из-за разрушения более крупных агломератов, размер которых превышает рабочий диапазон прибора. Более продолжительная УЗ-обработка способствует более эффективному разрушению агломератов частиц и уменьшению среднего размера последних. Как видно из гистограммы, после УЗ-обработки

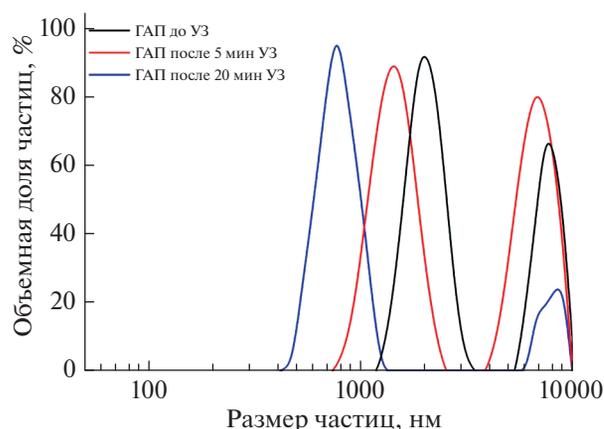


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц суспензии порошка ГАП по размерам до и после УЗ-обработки.

суспензии в течение 20 мин большая доля частиц имеет субмикронный размер, доля частиц микронного размера не превышает 10%. В связи с этим для обеспечения наилучшего покрытия поверхности порошка диспергаторами введение последних проводили в процессе УЗ-диспергирования.

**Стабилизация водных суспензий порошка ГАП.** Одной из важнейших коллоидно-химических характеристик дисперсных систем является их устойчивость к агрегации. Агрегативная устойчивость суспензий зависит от многих факторов, среди которых одним из определяющих является рН дисперсионной среды.

Для оценки стабильности рассматриваемой системы были проведены измерения электрокинетического потенциала (дзета( $\zeta$ )-потенциала) частиц суспензий ГАП при различных значениях рН дисперсионной среды, но постоянной величине концентрации дисперсной фазы. Измерения проводились при концентрации дисперсной фазы 0.05 мас. %. Полученные зависимости приведены на рис. 4.

Исходная водная суспензия ГАП характеризуется слабощелочной средой (рН ~ 7.8) и имеет отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала, равное  $-13 \text{ мВ}$ , что недостаточно для хорошей устойчивости системы только за счет электростатической составляющей. При рН ~ 4.7  $\zeta$ -потенциал достигает нулевого значения (изоэлектрическая точка (ИЭТ)), при котором адсорбция положительно и отрицательно заряженных ионов на поверхности частиц эквивалентна; система в таком состоянии максимально неустойчива. С повышением кислотности среды после ИЭТ  $\zeta$ -потенциал возрастает и приобретает положительное значение за счет преобладания адсорбции на поверхности частиц положительно заряженных  $\text{H}^+$ -ионов. В области рН > 11 количество гидроксидов, адсорбированных на

поверхности частиц, достигает максимума и наблюдается минимум (максимум по абсолютной величине) значений  $\zeta$ -потенциала суспензий ( $\sim -37$  мВ при pH 11.5). В сильноокислой (pH < 3) и сильнощелочной средах (pH > 11.5)  $\zeta$ -потенциал имеет тенденцию к снижению, что можно объяснить теорией ДЛФО. Как в сильноокислой, так и в щелочной средах требуется больше  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  для регулирования значений pH, в результате чего повышается ионная сила суспензии, что приводит к сжатию двойного электрического слоя на частицах и, как следствие, снижению их  $\zeta$ -потенциала. Агрегативно устойчивая суспензия может быть получена при высоком абсолютном значении  $\zeta$ -потенциала частиц ( $>|30|$  мВ), что обусловлено высокой плотностью поверхностного заряда для создания достаточной отталкивающей силы двойного электрического слоя. Данный вид стабилизации хорошо подходит для низкоконцентрированных дисперсий субмикронных порошков, но не очень эффективен в случае высококонцентрированных суспензий, в связи с чем требуется дополнительное введение диспергаторов.

На рис. 5 приведены результаты измерений  $\zeta$ -потенциала частиц ГАП в зависимости от концентрации анионных диспергаторов: Dolapix SE64, Акремона D-1 АА, полиакрилата аммония и цитрата аммония. Исследования проводили при pH > 8.5 ввиду наибольшей степени диссоциации диспергаторов и устойчивости суспензий в этом диапазоне значений pH. Как видно из рис. 5, введение в суспензию цитрата аммония и Dolapix SE64 приводит к повышению значения  $\zeta$ -потенциала частиц от  $|20|$  до  $|37|$  мВ. Кривые имеют схожий характер ввиду близости свойств рассматриваемых диспергаторов. Использование данных добавок также способствует смещению ИЭТ в область меньших pH (на рис. 6 приведены данные по Dolapix SE64, для цитрата аммония наблюдается аналогичная картина) по сравнению с суспензией без добавок (рис. 4). Сдвиг ИЭТ является результатом адсорбции отрицательно заряженных цитрат-ионов на поверхности частиц ГАП. Наиболее высокие абсолютные значения электрокинетического потенциала, требуемые для получения относительно стабильной суспензии, достигаются при концентрации 2 мас. % Dolapix SE64 и 2–2.5 мас. % цитрата аммония. Дальнейшее увеличение количества рассматриваемых диспергаторов практически не изменяет  $\zeta$ -потенциал. Тем не менее, избыточное количество диспергатора может неблагоприятным образом сказываться на стабильности суспензии. Неадсорбированные молекулы диспергатора действуют как свободный электролит, снижая электростатическое отталкивание между частицами за счет сильного экранирования эффективного заряда на частицах. Этот эффект становится более очевидным с увеличением

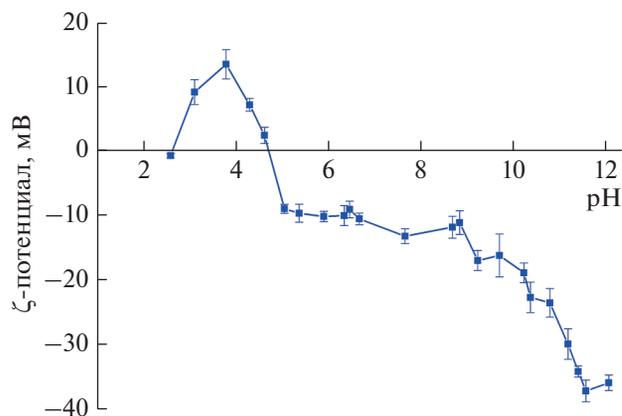


Рис. 4. Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц ГАП от pH для водных суспензий с концентрацией дисперсной фазы 0.05 мас. %.

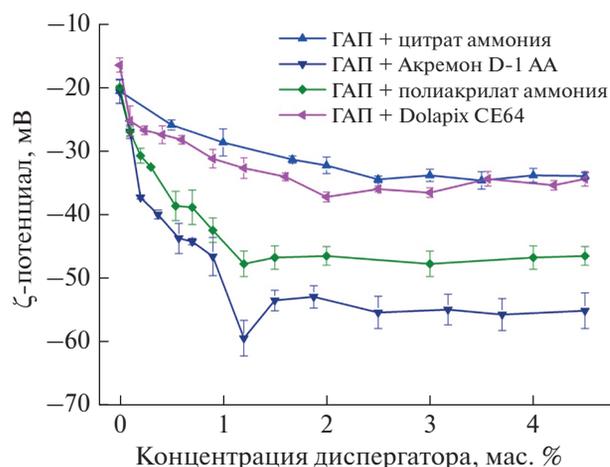


Рис. 5. Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц ГАП от концентрации диспергаторов при pH дисперсионной среды 10.7.

концентрации таких добавок, что приводит к постепенному повышению вязкости дисперсий за счет агрегации частиц.

Несколько иное поведение суспензий ГАП наблюдается при введении в состав Акремона D-1 АА и полиакрилата аммония (рис. 5). Добавление указанных диспергаторов приводит к существенно большему росту электрокинетического потенциала и, как следствие, большей устойчивости суспензий ГАП. Повышение устойчивости дисперсной системы в данном случае происходит за счет комбинации электростатического и стерического факторов, что наиболее эффективно для стабилизации суспензий субмикронных порошков. Наибольшее абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала ( $|60|$  мВ для суспензии с Акремоном D-1 АА и  $|48|$  мВ – с полиакрилатом аммония) соответствует концентрации добавок 1.2 мас. %. Даль-

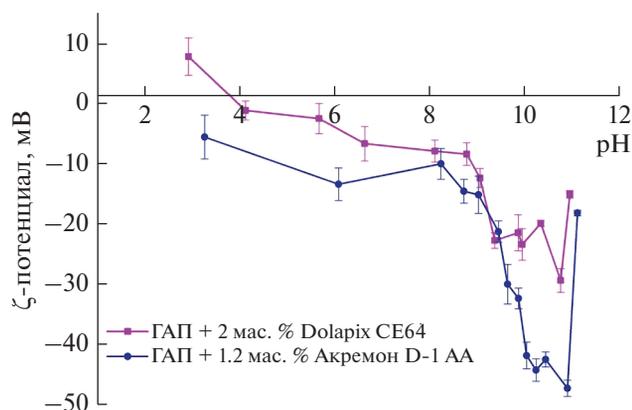


Рис. 6. Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц ГАП от pH суспензий с добавлением диспергаторов.

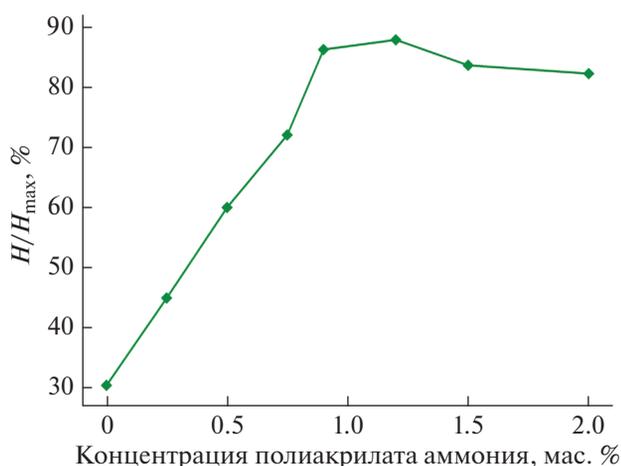


Рис. 7. Зависимость относительной высоты седиментационного слоя от концентрации полиакрилата аммония для суспензий ГАП с концентрацией дисперсионной фазы 20 мас. % при pH 10.8.

нейшее повышение концентрации диспергаторов нецелесообразно ввиду отсутствия их влияния на  $\zeta$ -потенциал и возможности повторной агрегации частиц при их избытке. ИЭТ не была достигнута в исследуемом диапазоне значений pH в присутствии рассматриваемых диспергаторов (на рис. 6 приведены данные по Акремону D-1 АА, для полиакрилата аммония наблюдается аналогичная картина).

На рис. 7 показаны результаты исследования седиментационной устойчивости суспензий ГАП (20 мас. %) в присутствии полиакрилата аммония. Поскольку наибольшая стабильность разбавленных (0.05 мас. %) суспензий наблюдалась в щелочной среде, pH концентрированных суспензий также поддерживали на уровне 10.8. Оценку выполняли путем измерения отношения текущей

высоты мутного слоя после отстаивания в течение 3 сут ( $H$ ) к максимальной высоте ( $H_{max}$ ).

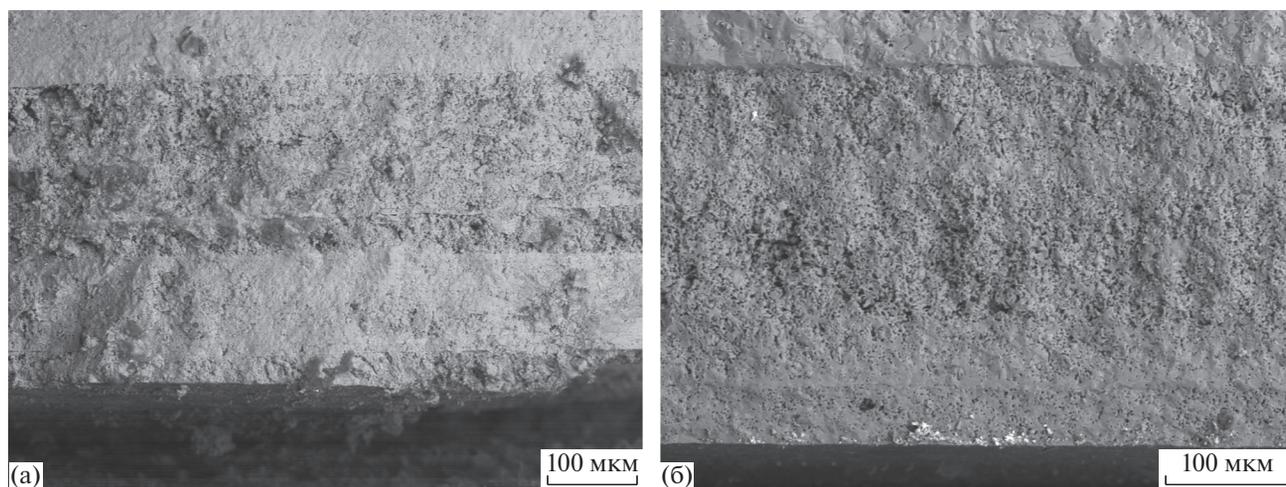
Суспензия ГАП без диспергатора спустя несколько минут после начала эксперимента начинает расслаиваться на два четко различимых слоя: слой осадка и слой прозрачного надосадочного раствора. Относительная высота седиментационного слоя  $H/H_{max}$  составляет  $\sim 30\%$ . Введение в суспензию диспергатора приводит к увеличению  $H/H_{max}$  (соответственно, увеличению агрегативной устойчивости). Наиболее устойчивой (наименее седиментирующей) является суспензия ГАП, содержащая 1.2 мас. % полиакрилата аммония. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами измерений электрокинетического потенциала.

Высококонцентрированные суспензии ГАП были получены при pH дисперсионной среды 10.8 и концентрации полиакрилата аммония 1.2 мас. %. Введение диспергатора позволяет увеличить массу твердой загрузки до 60% при сохранении достаточной текучести суспензии.

**Микроволновое послойное спекание.** Для нанесения слоев ГАП использовали суспензию с содержанием порошка 60 мас. %. Вследствие нанесения суспензии вручную существовала некоторая погрешность в толщине наносимого слоя, но в целом она соответствовала высоте используемого шаблона дозирующего лезвия 150 мкм. Толщина наносимого слоя была достаточно малой для быстрого высыхания воды (пока осуществлялась загрузка образца в камеру для спекания). Длительность цикла спекания составляла около 100 мин, а с учетом ручного нанесения суспензии, загрузки-выгрузки образца и остывания требуемое время на нанесение одного слоя составляло около 2.5–3 ч. Конечная толщина слоя после спекания была около 100 мкм.

Несмотря на то что послойное спекание требует больше времени для создания объемных изделий, чем метод стереолитографии, на наш взгляд, оно имеет ряд преимуществ. Близость плотности каждого слоя после спекания к конечной плотности изделия не требует сложного моделирования процессов усадки. Контроль размеров каждого слоя и, при необходимости, их коррекция – простой и легко автоматизируемый процесс. Моделирование усадки при спекании заготовки, полученной методом стереолитографии, основано на прецизионной воспроизводимости характеристик суспензии, что обуславливает очень высокие эксплуатационные расходы данной технологии. Изготовление суспензии для микроволнового послойного спекания возможно в лабораторных условиях из коммерчески производимых порошков ГАП.

В настоящей работе были получены две серии керамических образцов ГАП методом послойного микроволнового спекания. В каждой серии образ-



**Рис. 8.** Микрофотографии поперечных разломов пятислойной (а) и четырехслойной (б) керамики ГАП (подложка сверху).

цы, отличающиеся количеством нанесенных слоев, спекались одновременно, т.е. имели одинаковую историю нагревов. Первая серия образцов спекалась при максимальной температуре 1300°C без изотермической выдержки, вторая – при 1330°C с изотермической выдержкой 20 мин. Для осуществления указанных режимов нагрева величина микроволновой мощности не превышала 700 Вт в пике и 400 Вт в среднем.

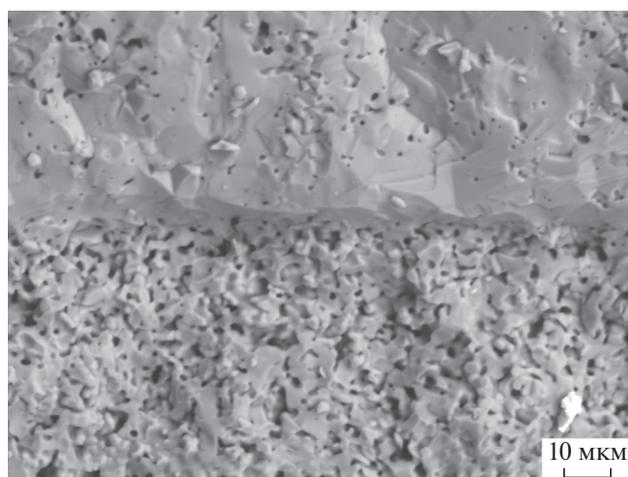
Измеренная плотность пятислойного образца, спеченного при максимальной температуре 1300°C без изотермической выдержки, после сошлифовки подложки составила 70% от теоретической величины плотности ГАП ( $\rho_{\text{теор}} = 3.156 \text{ г/см}^3$ ). Плотность четырехслойного образца, спеченного при максимальной температуре 1330°C с изотермической выдержкой, составила 92%.

На рис. 8 представлены микрофотографии поперечных разломов пятислойного и четырехслойного образцов керамики ГАП. Наружная часть образцов толщиной порядка 100 мкм имеет более плотную структуру вследствие большей вероятности миграции вакансий к поверхности и их разрядки на ней. Это обуславливает практически нулевую открытую пористость и, соответственно, низкое водопоглощение полученной керамики. Более глубокие слои имеют однородную пористую структуру, граница раздела слоев часто неразличима или проявляется тонкой прослойкой материала повышенной плотности, который формируется за счет частичного попадания суспензии в поры предыдущего слоя.

На рис. 9 представлена микрофотография границы раздела подложки и первого нанесенного слоя керамики ГАП. Видно, что, несмотря на высокую скорость нагрева и отсутствие выдержки при максимальной температуре, произошло спе-

кание частиц порошка друг с другом и с подложкой с формированием хорошо закристаллизованных зерен. Средний размер зерна во внутренних слоях составляет около 6 мкм для пятислойного образца (спеченного при 1300°C без выдержки), а в случае более плотного четырехслойного образца (спеченного при 1330°C с изотермической выдержкой 20 мин) – около 8 мкм.

Для качественного прорастания керамического импланта костной тканью необходимо бимодальное распределение пор по размерам. Структура и объем микронных пор определяют скорость биорезорбции керамики, тогда как соответствующие характеристики пор размером 50–500 мкм отвечают за эффективность остеоинтеграции в живые ткани керамики ГАП. В зависимости от места установки



**Рис. 9.** Микрофотография границы раздела подложки (сверху) и первого слоя (снизу) пятислойной керамики ГАП.

**Таблица 1.** Микротвердость по Виккерсу ( $H_v$ ) образцов керамики ГАП с различным количеством слоев в зависимости от условий спекания

Количество слоев	$H_v$ , ГПа ( $t_{\max} = 1300^\circ\text{C}$ , без выдержки)	$H_v$ , ГПа ( $t_{\max} = 1330^\circ\text{C}$ , выдержка 20 мин)
0	$2.5 \pm 0.1$	$2.5 \pm 0.1$
1	$0.2 \pm 0.1$	$1.8 \pm 0.3$
2	$0.3 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.4$
3	$0.4 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.3$
4	$0.4 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.5$
5	$0.4 \pm 0.1$	

импланта различаются и требования к пористой структуре. В полученных из суспензии слоях наблюдаются поры размером 1–5 мкм (рис. 8). Важной особенностью полученной структуры является то, что поры не изолированы (как, например, в подложке), а образуют большей частью связанные каналы. Можно предположить высокую скорость резорбции такой керамики. Для уменьшения скорости резорбции можно использовать спекание при более высокой температуре (например, как во второй серии образцов) и, соответственно, снизить микронную пористость. Крупные поры можно формировать на стадии нанесения слоев удалением ненужного материала. В отличие от методов приготовления шихты с выгорающими добавками, послойное спекание позволяет формировать регулярную структуру пор для обеспечения большей механической прочности керамики ГАП.

В табл. 1 приведены данные микротвердости образцов ГАП из разных серий, содержащих разное количество нанесенных слоев. После вдавливания алмазного индентора не наблюдалось расслоения образцов, что указывает на достаточно высокую изотропность структуры. Достаточно высокая погрешность измерения  $H_v$  связана с невозможностью выполнения более качественной пробоподготовки слоистого образца и невозможностью проведения достаточного количества измерений на одном образце. Микротвердость первого слоя минимальна, а у последующих выше и примерно одинакова. На наш взгляд, это может быть связано с различным распределением пор по размерам. Перед окончательным уплотнением подложка, полученная одноосным прессованием, имела более однородные субмикронные поры, тогда как слои, сформированные из высококонцентрированной суспензии, вероятно, обладали бимодальным распределением пор: субмикронными, образовавшимися вследствие агрегации частиц, и микронными – между агломератами. На стадии

спекания в первую очередь удалялись субмикронные поры, а микронные служили центрами стока вакансий. Если во всех слоях на микронных порах разряжались только собственные вакансии, то в первом слое добавлялись также вакансии подложки. В связи с этим первый слой обладал большей пористостью и, соответственно, меньшей прочностью. Этот механизм хорошо выражен для образцов, полученных при  $t_{\max} = 1300^\circ\text{C}$  без выдержки, и менее выражен в случае более плотных образцов, спеченных при  $t_{\max} = 1330^\circ\text{C}$  с выдержкой 20 мин, где микронная пористость распределилась на большее количество слоев и в значительной степени снизилась.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована устойчивость водных суспензий субмикронного порошка ГАП в зависимости от рН дисперсионной среды и используемых диспергаторов. При значении рН 10.8 и концентрации полиакрилата аммония 1.2 мас. % получены суспензии с массой твердой загрузки 60% и текучестью, достаточной для обеспечения сплошности наносимых слоев методом дозирующего лезвия.

Последующим микроволновым спеканием многослойной заготовки со скоростью нагрева  $30^\circ\text{C}/\text{мин}$  при  $1300^\circ\text{C}$  без изотермической выдержки получена керамика ГАП плотностью 70% от теоретической. Повышение температуры спекания до  $1330^\circ\text{C}$  и применение изотермической выдержки 20 мин позволили увеличить плотность керамики до 92%. Полученная керамика ГАП характеризуется сообщаемой системой внутренних пор размером 1–5 мкм и плотной внешней оболочкой, обеспечивающей практически полное отсутствие водопоглощения. Повышение плотности керамики привело к существенному увеличению микротвердости слоев: с  $\sim 0.4$  ГПа до значений, близких к микротвердости керамики, спеченной из заготовок, полученных одноосным прессованием ( $\sim 2$  ГПа). Данные результаты показывают перспективность дальнейшей разработки аддитивных методов микроволнового послойного спекания для создания керамических изделий.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-11045).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zocca A., Colombo P., Gomes C.M., Günster J. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 1983–2001.

2. *Gao W., Zhang Y., Ramanujan D. et al.* The Status, Challenges, and Future of Additive Manufacturing in Engineering // *Comput. Des.* 2015. V. 69. P. 65–89.
3. *Travitzky N., Bonet A., Dermeik B. et al.* Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials // *Adv. Eng. Mater.* 2014. V. 16. P. 729–754.
4. *Nguyen A.K., Goering P.L., Skoog S.A., Narayan R.J.* Physical Characterization and in vitro Evaluation of 3D Printed Hydroxyapatite, Tricalcium Phosphate, Zirconia, Alumina, and SiAlON Structures Made by Lithographic Ceramic Manufacturing // *MRS Adv.* 2020. V. 5. P. 2419–2428.
5. *Bykov Y.V., Rybakov K.I., Semenov V.E.* High-temperature Microwave Processing of Materials // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. R55–R75.
6. *Curto H., Thuault A., Jean F. et al.* Coupling Additive Manufacturing and Microwave Sintering: A Fast Processing Route of Alumina Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. P. 2548–2554.
7. *Быков Ю.В., Еремеев А.Г., Глявин М.Ю. и др.* Исследовательский гиротронный комплекс миллиметрового диапазона длин волн. I. Описание комплекса. // *Изв. вузов. Радиофизика.* 2018. Т. 61. С. 843–855.
8. *Глявин М.Ю., Морозкин М.В., Цветков А.И. и др.* Автоматизированный микроволновый комплекс на основе работающего в непрерывном режиме гиротрона с рабочей частотой 263 ГГц и выходной мощностью 1 кВт // *Изв. вузов. Радиофизика.* 2015. Т. 58. С. 709–719.
9. *Bykov Y., Egorov S., Ereemeev A. et al.* On the Mechanism of Microwave Flash Sintering of Ceramics // *Materials (Basel).* 2016. V. 9. P. 684.
10. *Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г. и др.* Сверхбыстрое спекание оксидных керамических материалов при микроволновом нагреве // *Журн. техн. физики.* 2018. Т. 88. С. 402.
11. *Egorov S.V., Ereemeev A.G., Kholoptsev V.V. et al.* Rapid Microwave Sintering of Zinc Oxide-Based Varistor Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. P. 6508–6515.
12. *Bykov Y.V., Egorov S.V., Ereemeev A.G. et al.* Ultra-Rapid Microwave Sintering of Pure and  $Y_2O_3$ -doped  $MgAl_2O_4$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 102. № 2. P. 559–568.
13. *Egorov S.V., Ereemeev A.G., Kholoptsev V.V. et al.* On the Correlation Between the Thermal Instability Onset and the Flash Sintering Event // *Scr. Mater.* 2020. V. 174. P. 68–71.
14. *Bykov Y.V., Egorov S.V., Ereemeev A.G. et al.* Flash Microwave Sintering of Transparent  $Yb:(LaY)_2O_3$  Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. P. 3518–3524.
15. *Puzyrev I.S., Lipilin A.S., Ivanov V.V., Yatluk Y.G.* Stabilization of Isopropanol Dispersions of Nanosized Powders of Yttrium Oxide-Stabilized Zirconium Dioxide // *Colloid J.* 2011. V. 73. P. 97–103.
16. *Cesarano J., Aksay I.A., Bleier A.* Stability of Aqueous  $\alpha-Al_2O_3$  Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. P. 250–255.
17. *Hackley V.A.* Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly(acrylic acid): I, Adsorption and Electrostatic Interactions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 80. P. 2315–2325.
18. *Pina A., Nakache E., Feret B., Depaetere P.* Copolymer Polyelectrolyte Adsorption onto Titanium Dioxide // *Colloids Surf., A.* 1999. V. 158. P. 375–384.
19. *Kamiya H., Fukuda Y., Suzuki Y. et al.* Effect of Polymer Dispersant Structure on Electrosteric Interaction and Dense Alumina Suspension Behavior // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 82. P. 3407–3412.
20. *Ahmed Y., Ewais E., El-Sheikh S.* Effect of Dispersion Parameters on the Consolidation of Starch-Loaded Hydroxyapatite Slurry // *Process Appl. Ceram.* 2014. V. 8. P. 127–135.
21. *Tripathi G., Basu B.* A Porous Hydroxyapatite Scaffold for Bone Tissue Engineering: Physico-Mechanical and Biological Evaluations // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 341–349.
22. *Knowles J.* Characterisation of the Rheological Properties and Zeta Potential of a Range of Hydroxyapatite Powders // *Biomaterials.* 2000. V. 21. P. 1387–1392.
23. *Gardini D., Galassi C., Lapasin R.* Rheology of Hydroxyapatite Dispersions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. P. 271–276.

УДК 666.3-13666.7-121621.762.34621.762.52

## ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

© 2022 г. Л. С. Алексеева<sup>1</sup> \*, П. В. Андреев<sup>1</sup>, П. Д. Дрожилкин<sup>1</sup>, М. С. Болдин<sup>1</sup>,  
К. Е. Сметанина<sup>1</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, К. О. Каразанов<sup>1</sup>, Г. В. Щербак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

\*e-mail: [golovkina\\_lyudmila@mail.ru](mailto:golovkina_lyudmila@mail.ru)

Поступила в редакцию 29.12.2021 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Изготовлены порошковые смеси на основе нано- $\text{Si}_3\text{N}_4$  и оксидов иттрия и алюминия. Методом электроимпульсного плазменного спекания при давлении 80 МПа и скорости нагрева  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$  получены образцы керамики с относительной плотностью 95–96%. Микроструктура образцов представляет собой зерна  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  размером  $\sim 0.7$  мкм с распределенной между ними аморфной оксидной фазой. Наибольшая твердость (13.3 ГПа) наблюдалась у образца с мольным соотношением оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 : 1), полученного при температуре спекания  $1770^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** оксинитрид кремния, электроимпульсное плазменное спекание, керамика, плотность

**DOI:** 10.31857/S0002337X22070028

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы популярность набирают керамические материалы на основе ковалентных кремниевых соединений в качестве термоустойчивых конструкционных материалов [1]. В частности, оксинитрид кремния ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) и сиалоны (Si–Al–O–N) благодаря высокой стойкости к тепловому удару, жаропрочности, коррозионной стойкости, стойкости к окислению, износостойкости и низкому коэффициенту температурного расширения являются перспективными материалами для высокоответственных изделий, работающих при повышенных температурах [2–4].

Получение керамики из чистого оксинитрида кремния традиционным спеканием затруднено, так как в исходных порошках  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  содержится много примесных фаз, таких как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , остаточный кремний и т.д. [5]. В связи с этим в настоящее время предлагаются новые способы получения оксинитридных керамик [5, 6]. Известны способы получения плотной керамики из оксинитрида кремния методом горячего прессования порошковых смесей  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  с различными добавками ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и др.) [7–9].

В последние годы популярностью исследователей пользуется технология электроимпульсного (“искрового”) плазменного спекания (ЭИПС) [10], представляющая собой способ высокоско-

ростного горячего прессования. При ЭИПС спекание порошков, предварительно помещенных в графитовую пресс-форму, происходит в вакууме или в инертной среде в условиях приложения одноосного давления. Нагрев (до  $750^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) создается постоянным током, протекающим между пуансонами в импульсном режиме. Высокие скорости спекания обеспечивают незначительный рост зерен, что позволяет создавать ультрамелкозернистые керамики, для чего используют исходное сырье в виде нанопорошков [11].

Ранее методом ЭИПС из нанопорошковой смеси на основе нитрида кремния с добавкой  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  нами была получена керамика  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  [12]. Был сделан вывод, что аморфный нанопорошок ( $< 15$  нм)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в процессе изготовления шихтовых смесей взаимодействует с атмосферой и адсорбирует на своей поверхности кислород. В процессе ЭИПС происходит взаимодействие наночастиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с кислородом, которое обеспечивает условия для образования и роста зерен оксинитрида кремния, а растворение  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при жидкофазном спекании в оксидной спекающей добавке могло привести к появлению твердого раствора замещения, изоструктурного  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , называемого O'-сиалон [13].

Цель настоящей работы – получение и изучение механизма ЭИПС керамики  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  из смеси, синтезированной методом Печини из нанопо-

рошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и нитратов иттрия и алюминия в качестве прекурсоров спекающих добавок состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  в количестве не более 5 мас. % (в пересчете на оксидную фазу). Соотношение нитратов иттрия и алюминия было выбрано из расчета существующих стехиометрических фаз, характерных для системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ , чтобы проследить их возможное влияние на процесс спекания и фазовый состав.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись смеси на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками 5 мас. % оксидов иттрия и алюминия в различных стехиометрических соотношениях, соответствующих иттрий-алюминиевому перовскиту  $\text{YAlO}_3$ , иттрий-алюминиевому оксиду в моноклинной модификации  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  и иттрий-алюминиевому гранату  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . В качестве исходного материала использовался порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (производитель ABCR GmbH, Германия) с размером частиц 15–30 нм и содержанием не менее 98.5 мас. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Керамику получали методом ЭИПС на установке Dr. Sinter model-625 в вакууме. Порошки помещали в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 10.8 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов электрического тока большой мощности (до 3 кА). ЭИПС проводили при давлении 80 МПа до окончания процесса усадки. Давление к образцу прикладывалось одновременно с началом нагрева. Скорость нагрева до 600°C составляла 100°C/мин, нагрев до температуры окончания усадки проводили со скоростью 50°C/мин. Изотермическая выдержка при температуре спекания не применялась. Температура в процессе спекания измерялась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности пресс-формы. Охлаждение образцов проводилось в свободном режиме, вместе с установкой. Для удаления с поверхности образца остатков графита их отжигали в печи ЭКПС-10 на воздухе при температуре 750°C (2 ч).

В процессе ЭИПС с помощью dilatометра установки Dr. Sinter model SPS-625 фиксировалась зависимость усадки порошков от температуры нагрева  $L(t)$ , которая пересчитывалась в температурную зависимость уплотнения  $\rho/\rho_{th}(t)$  в соответствии с процедурой, описанной в работе [14].

Плотность полученных керамик ( $\rho$ ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. Теоретическая плотность оценивалась из соотношения  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} : \text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z = 95 : 5$  мас. %. При расчете теоретической плотности ( $\rho_{th}$ ) керамики плотность  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  принималась равной 2.81,  $\text{YAlO}_3$  – 5.51,  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  – 4.41,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  – 4.55 г/см<sup>3</sup>.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-7000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по методу Галдера–Вагнера [15]. Микроструктуру керамических образцов изучали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490.

Твердость по Виккерсу ( $H_V$ ) определяли с помощью микротвердомера Qness 60A+ при нагрузке 20 Н. Минимальный коэффициент трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) определяли методом Палмквиста на основе измерения максимальных длин трещин от углов отпечатка индентора. При расчете  $K_{Ic}$  величина модуля упругости принималась равной 240 ГПа.

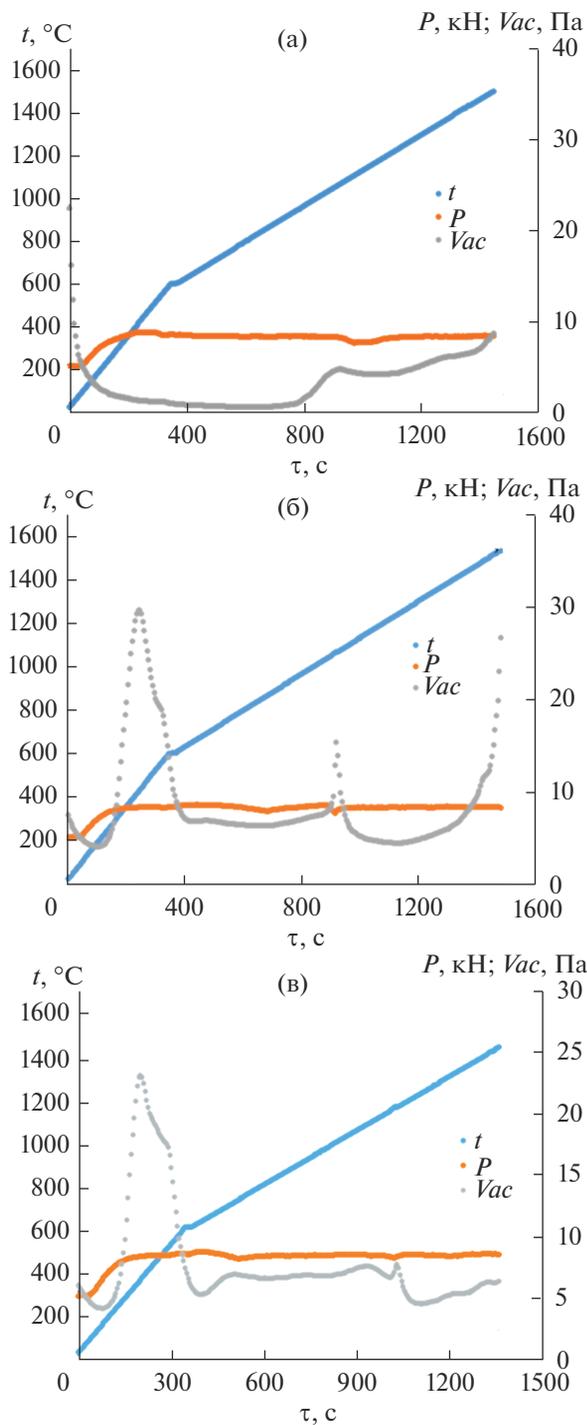
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения смесей составов 95 мас. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 5 мас. % ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) к смеси растворов нитратов иттрия ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , “х. ч.”) и алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , “ч.”), взятых в стехиометрических соотношениях  $\text{YAlO}_3$  (серия 1),  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (серия 2) и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (серия 3), добавляли раствор лимонной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , “х. ч.”) и перемешивали при 80°C. Мольное соотношение лимонной кислоты к суммарному содержанию нитрат-ионов составляло 1 : 1. К полученной смеси добавляли нанопорошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в количестве 95 мас. % (в пересчете на состав  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ ) и высушивали при постоянном перемешивании при температуре 120°C до состояния густого геля. Полученный гель отжигали при температуре 300°C в течение 1 ч.

Результаты РФА порошковой смеси показывают, что пики, соответствующие оксидной фазе и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , отсутствуют, что позволяет сделать вывод об их аморфном состоянии.

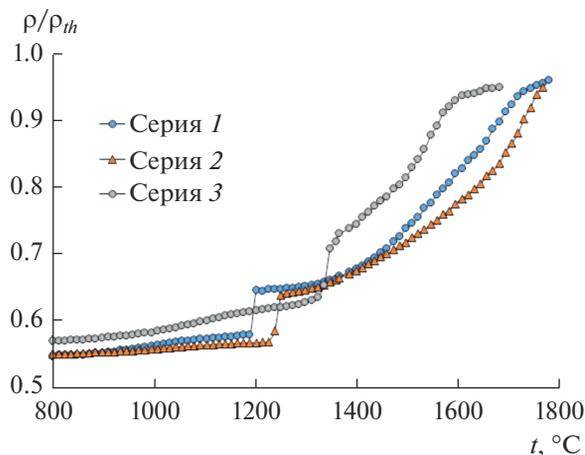
В процессе ЭИПС были получены образцы керамики серий 1, 2, 3 с плотностью 94.8% (2.73 г/см<sup>3</sup>), 95.5% (2.73 г/см<sup>3</sup>) и 96.4% (2.76 г/см<sup>3</sup>) соответственно. Образцы не имели видимых макродефектов.

Как видно из представленных на рис. 1 диаграмм ЭИПС “время ( $\tau$ , с)—температура ( $t$ , °C)—приложенное давление ( $P$ , МПа)—давление вакуума ( $Vac$ , Па)”, при нагреве порошков наблюдается резкое снижение уровня вакуума, что свидетельствует о протекании химических реакций и диссоциации с поверхности образцов элементов, входящих в состав спекаемых керамик. Для образца серии 1 наблюдается резкое снижение уровня вакуума до величины, близкой к нулю в интервале температур 500–800°C (время процесса  $\tau = 300\text{--}600$  с), и затем незначительное снижение уровня вакуума в интервале температур 1100–1200°C ( $\tau = 1000\text{--}1080$  с) (рис. 1а). Первый минимум связан



**Рис. 1.** Диаграммы зависимости температуры ( $t$ ), давления пресса ( $P$ ) и уровня вакуума ( $Vac$ ) от времени процесса ЭИПС образцов керамики серий 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

с разложением промежуточных продуктов синтеза оксидной добавки. Аналогичный двухстадийный характер уменьшения уровня вакуума наблюдается при ЭИПС образцов серий 2 и 3, но температурные интервалы протекания реакций



**Рис. 2.** Зависимости уплотнения образцов керамики от температуры нагрева в процессе ЭИПС.

диссоциации смещены в область больших температур нагрева, а интенсивность снижения вакуума в области низкотемпературного отжига оказывается меньше, чем для образца серии 1.

Анализ представленных на рис. 2 кривых уплотнения  $\rho/\rho_{th}(t)$  показывает, что кинетика спекания схожа для всех образцов. Зависимости  $\rho/\rho_{th}(t)$  имеют немонотонный характер с ярко выраженной стадией скачкообразной (“лавинообразной”) усадки при пониженных температурах нагрева. Стадия интенсивной усадки нанопорошков начинается при температурах  $\sim 1200, 1240$  и  $1350^\circ\text{C}$  для образцов серий 1, 2 и 3, а завершается при температурах  $1755, 1730$  и  $1610^\circ\text{C}$  соответственно. Предельная величина уплотнения для всех образцов составляет  $0.95\text{--}0.96$ , но достигается при различных температурах. Для образцов серий 1 и 2 температуры, при которых достигается максимальное уплотнение, составляют примерно  $1740$  и  $1770^\circ\text{C}$  соответственно. Керамика серии 3 достигает максимального уплотнения при температуре  $1640^\circ\text{C}$ . Таким образом, скорость уплотнения керамического образца серии 3 является самой высокой, а температура спекания – самой низкой.

По данным РФА, состав керамики представлен преимущественно кристаллической фазой  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (PDF № 01-075-5608) и фазой  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (PDF № 01-071-0623) (рис. 3). Содержание фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  по оценкам, выполненным методом корундовых чисел, не превышает 2% в образцах серий 1 и 3 и 5% в керамике серии 2. Пики фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  имеют небольшую интенсивность и уширены, что говорит о малом размере ОКР. Параметры элементарной ячейки фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  имеют равные в пределах погрешности значения около  $a = 8.87(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.49(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.85(1) \text{ \AA}$  для всех образцов, что соответствует  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  по базе дан-

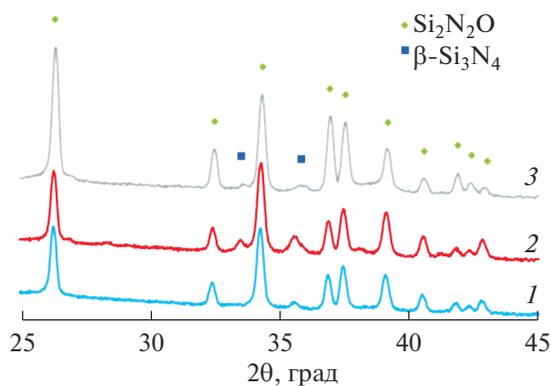


Рис. 3. Дифрактограммы образцов керамики серий 1–3.

ных ICSD (№ 34025) и заметно ниже характерных параметров для  $O'$ -сиалона, имеющего ту же кристаллическую модификацию.

По нашему мнению, очень быстрая усадка порошковой смеси на начальной стадии ЭИПС может быть связана с лавинообразной кристаллизацией оксинитрида кремния из наноструктурированного нитрида кремния с адсорбированным на поверхности частиц кислородом. Различия температур, при которых этот процесс запускается, вероятно, связано с составом спекающей оксидной добавки. Аналогичные различия характерны и для спекания  $Si_3N_4$  [16].

Параметры элементарной ячейки фазы  $\beta-Si_3N_4$  установить не удалось ввиду малости ее объемной доли и размеров ОКР, поэтому не исключено, что в ней содержатся примесные катионы  $Al^{3+}$  и  $Y^{3+}$ . В этом случае, по нашему мнению, корректнее говорить о фазе  $\beta$ -сиалона, изоморфной  $\beta-Si_3N_4$ . Дифракционные пики, соответствующие оксидам, не выявлены, что позволяет говорить об их аморфном состоянии. Размеры ОКР для всех образцов составляют 0.71–0.73 мкм.

Микроструктура спеченных образцов состоит из темно-серых зерен  $Si_2N_2O$  размером менее 1 мкм (рис. 4), что коррелирует с оценкой ОКР. Между зернами  $Si_2N_2O$  располагаются светлые частицы оксидов размером менее 0.5 мкм. В микроструктуре наблюдается остаточная нано- и микропористость; средний размер пор не превышает 0.3 мкм. В качестве примера на рис. 4в единичные крупные поры указаны желтыми стрелками.

Микротвердость  $H_v$  образцов серий 1, 2, 3 составила  $12.2 \pm 0.7$ ,  $13.3 \pm 0.5$ ,  $10.9 \pm 0.6$  ГПа соответственно. Минимальный коэффициент трещиностойкости  $K_{Ic}$ , рассчитанный по длине максимальной радиальной трещины, для образцов данных серий составил  $1.5 \pm 0.1$ ,  $1.6 \pm 0.2$  и  $1.2 \pm 0.1$  МПа  $m^{1/2}$  соответственно. Низкие значения коэффициента трещиностойкости обусловлены,

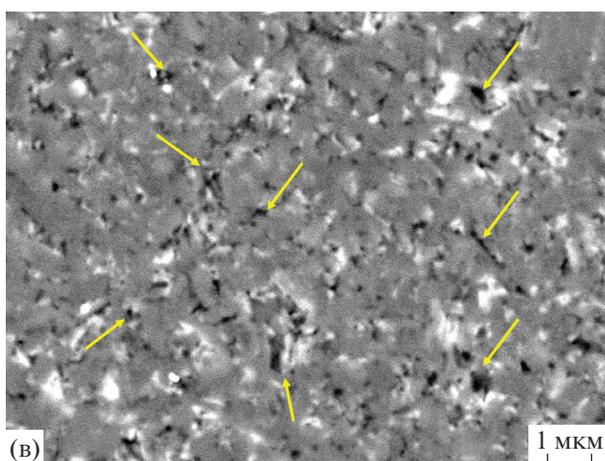
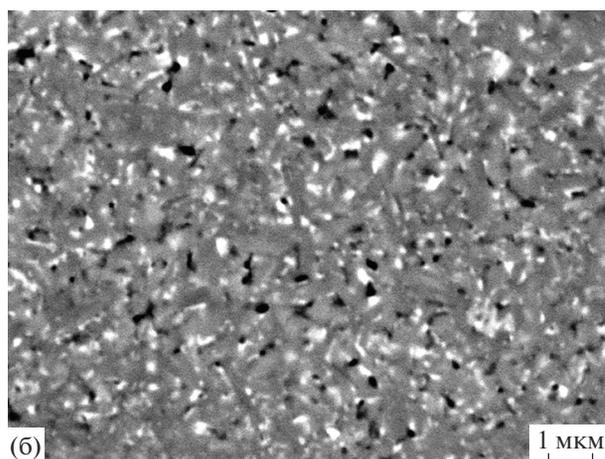
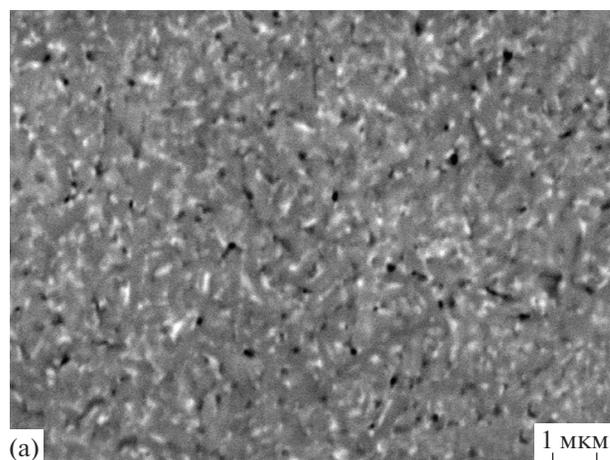


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образцов керамики серий 1 (а), 2 (б), 3 (в).

очевидно, наличием нано- и микропор в структуре, которые могут являться областями зарождения микротрещин при нагружении.

Для анализа механизмов высокоскоростного спекания использовали две взаимно дополняющих друг друга модели: модель Янга–Катлера [17]

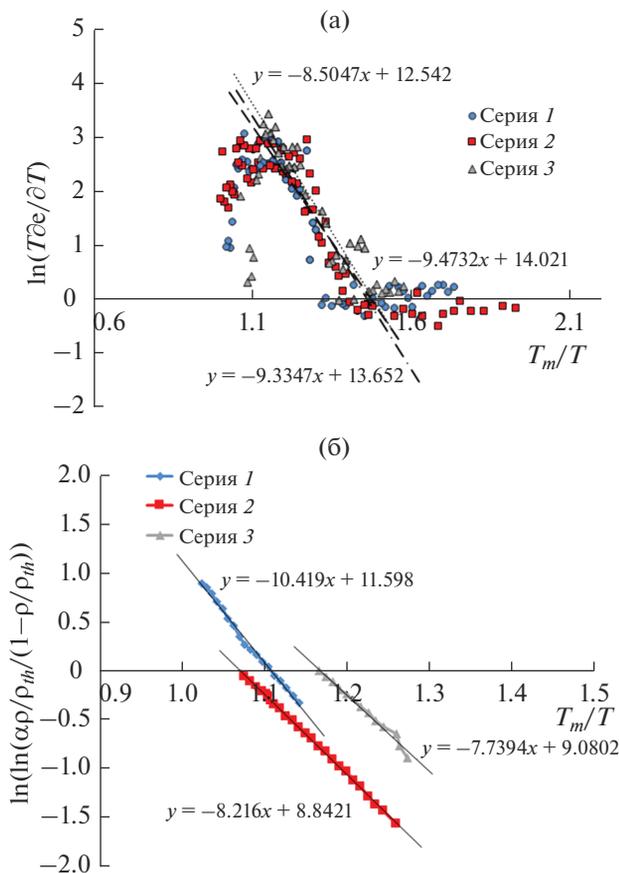


Рис. 5. Иллюстрация к расчету энергии активации ЭИПС в рамках модели Янга–Катлера (а), в рамках модели диффузного растворения пор (б).

и модель диффузионного растворения пор вблизи границ зерен в мелкозернистых материалах [14].

Модель Янга–Катлера описывает начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также вязкого течения материала [17]. В соответствии с [17], угол наклона зависимости усадки от температуры в координатах  $\ln(T\delta\epsilon/\delta T) - T_m/T$  соответствует эффективной энергии активации спекания  $mQ_{s1}$ , где  $m$  – коэффициент, зависящий от доминирующего механизма спекания ( $m = 1/3$  для случая зернограничной диффузии,  $m = 1/2$  для объемной диффузии,  $m = 1$  для вязкого течения),  $T_m$  – температура плавления ( $T_m = 1970$  К).

Зависимости  $\ln(T\delta\epsilon/\delta T) - T_m/T$  на стадии интенсивной усадки для исследуемых образцов имеют традиционный двухстадийный характер (рис. 5а). Анализ полученных результатов показывает, что эффективная энергия активации ЭИПС ( $mQ_{s1}$ ) на стадии интенсивной усадки составляет  $\sim(7.7-9.5)kT_m$ . В области высоких температур спекания угол наклона зависимости

$\ln(T\delta\epsilon/\delta T) - T_m/T$  становится отрицательным (рис. 5а) и для анализа кривых уплотнения корректнее использовать модель диффузионного растворения пор [17].

В рамках модели диффузионного растворения пор энергия активации спекания  $Q_{s2}$  может быть определена по углу наклона зависимости  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{th}/(1-\rho/\rho_{th}))) - T_m/T$ , где  $\alpha = 0.5-0.62$  – коэффициент уплотнения прессовки, пропорциональный насыпной плотности порошков (рис. 5б). Проведенный анализ показал, что энергия активации  $Q_{s2}$  для образцов серий 1–3 составляет  $\sim(7.7-10.4)kT_m$ .

Таким образом, значения эффективной энергии активации  $mQ_{s1}$ , рассчитанной в рамках модели Янга–Катлера [17], и значения энергии активации  $Q_{s2}$ , рассчитанной в рамках модели диффузионного растворения пор, оказываются близки друг к другу. Это означает, что величина коэффициента  $m$  близка к единице ( $m \sim 1$ ), что соответствует случаю вязкого течения материала в условиях горячего прессования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Печини получены порошковые смеси на основе нанесенных на поверхность частиц  $Si_3N_4$  оксидов иттрия и алюминия в роли спекающей добавки состава  $Al_2O_3-Y_2O_3$  в количестве 5 мас. % (в пересчете на оксидную фазу). Соотношение ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  выбрано из расчета существующих стехиометрических фаз иттрий-алюминиевого перовскита  $YAlO_3$ , иттрий-алюминиевого оксида в моноклинной модификации  $Y_4Al_2O_9$  и иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$ .

Методом ЭИПС получены образцы керамики, состоящие из кристаллических частиц  $Si_2N_2O$  размером около 0.7 мкм. Наибольшая твердость (13.3 ГПа) наблюдалась у образца с добавкой оксидов иттрия и алюминия в мольном соотношении  $Y^{3+} : Al^{3+} = 2 : 1$ , спеченного при температуре 1770°C.

С использованием модели Янга–Катлера и модели диффузионного растворения пор показано, что основным механизмом уплотнения порошков на стадии интенсивной усадки является процесс вязкого течения материала в условиях горячего прессования.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ для молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-4584.2021.1.3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Hou Q., Tian L. et al. Effect of in situ Synthesis of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  on Microstructure and the Mechanical Properties of Fused Quartz Ceramic // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 8725–8729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.111>
2. Riley F.L. Silicon Nitride and Related Materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 245–265. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2000.TB01182.X>
3. Ohashi M., Kanzaki S., Tabata H. Processing, Mechanical Properties, and Oxidation Behavior of Silicon Oxynitride Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. P. 109–114. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00136-0](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00136-0)
4. Radwan M., Kashiwagi T., Miyamoto Y. New Synthesis Route for  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  Ceramics Based on Desert Sand // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 2337–2341. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00040-2)
5. Inagaki Y., Ohji T., Kanzaki S., Shigegaki Y. Fracture Energy of an Aligned Porous Silicon Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 1807–1809. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2000.TB01468.X>
6. Kawai C., Yamakawa A. Effect of Porosity and Microstructure on the Strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : Designed Microstructure for High Strength, High Thermal Shock Resistance, and Facile Machining // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 2705–2708. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03179.x>
7. Billy M., Boch P., Dumazeau C. et al. Preparation and Properties of New Silicon Oxynitride Based Ceramics // *Ceram. Int.* 1981. V. 7. № 1. P. 13–18. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(81\)90033-X](https://doi.org/10.1016/0272-8842(81)90033-X)
8. Fruhstorfer J., Kerber F., Weigelt C. et al. Activated Reaction Synthesis of Silicon Oxynitride from Silica and Silicon Nitride // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 7. P. 8467–8475. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.044>
9. Tong Q., Wang J., Li Z., Zhou Y. Low-Temperature Synthesis/Densification and Properties of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  Prepared with  $\text{Li}_2\text{O}$  Additive // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 16. P. 4767–4772. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.004>
10. Tokita M. Pulse Electric Current Synthesis and Processing of Materials // *Development of Advanced Spark Plasma Sintering (SPS) Systems and Its Industrial Applications* / Eds. Munir Z.A. et al. 2006. New Jersey: Wiley. P. 314.
11. Nishimura T., Xu X., Kimoto K., Hirosaki N., Tanaka H. Fabrication of Silicon Nitride Nanoceramics – Powder Preparation and Sintering: A Review // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2007. V. 8. P. 635–643. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.006>
12. Andreev P., Rostokina E., Alekseeva L. et al. Spark Plasma Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -YAG Nanocomposite // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1014. P. 1–4. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012002>
13. Trigg M.B., Jack K.H. The fabrication of O'-Sialon Ceramics by Pressureless Sintering // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 481–487. <https://doi.org/10.1007/bf01174673>
14. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г. и др. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  // *Журн. неорганической химии.* 2015. Т. 60. № 8. С. 1088–1094.
15. Halder N.C., Wagner C.N.J. Separation of Particle Size and Lattice Strain in Integral Breadth Measurements // *Acta Crystallogr.* 1966. V. 20. P. 312–313. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66000628>
16. Petzow G., Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics // *High Performance Non-Oxide Ceramics II. Structure and Bonding* / Ed. Jansen M. V. 102. Berlin: Springer, 2002. [https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6_2)
17. Young W.S., Cutler I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. № 12. P. 659–663. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x>

УДК 66.011

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ

© 2022 г. В. М. Ретивов<sup>1</sup>, А. М. Гонопольский<sup>1</sup>, \*, Д. А. Макаренков<sup>1</sup>,  
В. И. Назаров<sup>1</sup>, А. П. Попов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, ул. Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

\*e-mail: amgonopolsky@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 26.04.2022 г.

Рассмотрен многостадийный физико-химический процесс утилизации отработанных кобальтсодержащих источников тока, состоящий из стадии вскрытия в шредере, вторичного измельчения в ножевой роторной мельнице, механического измельчения электродных масс в шаровой мельнице с последующим химическим выщелачиванием и экстракцией, позволяющий увеличить выход кобальтсодержащих соединений. При описании совокупности процессов механического измельчения и химического разложения авторы опирались на результаты исследований процессов механохимического разложения для щелочных металлов [1]. Для анализа влияния комплекса механических и технологических воздействий на эффективность получения целевых продуктов методами теории подобия и размерностей получены определяющие безразмерные критерии и критериальные соотношения.

**Ключевые слова:** утилизация, механохимическое разложение, кобальтсодержащие соединения, критериальные соотношения, критерии подобия

**DOI:** 10.31857/S0002337X22070120

### ВВЕДЕНИЕ

Предложенный в работе [2] технологический процесс утилизации химических источников тока основан на механохимическом разложении (МХР) электродных масс с целью получения вторичных кобальтсодержащих соединений. Стадия вскрытия отработанных кобальтсодержащих источников тока проводилась на опытно-экспериментальном шредере ИМ-2х200 с подачей в камеру дробления инертной среды аргона для предотвращения процессов горения и взрыва при вскрытии: давление газа на входе  $P_{\text{вх}} = 150$  атм; давление газа на выходе  $P_{\text{вых}} = 2$  атм; расход газа  $Q = 13$  л/мин, частота вращения валов в шредере  $n_1 = 46$  об./мин. Стадия вторичного измельчения отработывалась на ножевой роторной мельнице ЛНМ-120 при постоянной частоте вращения ножей  $n_2 = 1500$  об./мин. Процесс измельчения при МХР изучали в шаровой барабанной мельнице при постоянном времени помола  $\tau = 2$  ч, диаметре мелющих тел  $d_{\text{ш}} = 12$  мм и при различных частотах вращения барабана  $n_3 = 104–112$  об./мин. Полученный порошок загружали в реактор с верхнеприводной ме-

шалкой для проведения двухстадийных процессов выщелачивания и экстракции. Выщелачивание проводилось при температуре  $t = 70–80^\circ\text{C}$  со следующими реагентами: дистиллированная вода, лимонная кислота. Экстракция проводилась при температуре  $t = 20–30^\circ\text{C}$  со следующими реагентами: оксалат аммония, трифосфат натрия. Физико-химические свойства кобальтсодержащих соединений исследовали методами электронной микроскопии.

Как показано в [3], основные закономерности МХР электродных масс определяются разупорядочением структуры, процессами ее релаксации с освобождением запасенной энергии и подвижностью атомов. Экспериментально нами ранее было доказано, что интенсивность внутренних изменений электродной массы зависит от физико-химических характеристик источника тока и от условий его механического измельчения. Для задач МХР важно явление межузельных атомов, являющихся центрами развития топохимических превращений; возникновение разорванных связей и создание химически активных новых поверхностей. В том случае, когда скорость деформирования

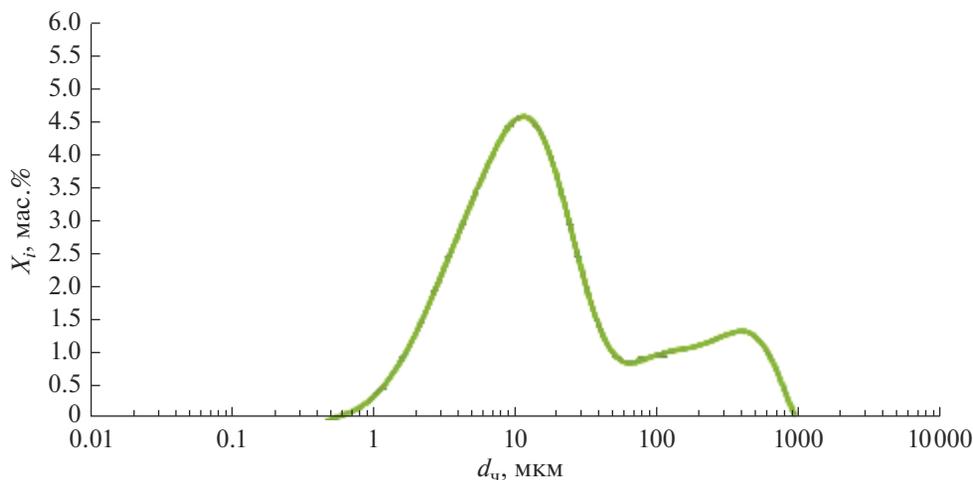


Рис. 1. Гранулометрический состав электродных масс после измельчения.

массы вещества (1-й фактор) и скорость образования продуктов химической реакции (2-й фактор) сильно различаются, действует только первый фактор и релаксационные процессы завершаются. В результате образуются вторичные кобальтсодержащие соединения. Для оценки эффективности действия первого фактора необходимо определить энергетический выход соответствующих процессов.

Целью работы является исследование возможности увеличения концентрации кобальтсодержащих соединений в продуктах переработки кобальтсодержащих источников тока после всех стадий МХР с применением методов теории подобия и размерностей, а также метода визуализации экспериментальных данных.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические параметры процессов измельчения определялись с помощью измерения среднего размера частиц на лазерном гранулометре SK LAZER MICRON SIZER. Для гранулометрического анализа используется метод лазерной дифракции. Распределение частиц по размерам вычисляется на основании измеренной угловой зависимости света, рассеянного частицами диспергированного образца. Как показано в [4], при дроблении реализуются следующие типы воздействия на частицы: ударное; шлифовка раздробленных частиц; истирание частиц, взаимодействующих друг с другом. Процесс измельчения электродной массы проводился в течение 2 ч при частоте оборотов барабана 104–112 об./мин. Эти измерения, подтвержденные ситовым анализом после помола, показали, что наибольшая доля пришлась на частицы размером 30–35 мкм. Результат определения гранулометрического состава частиц после помола в шаровой барабанной

мельнице с использованием лазерного гранулометра SK LAZER MICRON SIZER представлен на рис. 1.

Химический и фазовый состав измельченных частиц  $\text{LiCoO}_2$  исследован методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием оборудования Bruker® D2 Phaser XE-T. Мощность медной рентгеновской трубки составляла 300 Вт. Съемка велась при углах  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  в стандартной кювете для порошковых образцов при вращении 30 об./мин. Идентификация с оценкой содержания фаз проводилась по корундовому числу идентифицированных соединений. При этом использовался программный продукт DIFFRAC.EVA, входящий в пакет программ DIFFRAC.SUITE Bruker®, с применением кристаллографических баз данных PDF-2 и PDF-4 Minerals, актуализированных на февраль 2022. Результаты РФА представлены в табл. 1, а дифрактограммы – на рис. 2 и 3.

Установлено присутствие трех фракций (табл. 1). При этом концентрация кобальтсодержащих соединений в продуктах переработки источников тока в среднем колеблется в диапазоне от 18.4 до 21.2 мас. % от их исходного содержания. Для увеличения концентрации соединений кобальта предложена технология МХР электродных масс.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах по утилизации кобальтсодержащих источников тока насыпная плотность электродных материалах растет с 2.1 до 2.4 г/см<sup>3</sup>, что соответствует данным [2] по увеличению пористости в среднем на 8–12%. Природу МХР можно представить как укрупнение микрорельефа поверхности частиц, деформирование и разрыв химических связей с изменением механиче-

**Таблица 1.** Результаты РФА электродных масс после измельчения

Фаза	С, мас. %	
	$d_q = 100\text{--}200$ мкм	$d_q = 56\text{--}100$ мкм
С (графит)	81.6	78.8
LiCoO <sub>2</sub>	11.6	8.5
Li <sub>0.08</sub> (Ni <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.15</sub> Co <sub>0.15</sub> ) <sub>1.03</sub> O <sub>2</sub>	6.8	12.7

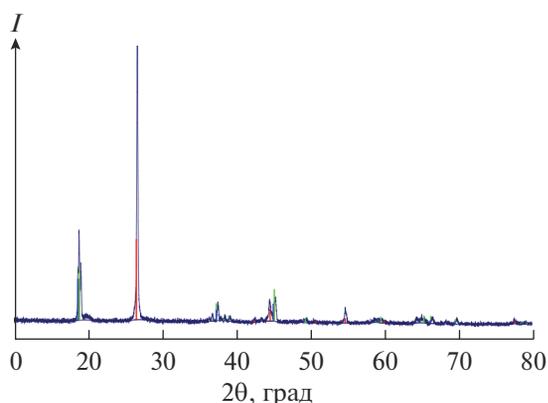
ской деформационной подвижности. Для этого необходимо преодолеть энергетический барьер [5] за счет увеличения подводимой механической энергии, достаточной для разрыва химических связей в макромолекуле кобальтата лития (LiCoO<sub>2</sub>). Необходимо отметить, что данные [5, 6] по определению энергии разрыва химических связей  $E_x$  при МХР значительно различаются из-за пренебрежения потерями энергии на соударение мелющих тел различной формы между собой  $E_m$  и со стенками барабанов  $E_6$  различных конструкций шаровых мельниц и дезинтеграторов. Учет потерь на соударение мелющих тел между собой и стенками барабана позволил определить величину разрыва химических связей, равную 7265 кДж/кг [5]. Это совпадает с расчетной величиной 9785 кДж/кг [6] во всем диапазоне измеряемых параметров с точностью до 5.7%.

Анализ результатов экспериментов, представленных в табл. 2, показал, что определяющими параметрами для МХР также являются:  $E_m$  – модуль упругости электродных масс;  $v$  – скорость соударения частиц;  $\sigma$  – предел прочности при сжатии электродных масс;  $\eta$  – коэффициент Пуассона;  $\rho$  – плотность электродных масс;  $D_0$ ,  $D_k$  – характерный диаметр частиц до и после МХР;  $L$  – диаметр барабана размольного аппарата;  $i$  – степень измельчения;  $T$  – время процесса

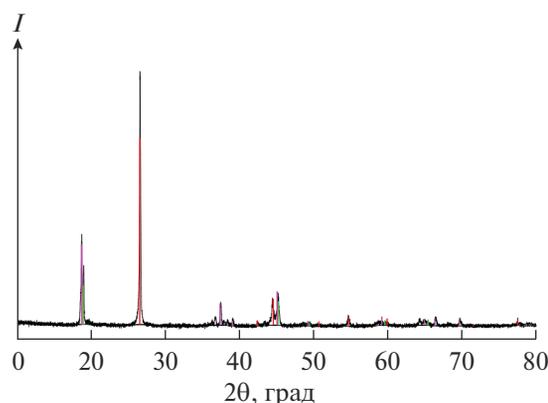
МХР;  $g$  – ускорение;  $k$  – константа скорости реакции разрыва химических связей кобальта;  $l_0$  – характерная длина пути реакции МХР;  $u$  – скорость перемещения частиц электродной массы при МХР;  $m_1$  – общая масса кобальтсодержащих источников тока перед стадией вскрытия в шредере;  $m_2$  – общая масса частиц кобальтсодержащих источников тока при подаче на стадию измельчения в ножевую роторную мельницу;  $\tau_1$  – время процесса вскрытия;  $\tau_2$  – время измельчения в ножевой роторной мельнице;  $m_3$  – общая масса партии частиц при подаче на стадию помола в шаровую барабанную мельницу;  $\tau_3$  – время процесса помола в шаровой барабанной мельнице;  $\tau_4$  – время процесса выщелачивания жидкость–твердое и экстракции жидкость–жидкость;  $m_5$  – масса осадка после выщелачивания и экстракции.

Анализ размерностей указанных выше параметров процесса МХР, по методике [7], показал, что из них может быть составлено 7 независимых безразмерных критериев, определяющих эффективность процесса получения целевых продуктов:

$\Pi_1 = E_{x,c}/(E_m + E_6 + E_y)$  – критерий энергоэффективности процесса МХР ( $E_{x,c}$  – энергия химической связи,  $E_y$  – энергия удара);  $\Pi_2 = \rho_0/\rho_k$  – критерий уплотнения;  $\Pi_3 = D_0/D_k$  – критерий измельчения;  $\Pi_4 = vT/L$  – критерий гомохрон-



**Рис. 2.** Дифрактограмма электродных масс с диаметром  $d_q = 100\text{--}200$  мкм после измельчения: графит (С) – красные пики, LiCoO<sub>2</sub> – зеленые пики, Li<sub>0.08</sub>(Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.15</sub>Co<sub>0.15</sub>)<sub>1.03</sub>O<sub>2</sub> – синие пики.



**Рис. 3.** Дифрактограмма электродных масс с  $d_q = 56\text{--}100$  мкм после измельчения: графит (С) – красные пики, LiCoO<sub>2</sub> – зеленые пики, Li<sub>0.08</sub>(Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.15</sub>Co<sub>0.15</sub>)<sub>1.03</sub>O<sub>2</sub> – розовые пики.

Таблица 2. Основные технологические параметры процесса утилизации источников тока по стадиям

$m_1$ , Г	$\tau_1$ , мин	$m_2$ , Г	$\tau_2$ , мин	$m_3$ , Г	$d_{ч1}$ , мм	$n_3$ об./мин	$m_4$ , Г	$d_{ч2}$ , мкм	$\tau_4$ , мин	Т : Ж	рН	$n_4$ , об./мин	$t_{в/эк}$ , °С	Экстрагент	$m_5$ , Г	$C_1(Co)$	$C_1(Li)$	$C_2(Co)$	$C_2(Li)$
										выщелачивание и экстракция									
шредерное вскрытие					роторно-ножевое измельчение					МХР в шаровой мельнице									
149.2	4.5	140.0	40	127.0	1.5	104	122.0	40	120	1 : 10	8.9	800	70	H <sub>2</sub> O	101.4	11.4	1.4	—	—
150.0	5.0	138.5	40	123.7	1.2	108	118.6	45	1 : 12	9.1	750	75			98.3	11.2	1.5		
921.2	7.0	880.0	260	835.5	1.0	112	117.0	40	1 : 11	8.9	800	80			95.3	11.3	1.2		
1 000	8.0	945.4	260	862.7	1.0	112	135.6	35	1 : 9	9.2	800	80			95.0	11.2	2.0		
	9.0	951.3	275	870.4	1.3	104	125.0	50	1 : 8	8.7	750	75			99.9	11.5	3.0		
	9.0	950.8	265	866.7	1.4	108	174.6	55	1 : 10	8.7	750	80			100.5	11.3	3.2		
	8.5	934.6	272	884.0	2.0	104	183.0	50	1 : 10	8.9	700	70			103.4	11.2	1.4		
	9.5	937.8	270	889.7	1.0	104	126.0	45	1 : 13	2.5	750	80	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	95.41	0.62	0.16		
	9.0	940.3	280	896.3	1.0	108	136.4	30	45	1 : 13	4.6	350	25	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.62	—	13.8	0.17	
	9.0	952.6	285	894.2	1.0	108	137.0	40	45	1 : 13	4.54	350	25	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Нет*		0.05	0.13	

Примечание.  $t_{в/эк}$  – температура выщелачивания/экстракции;  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации после выщелачивания и экстракции соответственно, мас. %.  
\* Осадок не образуется.

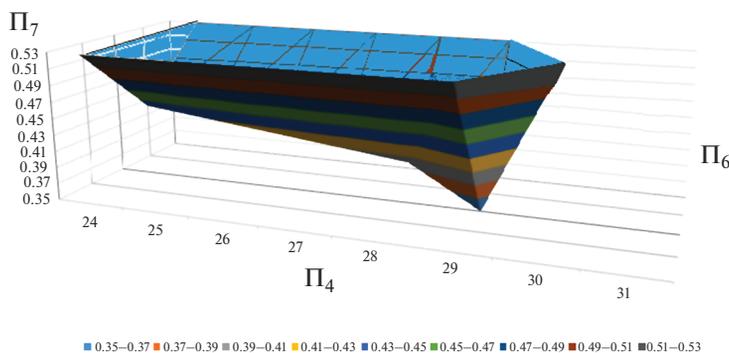


Рис. 4. Пример решения задачи визуализации в виде трехмерного сегмента области режимов МХР.

ности;  $\Pi_5 = gL/v^2$  – критерий Фруда;  $\Pi_6 = kl_0/u$  – критерий Дамкеллера, характеризующий относительную интенсивность кинетических и внешних диффузионных процессов;  $\Pi_7 = C_k/C_{исх}$  – критерий обогащения электродной массы целевым продуктом.

Обработка экспериментальных данных, скомпонованных в виде независимых безразмерных критериев методом, изложенным в работе [7], показала, что критериальное уравнение, позволяющее рассчитать производительность процесса МХР может быть представлено в виде

$$\Pi_7 = 0.42\Pi_2^{0.186}\Pi_3^{0.29}\Pi_4^{0.91}\Pi_5^{0.34}\Pi_6^{0.71}. \quad (1)$$

Диапазон изменения критериев, рассчитанных по результатам экспериментов, составлял:

$\Pi_1$  – от 0.2 до 0.27;  $\Pi_2$  – от 0.051 до 0.29;  $\Pi_3$  – от 400 до 486;

$\Pi_4$  – от 24.2 до 32.9;  $\Pi_5$  – от 0.25 до 0.41;  $\Pi_6$  – от 2.5 до 3.4.

Учитывая, что  $\Pi_1^{c_1} \ll 1$  в (1), можно полагать, что энергетический критерий  $\Pi_1$  при проведении процесса МХР в барабанных шаровых мельницах практически не влияет на его эффективность. Это может свидетельствовать о том, что в условиях МХР энергетический барьер, необходимый для разрыва химических связей в макромолекуле кобальтата лития ( $\text{LiCoO}_2$ ), преодолевается. Как следует из (1), наибольшее влияние на эффективность получения вторичных кобальтсодержащих соединений оказывают процессы разрыва химических связей в электродных массах.

Соотношение (1) представляет собой эмпирическое уравнение многомерной поверхности границы процесса МХР в шестимерном пространстве состояний. В качестве векторов – осей пространственной области – здесь выступают полученные комплексы  $\Pi_j$ . Поверхность ограничивает область технологических режимов МХР. За ее пределами эффективность получения ко-

бальтсодержащих соединений при утилизации литий-кобальтовых источников тока существенно снижается. Для анализа результатов расчетов использовали метод визуализации многомерных динамических данных [8]. В рамках визуального анализа использовали проекции исходного многомерного пространства в сегментах трехмерных пространств, образованных из исходных координат по принципу наибольших показателей влияния критериев процесса МХР  $a_j$ . Анализ формы сегмента проводится путем построения оболочки в трехмерном пространстве.

Этот метод заключается в последовательном, в общем случае многократном, решении задачи визуализации исходных данных и задачи анализа полученных графических изображений с последующей формулировкой суждений относительно эффективности получения кобальтсодержащих соединений при утилизации кобальтсодержащих источников тока. С этой целью нами был разработан алгоритм анализа соотношения (1) и создана прикладная программа решения задачи визуализации исходных данных для анализа условий МХР. При этом исходный дискретный набор экспериментальных параметров МХР интерполируется линейно. При разработке программы использовался программный продукт 3dsMax® с внутренним объектно-ориентированным языком программирования MAXScript.

На рис. 4 представлен пример решения задачи визуализации в виде трехмерного сегмента шестимерной области режимов МХР. В качестве примера выбран сегмент области, ограниченный наиболее значимыми плоскостями:  $\Pi_7$ – $\Pi_4$ – $\Pi_6$ . По физическому смыслу сегмент представляет собой часть области реализуемых режимов МХР, за пределами которой невозможно получение целевого продукта. Как видно из рис. 4, сегмент в выбранном ракурсе визуализации поверхности имеет сложную пирамидальную форму, внутри него не содержатся разрывы функций и их производных. Это указывает на устойчивость ком-

плексного процесса МХР по отношению к его условиям для задачи визуализации [7] для устойчивых режимов МХР соединений кобальта при утилизации источников тока. Графическая интерпретация МХР в виде сегмента показывает, что концентрация соединений кобальта в выбранном ракурсе визуализации возрастает при большем измельчении электродных масс и при росте относительной интенсивности диффузионных процессов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований процесса МХР выявлено, что степень извлечения кобальтсодержащих соединений из отработанных источников тока составляет до 53%. При этом расхождение между экспериментальными и расчетными данными составило до 15%.

Разработанная авторами методика критерияльного обобщения параметров процесса утилизации кобальтсодержащих источников тока с последующим анализом методом визуализации динамических данных впервые позволила создать физическую модель МХР, адекватно отражающую процесс.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках научного гранта Российского научного фонда (РНФ) № 21-19-00403 «Исследование процессов механохимической деструкции катодных материалов при извлечении кобальта и его соединений».

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой

поддержке проекта РФ в лице Минобрнауки России, соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Гусев Г.М., Шмидт И.В., Стругова Л.И.* Исследование механохимического разложения нитратов щелочных металлов // Сб. статей. Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск: Институт геологии и геофизики, 1971. С. 41–54.
2. *Гонопольский А.М., Макаренков Д.А., Назаров В.И., Ключенкова М.И., Попов А.П.* Рециклинг литийсодержащих соединений из отработанных источников тока // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 5. С. 10–15. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-10-15>
3. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
4. *Регер В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
5. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
6. *Андреев Л.О., Бушкова О.В., Баталов Н.Н.* Расчет термодинамических свойств оксидов кобальта(III, IV) и кобальтита лития // Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6. № 4. С. 187–191.
7. *Гонопольский А.М., Мурашов В.Е., Кушнир К.Я.* Теория подобия в прикладных задачах инженерной экологии // Экология и промышленность России. 2007. № 10. С. 22–25.
8. *Масленников О.П., Мильман И.Е., Сафиуллин А.Э., Бондарев А.Е., Низаметдинов Ш.У., Пилогин В.В.* Разработка системы интерактивного визуального анализа многомерных данных // Научная визуализация. 2014. Т. 6. № 4. С. 30–49.