_

_

Том 57, номер 10, 2021

Структурные данные и люминесцентные свойства медьдефицитных твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$ (0 < $x \le 0.10$) на основе четверного соединения Cu_2MnSnS_4	
М. В. Гапанович, И. Н. Один, М. В. Чукичев, Г. В. Шилов, Д. В. Корчагин	1045
Электрохимическое выращивание, спектры оптического поглощения и люминесцентные свойства пленок твердых растворов Cd _{1 – x} Zn _x S (0 < x ≤ 0.042)	
И. В. Демиденко, В. М. Ишимов, И. Н. Один, В. Г. Суринов, М. В. Чукичев	1050
Влияние температуры горения смесей Al + AlN в азоте на содержание кислорода, растворенного в структуре нитрида алюминия	
В. В. Закоржевский, И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина	1056
Синтез и термоокислительная устойчивость наноразмерного диборида ниобия	
С. Е. Кравченко, Д. Ю. Ковалев, А. А. Винокуров, Н. Н. Дремова, А. В. Иванов, С. П. Шилкин	1063
Теплоемкость и термическое расширение гафната самария	
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев	1073
Оптические и электрические свойства тонких пленок на основе геля V_2O_5	
Е. В. Томина, С. С. Копытин, Б. В. Сладкопевцев	1078
Структурные дефекты и фотолюминесценция в легированных цинком кристаллах ниобата лития	
Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. В. Смирнов, М. Н. Палатников	1087
Синтез и ионная проводимость твердых электролитов на основе фосфата лития-титана	
Е. А. Курзина, И. А. Стенина, А. Dalvi, А. Б. Ярославцев	1094
Влияние высоких доз γ-облучения на сцинтилляционные и оптические свойства кристаллов Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	
И. Нуритдинов, К. Х. Саидахмедов	1102
Влияние ионизирующего излучения на локальное окружение цериевых центров свечения в кристаллах Gd ₂ SiO ₅ :Се	
И. Нуритдинов, З. У. Эсанов, К. Х. Саидахмедов	1107
Синтез и фотолюминесценция фторированных иттрий-алюминиевых оксидных композитов	
В. П. Смагин, А. П. Худяков, А. А. Бирюков	1113
Получение плотного TiB ₂ методом силового CBC-компактирования с использованием механической активации реагентов	
Ю. В. Богатов, В. А. Щербаков, О. Д. Боярченко	1122
Фазовый состав и структура керамических образцов на основе диоксида циркония, полученных экзотермическим синтезом	
К. Б. Подболотов, Н. А. Хорт, А. Ю. Изобелло	1128

Синтез высокотемпературной керамики на основе карбида ниобия прямой карбидизацией ниобия	
Г. П. Кочанов, А. Н. Рогова, И. А. Ковалев, С. В. Шевцов, А. И. Ситников, А. В. Костюченко, С. Н. Климаев, А. А. Ашмарин, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев	1138
Синтез и термическое поведение мелкодисперсного порошкового огнегасящего агента на основе струвита	
А. В. Пьянкова, Н. Б. Кондрашова, И. В. Вальцифер, А. Ш. Шамсутдинов, Э. Ю. Бормашенко	1144
Абразивные порошковые материалы с износостойкой и магнитной составляющими	
М. В. Михеев, А. В. Болоцкая, А. М. Столин, П. М. Бажин	1153

УДК 535.376

СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬДЕФИЦИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu_{2-x}MnSnS_4$ (0 < $x \le 0.10$) НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu_2MnSnS_4

© 2021 г. М. В. Гапанович¹, И. Н. Один^{2,} *, М. В. Чукичев², Г. В. Шилов¹, Д. В. Корчагин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: i.n.odin@mail.ru

> Поступила в редакцию 15.04.2021 г. После доработки 25.05.2021 г. Принята к публикации 26.05.2021 г.

Впервые определены структурные данные для медьдефицитных твердых растворов Cu_{2 - x}MnSnS₄ (0 < $x \le 0.10$) на основе четверного соединения Cu₂MnSnS₄. Впервые установлено, что в спектрах катодолюминесценции при 78 K Cu₂MnSnS₄ полоса с максимумом 1.26 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами Cu_{Mn} и Mn_{Cu}, образующимися при замещении атомов между медной и марганцевой подрешетками в станнитной структуре, а в спектре Cu_{2 - x}MnSnS₄ имеется полоса с максимумом 1.21 эB, обусловленная ассоциатами дефектов Cu²⁺ · V_{Cu} .

Ключевые слова: структурные данные, станнит, медьдефицитные твердые растворы, антиструктурные дефекты, катодолюминесценция, ассоциаты дефектов

DOI: 10.31857/S0002337X21100031

введение

Одним из многообещающих неорганических материалов для солнечных батарей являются твердые растворы на основе соединения Cu₂ZnSnS₄ со структурой кестерита (CZTS) [1]. Однако эффективность солнечных батарей на их основе составляет всего 12% при теоретически возможном значении 30% [2]. Низкий КПД этих батарей обуфундаментальными особенностями словлен кристаллической структуры CZTS: из-за одинакового электронного строения ионов Zn²⁺ и Cu⁺ и равенства радиусов ионов Zn^{2+} и Cu^{+} [3] в кестеритной решетке Cu₂ZnSnS₄ образуется большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu} [1, 4], являющихся ловушками для фотогенерированных носителей тока [5]. Поэтому сушественный научный и практический интерес представляет замена цинка на марганец в структуре Cu₂ZnSnS₄: электронное строение ионов Cu⁺ и Mn²⁺ различно и радиусы Cu⁺ и Mn²⁺ существенно различаются. Безусловно, соединение Cu₂MnSnS₄ (CMTS) перспективно в качестве поглощающего слоя для солнечных элементов. Отметим, что марганец, как и цинк, является широко распространенным элементом.

Кристаллическая структура Cu₂MnSnS₄ соответствует структурному типу Cu₂FeSnS₄ (станнит), определены параметры тетрагональной решетки a = 5.5292 Å, c = 10.8124 Å, число формульных единиц в элементарной ячейке равно 2, пр. гр. $I\overline{4}2m$ [6].

Медьдефицитные твердые растворы $Cu_{2-x}MnSnS_4$ могут также представить интерес для получения поглощающего слоя тонкопленочных солнечных батарей, поскольку по аналогии с материалами CIGS недостаток меди может обеспечить необходимый *p*-тип проводимости и повышение электропроводности материала [7, 8]. Как известно, наилучшие характеристики наблюдались для медьдефицитных материалов CIGS [8]. Твердые растворы $Cu_{2-x}MnSnS_4$ ранее не исследовались.

Целью настоящей работы являются синтез, установление фазового состава, определение структурных и люминесцентных характеристик четверного соединения Cu_2MnSnS_4 и медьдефицитных твердых растворов на его основе $Cu_{2-x}MnSnS_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза Cu_2MnSnS_4 и $Cu_2_{-x}MnSnS_4$ использовали Cu, Sn, S марки 4N и марганец 3N. Синтез проводили в три этапа. Для предотвраще-

Таблица 1. Относительные интенсивности слабых линий на рентгенограммах Cu_2MnSnS_4 (станнит) [6] и Cu_2ZnSnS_4 (кестерит) [10]

h k l	Относительные интенсивности линий			
пкі	Cu ₂ MnSnS ₄	Cu_2ZnSnS_4		
0 0 2*	0.5	1.9		
110	1	2.1		
103	3.3	2.9		
202	2.5	1.4		
211	3.5	2.9		
114*	1.6	0.9		
213	2.1	1.8**		
105	1			
2 2 2*	0.2	0.4***		
301	0.7	0.7		
006*	0.2	***		
310	0.4	0.4		
215	1.1	0.9		
321	0.8	0.4		
206	0.1	0.1		
107	0.3	0.3		
314	0.8	0.4		

* Линии, определяющие пространственную группу станнита или кестерита.

** Для кестерита линии 213 и 105 сливаются в одну.

*** Для кестерита линии 222 и 006 сливаются в одну.

ния взрыва из-за высокой активности марганца на первом этапе получали сплав MnSn путем нагревания смеси Sn + Mn, находящейся в вакуумированных ($p_{oct} = 2 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.) графитизированных кварцевых ампулах, в течение 48 ч при 1000°С. Далее синтез осуществляли по схеме

$$(2-x)Cu + MnSn + 4S = Cu_{2-x}MnSnS_4.$$
 (1)

На втором этапе требуемые количества меди, MnSn и серы сплавляли при температуре 1100°C в течение 48 ч. После вскрытия ампулы ее содержимое растирали в агатовой ступке и проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 600°C в течение 1000 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре PANalyticap Aeris diffractometer (Cu K_{α} -излучение). При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения *WinX^{POW}*. Фазовый состав определяли с использованием базы данных ICDD PDF-4+2020.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) записывали при 78 К. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы Cu_2MnSnS_4 и $Cu_{2-x}MnSnS_4$ – кристаллические вещества черного цвета, устойчивые по отношению к воде и воздуху при комнатной температуре.

Структурные данные соединения Cu₂MnSnS₄ и твердых растворов Cu_{2-x}MnSnS₄. На рентгенограмме четверного соединения Cu₂MnSnSe₄ все линии были проиндицированы в тетрагональной сингонии (структура станнита), линии примесных фаз не обнаружены. Определены параметры элементарной ячейки соединения Cu₂MnSnS₄: a = 5.528 (3) Å, c = 10.816 (7) Å, V = 330.50 (4) Å³, хорошо соответствующие данным [6]; пр. гр. $I\overline{4}2m$. Сверхструктурные линии на рентгенограмме Cu₂MnSnS₄ не обнаружены.

Разупорядочение в кристаллической решетке станнита. Мы сравнили относительные интенсивности слабых линий на рентгенограммах соединений Cu₂ZnSnS₄ и Cu₂MnSnS₄ (табл. 1). Обнаружено, что интенсивности слабых линий, которые и характеризуют структуру станнита или кестерита, практически равны для этих двух соединений. Как известно, в кристаллической решетке соединения Cu₂ZnSnS₄ наблюдается разупорядочение в слое Cu-Zn, часть атомов меди вхолит в подрешетку цинка, а часть атомов цинка – в подрешетку меди [1]. Хотя в структуре станнита нет слоев медь-марганец, в ней также происходит разупорядочение; антиструктурные дефекты в медной и марганцевой подрешетках образуются, если атомы меди и марганца находятся на кратчайшем расстоянии. Антиструктурные дефекты Cu_{Mn}, Mn_{Cu} возникают потому, что заряды ионов Cu⁺ и Mn²⁺ различаются всего на единицу, а различие в радиусах невелико (табл. 2). На рис. 1а представлена кристаллическая структура Cu₂Mn-SnS₄ (станнит) в случае полного упорядочения [9], а на рис. 16 – структура станнита на примере Cu_2MnSnS_4 с антиструктурными дефектами Cu_{Mn} , Mn_{Cu}.

Взаимозамещение с образованием антиструктурных дефектов в подрешетках олова и меди в станните маловероятно из-за большой разности в зарядах ионов Cu^+ и Sn^{4+} . Взаимозамещение с образованием антиструктурных дефектов в подрешетках олова и марганца также маловероятно, поскольку заряды ионов Sn^{4+} и Mn^{2+} сильно различаются, эти ионы имеют разное электронное строение и существенно различаются по размерному фактору (табл. 2).



Рис. 1. Кристаллическая структура Cu₂MnSnS₄ (станнит) в случае полного упорядочения [9] (a), структура Cu₂MnSnS₄ с антиструктурными дефектами Cu_{Mn}, Mn_{Cu} (б) и схема расположения вакансии \Box (V_{Cu}) и Cu²⁺ в вероятной станнитной структуре твердого раствора Cu_{2-x}MnSnS₄ с x = 0.10 (в).

Твердые растворы $Cu_{2-x}MnSnS_4$. Параметры тетрагональной элементарной ячейки (структура станнита) $Cu_{2-x}MnSnS_4 c x = 0.10$ составляют $a = 5.522 (5) \text{ Å}, c = 10.799 (9) \text{ Å}, V = 329.27 (8) \text{ Å}^3$; параметры $Cu_{2-x}MnSnS_4$ уменьшаются при увеличении x. Рентгенограммы Cu_2MnSnS_4 и

 $Cu_{2-x}MnSnS_4$ близки по значениям относительных интенсивностей линий с одним и тем же набором индексов *h*, *k*, *l*. Все вышесказанное по разупорядочению Cu_2MnSnS_4 относится и к разупорядочению твердого раствора $Cu_{2-x}MnSnS_4$. В кристаллической решетке $Cu_{2-x}MnSnS_4$ образу-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

Ион	Радиус иона [3]*	Электронное строение внешней оболочки
Cu ⁺	0.60	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
Mn^{2+}	0.66	$3s^2 3p^6 3d^5$
Sn^{4+}	0.55	$4s^24p^64d^{10}$

Таблица 2. Радиусы и электронное строение ионов

* Для координационного числа 4.

ются новые дефекты — вакансии V_{Cu} (\Box). Для сохранения электронейтральности кристалла на 1 вакансию V_{Cu} 1 атом меди приобретает степень окисления 2+ (табл. 3), поэтому формулу твердых растворов Cu_{2-x}MnSnS₄ необходимо представить в виде Cu⁺_{2-v}Cu²⁺_{y/2} $\Box_{y/2}$ MnSnS₄ (0 < y ≤ 0.20), y = 2x.

На рис. 1в приведено возможное расположение в структуре станнита Cu^{2+} и V_{Cu} (\Box).

1.26 эВ

I, отн. ед.

100

80

60

40



Спектры КЛ Cu₂MnSnS₄ и Cu_{2 - x}MnSnS₄. В спектрах КЛ при 78 К соединения Cu₂MnSnS₄ и твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$ (0 < $x \le 0.10$) не обнаружены экситонные линии, которые однозначно свидетельствовали бы о точном значении ширины запрещенной зоны Eg. В спектре КЛ (рис. 2) Cu_2MnSnS_4 имеется полоса 1.26 \Rightarrow B, отвечающая энергетическим уровням внутри запрещенной зоны, т.е. $E_g \ge 1.26$ эВ. В кристаллической структуре соединения Cu₂MnSnS₄ происходит разупорядочение — часть атомов меди переходит из медной подрешетки в подрешетку марганца с образованием дефекта Cu_{Mn} (акцептор), а часть атомов марганца переходит в подрешетку меди, образуя дефект Мп_{Си} (донор). Дефекты Си_{Мп} и Мп_{Си} создают близко расположенные энергети-

1.21 эВ



I, отн. ед.

100

80

60

40

Рис. 2. Спектр КЛ при 78 К четверного соединения Cu_2MnSnS_4 .

Рис. 3. Спектр КЛ при 78 К твердого раствора Cu_{2-x} MnSnS₄ с x = 0.10.

900

λ. HM

	Количество на ф. ед.		
X	Cu^+	Cu ²⁺	V _{Cu}
0	2	0	0
0.05	1.90	0.05	0.05
0.10	1.80	0.10	0.10

Таблица 3. Содержание Cu^+ , Cu^{2+} и V_{Cu} в кристаллической решетке твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$

ческие уровни в запрещенной зоне, что приводит к образованию широкой полосы 1.26 эВ (рис. 2).

В спектре КЛ (78 К) твердого раствора $Cu_{2-x}MnSnS_4 c x = 0.10$ (рис. 3) наблюдается полоса с максимумом 1.21 эВ. Полоса 1.21 эВ обусловлена наличием меди в степени окисления 2+: Cu^{2+} на месте Cu^+ создает положительно заряженный дефект, который связывается с отрицательно заряженной вакансией V_{Cu} в ассоциат дефектов $Cu^{2+} \cdot V_{Cu}$. Концентрация вакансий в подрешетке меди равна концентрации Cu^{2+} (табл. 3), эти концентрации велики, и, следовательно, преобладающими дефектами при 78 К в $Cu_{2-x}MnSnS_4$ являются ассоциаты $Cu^{2+} \cdot V_{Cu}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определены кристаллографические характеристики твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$ ($0 < x \le 0.10$). В кристаллических решетках Cu_2MnSnS_4 и $Cu_{2-x}MnSnS_4$ происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку марганца (дефект Cu_{Mn}), а часть атомов марганца — в подрешетку меди (дефект Mn_{Cu}).

Впервые установлено, что в спектрах КЛ при 78 К Cu_2MnSnS_4 полоса с максимумом 1.26 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами Cu_{Mn} и Mn_{Cu} , образующимися при замещениях атомов между медной и марганцевой подрешетками в станнитной структуре.

В станнитной структуре твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$ находятся Cu^{2+} и вакансии V_{Cu} . В спектре твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$ имеется

полоса с максимумом 1.21 эВ, обусловленная преобладающими дефектами — ассоциатами $Cu^{2+} \cdot V_{Cu}$.

Образование указанных дефектов необходимо учитывать при анализе электрофизических и оптических свойств образцов на основе Cu_2MnSnS_4 и $Cu_{2-x}MnSnS_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзаданий № АААА-А19-119070790003-7 и № АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ракитин В.В., Новиков Г.Ф.* Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. С. 99–112.
- Ito K. Copper Zinc Tin Sulfide Based Thin Film Solar Cells // West Sussex. N.Y.: Wiley, Ltd. 2014. 413 p.
- 3. Handbook of Chemistry and Physics / Ed Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2660 p.
- Schorr S. The Crystal Structure of Kesterite Type Compounds: A Neutron and X-Ray Diffraction Study // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 1482– 1488.
- 5. *Zhong B., Tse K., Zhang Y.Y. et al.* Induced Effects by the Substitution of Zn in Cu₂ZnSnX₄ (X = S and Se) // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 224.
- 6. Электронная база рентгенографических данных ICDD PDF-4+2020. Card 01-083-6607.
- Гапанович М.В., Один И.Н., Рабенок Е.В. и др. Особенности дефектной структуры и процессов гибели фотогенерированных носителей тока в халькопиритных твердых растворах Cu_{1-x}(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ (0 ≤ x ≤ 0.30) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 694–698. https://doi.org/10.1134/S000237X19070051
- 8. *Conibeer G., Willoughby A.* Solar Cell Materials: Developing Technologies. New Delhi: Wiley, 2014. 332 p.
- Guen L., Glaunsinger W.S. Electrical, Magnetic. and EPR Studies of the Quaternary Chalcogenides Cu₂A^{II}B^{IV}S₄ Prepared by Iodine Transport // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. P. 10–21.
- 10. Электронная база рентгенографических данных ICDD PDF-4+2020. Card 01-080-8225.

УДК 546.221.48+535.37

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ, СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cd_{1 – x}Zn_xS (0 < x ≤ 0.042)

© 2021 г. И. В. Демиденко¹, В. М. Ишимов¹, И. Н. Один^{2, *}, В. Г. Суринов¹, М. В. Чукичев²

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 127, Тирасполь, MD-3300 Приднестровская Молдавская республика

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: i.n.odin@mail.ru

> Поступила в редакцию 14.05.2021 г. После доработки 11.06.2021 г. Принята к публикации 15.06.2021 г.

Методом электрохимического осаждения из водного раствора Na₂SO₃ + ZnSO₄ + CdSO₄ выращены поликристаллические пленки с вюртцитной структурой Cd_{1 – x}Zn_xS ($0 < x \le 0.042$) на диоксиде олова. Исследованы спектры оптического поглощения и катодолюминесценции выращенных пленок; определены значения оптической ширины запрещенной зоны пленок Cd_{1 – x}Zn_xS для разных значений *x* при 298 K.

Ключевые слова: электрохимическое выращивание, пленки, твердые растворы, параметры кристаллической решетки, оптическое поглощение, катодолюминесценция, ширина запрещенной зоны **DOI:** 10.31857/S0002337X2110002X

введение

Твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xS$ применяются в преобразователях солнечной энергии в электрическую, оптоэлектронных устройствах, акустоэлектрических приборах. Дальнейшее практическое применение пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ в качестве покрытий в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии требует разработки новых методов получения тонких слоев с широким диапазоном электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств.

Электрохимический метод получения сульфида кадмия подробно изложен в работах [1–7], данных же по получению пленок твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ в литературе немного. Нами были получены пленки $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x \le 0.017$) на подложке проводящего диоксида олова (катод) электрохимическим методом при использовании цинкового анода; электролитом служил водный раствор сульфата кадмия [7]. В кислой среде (pH электролита был равен 2) цинковый анод растворялся и образующиеся ионы Zn^{2+} встраивались в кристаллическую решетку $Cd_{1-x}Zn_xS$. В работе [7] изучены спектры оптического поглощения и катодолюминесценции пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Электрохимическим методом (ячейка вначале заполнялась водным раствором нитрата цинка и затем постепенно добавлялся раствор нитрата кадмия) были получены пленки сульфида кадмия, содержащие цинк [8]. Фазовый состав таких пленок не определялся, однако авторы отмечают, что, судя по результатам рентгеноспектрального анализа, пленки легированы цинком. Такие пленки авторы использовали для целей химического анализа (определение Cu²⁺ и Cd²⁺).

Целью настоящей работы является исследование электрохимического осаждения пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ на поверхности проводящих слоев SnO_2 с использованием в качестве электролита водных растворов сульфатов кадмия и цинка и сульфита натрия, а также исследование спектров оптического поглощения и катодолюминесценции выращенных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика электрохимического выращивания пленок твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$. Исследуемые пленки были получены катодным осаждением на подложки SnO_2 (катод), слои диоксида олова предварительно наносились на стекло. В качестве электролита использовали водный раствор, содержащий сульфит Na_2SO_3 и сульфаты цинка и кадмия. Использовали реактивы квалификации "х. ч.": $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, $Na_2SO_3 \cdot H_2O$,



Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – анод, 2 -катод, 3 -электрод сравнения, 4 -термометр.

а также дважды дистиллированную воду. В целях исключения выпадения осадков Zn(OH)₂ и $Cd(OH)_2$ раствор Na₂SO₃ до смешивания подкисляли до слабокислой реакции. После смешивания растворов рН доводили до нужного значения добавлением раствора H₂SO₄. Процесс электроосаждения осуществляли при значениях рН электролита 2.00-2.40.

Технологический процесс электроосаждения проводили в потенциостатическом режиме, при потенциале катода E = -0.7 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Потенциал осаждения был выбран исходя из предварительно проведенных исследований по осаждению пленок CdS и ZnS в аналогичных условиях. Температура электролита при электроосаждении поддерживалась постоянной $-24 \pm 1^{\circ}$ С. Продолжительность осаждения составляла 5 ч.

Для минимизации влияния конвекционного движения продуктов реакции на процесс роста пленки катод располагался горизонтально, в верхней части реактора, рабочей поверхностью вниз, как показано на рис. 1. В этих условиях минимизируется влияние конвекционных потоков и наблюдается высокая однородность полученных пленок. Электрический ток подводили по герметичному проводу.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА), съемку осуществляли на дифрактометре ДРОН-4 (Си K_{α} -излучение). Рентгеносъемку пленок проводили без их разрушения. С целью уточнения параметров элементарной ячейки запись проводили при скорости 0.5 град/мин в обла-





Рис. 2. Зависимость катодной плотности тока от продолжительности процесса осаждения пленки.

сти значений 20 от 20° до 100°. При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinXPOW.

Спектры оптического поглощения полученных пленок снимали при 298 К с помощью спектральной установки на базе монохроматора МДР-23.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) снимали при температурах 298 и 78 К. Возбуждение образцов осуществлялось импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Для регистрации спектров излучения использовали монохроматор ДФС-12 и фотоэлектронный умножитель ФЭУ-83.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖЛЕНИЕ

Электрохимическое выращивание пленок твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$. Отметим, что в начале роста на поверхности подложки образуются островковые структуры с неоднородностями, связанными с неоднородностью рельефа поверхности слоя SnO₂. По прошествии определенного времени осаждения островковые структуры срастаются в однородную поверхность. Об этом свидетельствует и катодная плотность тока, значение которой на протяжении всего процесса менялась в широких пределах (рис. 2). Вначале кривая катодной плотности тока убывает резко, поскольку поверхность покрывается островками высокоомной сульфидной фазы и фактически происходит сокращение чистой рабочей поверхности. После образования сплошной пленки катодная плотность тока монотонно уменьшается по мере увеличения толщины полупроводникового слоя.

Проведенные ранее опыты по синтезу пленок сульфида кадмия [6] в рассматриваемом электролите показали, что образование сульфидного слоя обусловлено двухстадийным процессом. В



Рис. 3. Катодные поляризационные кривые, зарегистрированные в водном растворе 20 мМ Na₂SO₃ при 25°С и различных значениях pH: 8.7 (1), 7.6 (*2*), 6.7 (*3*), 3.6 (*4*), 3.2 (*5*), 3.1 (*6*), 2.9 (*7*), 2.7 (*8*), 2.6 (*9*).

кислой среде на первой стадии происходит электрохимическое восстановление сульфит-иона до элементной серы (1) с последующим образованием сероводорода (2). На второй стадии сероводород взаимодействует с ионами металла [9], вследствие чего образуется осадок MS (3):

$$SO_3^{2-} + 4e^- + 6H^+ = S + 3H_2O,$$
 (1)

$$S + 2H^+ + 2e^- = H_2 S(aq),$$
 (2)

$$M^{2+} + H_2 S = MS + 2H^+.$$
 (3)

На рис. 3 представлена динамика поляризационной характеристики, зарегистрированной в водном растворе Na_2SO_3 на SnO_2 -катоде при различных значениях рН. Видно, что при высоком уровне водородного показателя (7.6, 8.7) плотность тока, соответствующая потенциалу осаждения (пунктирная кривая), практически равна нулю — процесс (4) не протекает

$$SO_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O = S + 6OH^-.$$
 (4)

В слабокислой среде (pH 6.7) значение плотности тока, соответствующее потенциалу осаждения, также практически равно нулю: процессы (1) и (2) не протекают, сульфиды не образуются. При значениях pH 3.6 и 3.2 электрохимическая стадия



Рис. 4. Зависимости катодной плотности тока при потенциале осаждения от величины водородного показателя при составах электролита: 10 мМ Na_2SO_3 (*1*), 10 мМ ZnSO₄ и 10 мМ Na_2SO_3 (*2*), 10 мМ CdSO₄ и 10 мМ Na_2SO_3 (*3*).

становится более выраженной, что совпадает с аналогичным процессом в рабочем растворе, в котором, помимо сульфит-иона, содержатся ионы металла. Электрохимическое выращивание хорошо происходило в области значений рН 2.00–2.40.

На рис. 4 представлены значения катодной плотности тока, соответствующие потенциалу осаждения (при различных значениях водородного показателя), зарегистрированные в растворе Na₂SO₃ и в электролите, применяемом для осаждения сульфида кадмия и сульфида цинка, соответственно. Сходство кривых указывает на то, что в рамках рабочей области потенциалов протекает электрохимическая реакция. не зависящая от присутствия ионов металла в электролите. Это подтверждает выдвинутые ранее предположения о двухстадийном процессе образования CdS в данном растворе, при этом влияние водородного показателя на электрохимическую стадию обусловлено изменениями скорости восстановления сульфит-иона. Исходя из этого можно предположить, что рост концентрации цинка в твердом растворе $Cd_{1-x}Zn_xS$ с ростом pH обусловлен влиянием уровня водородного показателя раствора на конкуренцию ионов Cd²⁺ и Zn²⁺ в рамках химической стадии (3).

Данные о фазовом составе пленок. На рентгенограммах полученных пленок все линии проиндицированы (с использованием данных для 30 рефлексов для каждой рентгенограммы) в гексагональной решетке вюртцита. Сверхструктурные

			<i>Е</i> _g , эВ		
pН	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	x	из спектров оптического поглощения	из данных КЛ
2.11	4.127 (2)	6.702 (2)	0.025	2.42	2.428
2.02	4.124 (2)	6.697 (2)	0.036	2.45	2.445
2.29	4.121 (2)	6.695 (2)	0.042	2.46	2.464

Таблица 1. Параметры решетки, оптическая ширина запрещенной зоны E_g из спектров КЛ и оптического поглощения твердых растворов Cd_{1 – x}Zn_xS

Примечание. Отношение Cd : Zn в электролите 1 : 1.

линии на рентгенограммах не обнаружены, как и линии примесных фаз. На рентгенограммах сульфидных пленок рефлексы от подложки SnO₂ не проявились.

При электрохимическом осаждении из раствора состава 75 мол. % $CdSO_4 + 25$ мол. % $ZnSO_4$ получена пленка, которая представляла собой, согласно данным РФА, практически чистый сульфид кадмия – определить значение *x* для $Cd_{1-x}Zn_xS$ не представилось возможным (*x* близок к нулю). Поэтому с целью получения пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ процесс осаждения подробно исследовали при составе электролита 50 мол. % $CdSO_4 + 50$ мол. % $ZnSO_4$. Для определения состава пленок использовали концентрационные зависимости параметров вюртцитной решетки твердых растворов системы CdS–ZnS [10]: для $Cd_{1-x}Zn_xS$ в области 0 < *x* < 0.06 параметры решетки линейно изменяются с составом в соответствии с прави-



Рис. 5. Спектр оптического поглощения пленки твердого раствора $Cd_{1-x}Zn_xS$ с x = 0.036.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

лом Вегарда [10]. Определенные значения x приведены в табл. 1. Погрешность в определении xсоставляла ± 0.002 . На выращенных электрохимическим методом поликристаллических пленках твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ исследовали спектры катодолюминесценции и оптического поглощения.

Спектры оптического поглощения пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$. Спектр оптического поглощения пленки $Cd_{1-x}Zn_xS$ с x = 0.036 приведен на рис. 5 (α – коэффициент поглощения). Спектральная зависимость поглощения пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ в координатах $\alpha^2(hv)^2-hv$ (рис. 6) показывает существование края фундаментального поглощения в области 2.42–2.46 эВ. При экстраполяции линейных участков ($\alpha^2(hv)^2$) до пересечения с осью энергии были определены значения оптической ширины запрещенной зоны E_g пленок (рис. 6). Линейный характер зависимостей $\alpha^2(hv)^2-hv$ в интервале 2.53–2.70 эВ (рис. 6) свидетельствует о формировании края поглощения прямыми межзонными оптическими переходами [11].

Спектры КЛ пленок твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS. В спектре КЛ, снятом при 298 К, пленки Cd_{1-x}Zn_xS с x = 0.036 имеется одна линия с максимумом 2.445 эВ (рис. 7а), отвечающая переходу валентная зона—зона проводимости. Значения E_g приведены в табл. 1. Для пленки CdS максимум линии в спектре КЛ при 298 К соответствует $E_g = 2.40$ эВ, что хорошо согласуется со значением E_g для специально нелегированных объемных кристаллов CdS. Для пленок твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS значения E_g существенно выше, чем 2.40 эВ (рис. 7а, табл. 1). Сульфид цинка – широкозонный материал ($E_g = 3.6-3.8$ эВ), и твердые растворы Cd_{1-x}Zn_xS характеризуются большей, чем у CdS, шириной запрещенной зоны.

Данные по ширине запрещенной зоны E_g , полученные из спектров оптического поглощения,



Puc. 6. Спектральные зависимости оптического поглощения в координатах $\alpha^2(h\nu)^2 - h\nu$ пленок твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS c x= 0.025 (1), 0.036 (2) (a); 0.042 (6).

хорошо соответствуют значениям E_g из спектров КЛ для одного и того же состава (табл. 1).

В спектрах КЛ (78 К) пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ не обнаружены экситонные линии, которые позволили бы определить значение ширины запрещенной зоны



Рис. 7. Спектры КЛ пленок твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xSc x = 0.036$ при 298 (а) и 78 К (б).

при 78 К, следовательно, линия 2.477 эВ в спектре (рис. 76) обусловлена энергетическим уровнем внутри запрещенной зоны ($E_g > 2.477$ эВ) — донорным центром, включающим вакансии серы V_S [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимического осаждения из водного раствора $Na_2SO_3 + ZnSO_4 + CdSO_4$ выращены поликристаллические пленки с вюртцитной структурой $Cd_{1-x}Zn_xS$ (0 < x ≤ 0.042) на диоксиде олова. Значения х определены из данных рентгенографического исследования пленок. Исследованы спектры оптического поглощения и КЛ выращенных пленок. Линейный характер зависимостей $\alpha^2 (hv)^2 - hv$ в интервале 2.53–2.70 эВ свидетельствует о формировании края поглощения прямыми межзонными оптическими переходами. Определены значения оптической ширины запрещенной зоны полученных пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ для разных значений х при 298 К. В спектрах КЛ (78 K) пленок Cd_{1 – x}Zn_xS линия 2.477 эВ обусловлена энергетическим уровнем внутри запрещенной зоны – донорным центром, включающим вакансии серы $V_{\rm S}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильчук Г.А., Украинец В.О., Рудь Ю.В. и др. Электрохимический синтез тонких пленок CdS // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 15. С. 19–24.
- 2. *McGregor S.M., Dharmadasa I.M., Wadsworth I., Care C.M.* Growth of CdS and CdTe by Electrochemical

1054

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

Technique for Utilization in Thin Film Solar Cells // Opt. Mater. 1996. V. 6. P. 75–81.

- Nel J.M., Gaigher H.L., Auret F.D. Microstructures of Electrodeposited CdS Layers // Thin Solid Films. 2003. V. 436. P. 186–195.
- Nishino J., Chatani S., Uotani Y., Nosaka Y. Electrodeposition Method for Controlled Formation of CdS Films from Aqueous Solutions // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 473. P. 217–222.
- Zarebska K., Skompska M. Electrodeposition of CdS from Acidic Aqueous Thiosulphate Solution – Investigation of the Mechanism by Electrochemical Quartz Microbalance Technique // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 5731–5739.
- 6. Демиденко И.В., Ишимов В.М. Электроосаждение тонких пленок сульфида кадмия из электролита на основе Na₂SO₃ // Журн. Прикл. химии. 2017. Т. 90. № 8. С. 992–996.
- Сенокосов Э.А., Один И.Н., Чукичев М.В. и др. Электрохимический синтез, катодолюминесценция и оптическое поглощение пленок CdS и Cd_{1 – x}Zn_xS

(0 < *x* ≤ 0.017) // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1003–1007. https://doi.org/10.7868/S0002337X16110154

- Zhang Y., Man H., Wu D. et al. A Generalized in Situ Electrodeposition of Zn Doped CdS-Based Photoelectrochemical Strategy for the Detection of Two Metal Ions on the Same Sensing Platform // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 77. P. 936–941.
- 9. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1971. С. 244.
- Cherin P., Lind E.L., Davis E.A. The Preparation and Crystallography of Cadmium Zinc Sulfide Solid Solutions // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. № 2. P. 233–236.
- Грибниковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1975. С. 92.
- 12. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Киев: Наук. думка, 1987. 607 с.

УДК 621.762:536.46

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ AI + AIN В АЗОТЕ НА СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В СТРУКТУРЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. В. В. Закоржевский^{1,} *, И. Д. Ковалев¹, Н. И. Мухина¹

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

**e-mail: zakvl@ism.ac.ru* Поступила в редакцию 29.03.2021 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 18.06.2021 г.

Исследовано влияние температуры горения смесей Al + AlN в азоте и длительности остывания продуктов синтеза на содержание примеси кислорода, растворенной в решетке нитрида алюминия. Показано, что в интервале температур 1460–2000°С происходит внедрение поверхностного кислорода в структуру AlN. Установлено, что с ростом температуры синтеза содержание растворенного в нитриде алюминия кислорода возрастает. Концентрация растворенного кислорода увеличивается при использовании разбавителя (AlN) с более мелкими частицами. Показано, что с увеличением температуры синтеза происходят укрупнение зерен нитрида алюминия и их срастание, что характерно для собирательной рекристаллизации. Определено, что для снижения концентрации примеси кислорода, растворенной в нитриде алюминия, в шихту необходимо вводить добавки, которые способствуют восстановлению оксида алюминия или переводу поверхностного кислорода в газовую фазу.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид алюминия, примесь кислорода, кристаллическая решетка, структурообразование, размер частиц **DOI:** 10.31857/S0002337X21100171

введение

В настоящее время нитрид алюминия является наиболее привлекательным материалом для электроники и электротехники. Сочетание таких качеств, как высокая теплопроводность, высокое электрическое сопротивление и низкий коэффициент теплового расширения, позволили использовать его для получения теплопроводящей диэлектрической керамики широкого спектра применения. Керамика из нитрида алюминия для производства подложек микросхем — более дешевая и безопасная альтернатива токсичного оксида бериллия [1, 2].

Электрофизические свойства керамики из нитрида алюминия во многом зависят от характеристик исходного порошка нитрида алюминия и режима спекания. Основными факторами являются чистота исходного порошка нитрида алюминия по кислороду [3–5], примесям катионов металлов [6–8], гранулометрический состав, а также наличие спекающих добавок [7]. Кислород – наиболее определяющая примесь, особенно та его часть, которая растворена в решетке нитрида алюминия. Исследования показали, что для обеспечения теплопроводности керамики более 170 Вт/(м К) общее содержание примеси кислорода в порошке AlN не должно превышать 0.9 мас. %, а растворенного в решетке – 0.4 мас. % [9, 10].

Установлено, что при внедрении атомов кислорода в структуру AlN уменьшается параметр решетки *с*. Таким образом, значение параметра кристаллической решетки *с* коррелирует с концентрацией примеси кислорода, растворенного в нитриде алюминия, и, соответственно, с теплопроводностью керамики из AlN [11, 12]. Экспериментально определенная зависимость между теплопроводностью и содержанием кислорода в спеченном AlN показана в [10, 13–15].

Поскольку присутствие растворенного в решетке AlN кислорода влияет на параметр *c*, он может являться количественным индикатором содержания кислорода в структуре AlN, что позволит прогнозировать величину теплопроводности керамики. Так, порошок нитрида алюминия производства Tokuyama Soda, AlN Grade F при общей концентрации кислорода 0.8–0.9 мас. % содержит 0.4 мас. % растворенного кислорода. При спекании такого порошка в течение 5 ч по рекомендованному режиму при температуре 1850°С получается керамика с теплопроводностью 160–



Рис. 1. Морфология порошков нитрида алюминия, использованных в качестве разбавителя: 1 (a), 2 (б).

170 Вт/(м К). При этом в процессе спекания содержание примеси кислорода в спеченном AlN снижается до 0.2 мас. %. Таким образом, для повышения теплопроводности керамики из нитрида алюминия важно использовать порошок нитрида алюминия с низким содержанием растворенного кислорода.

Наличие примеси кислорода в AlN определяется чистотой сырья и условиями синтеза. Поскольку очистка кристаллической структуры AlN от растворенного кислорода – процесс диффузионный и протекает очень медленно, то основными влияющими на него параметрами являются восстановительная среда, температура и длительность синтеза. При печном синтезе методом прямого азотирования или карботермическом восстановлении оксида алюминия в азоте процесс идет в течение нескольких часов при температуре 1400-1600°С. Этого времени достаточно, чтобы получить AIN с содержанием растворенного кислорода 0.4-0.5 мас. % [16, 17]. Синтез нитрида алюминия в режиме горения – процесс быстротекущий, характеризуется быстрым достижением максимальной температуры и быстрым охлаждением продуктов. Время нахождения синтезированного нитрида алюминия при температурах более 1400°С составляет от 1 до 5 мин, в зависимости от начальных условий синтеза. Однако максимальная температура горения может достигать 2200°С, что значительно выше температуры печного синтеза. Таким образом, представляет интерес влияние температуры синтеза и длительности охлаждения на содержание примеси растворенного кислорода в нитриде алюминия, полученном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Целью данной работы является изучение влияния температуры синтеза и времени остывания продуктов на концентрацию растворенного в структуре нитрида алюминия кислорода при горении смесей Al + AlN в азоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в промышленном реакторе с рабочим объемом 30 л. Навеска шихты – 3.0 кг, начальное давление азота – 2.0 МПа. Реакционная шихта состояла из смеси порошков алюминия и разбавителя, нитрида алюминия, который вводили в состав шихты для обеспечения необходимого температурного режима синтеза. Содержание порошка алюминия в шихте составляло 18 и 24 мас. %.

Для приготовления реакционной шихты использовали порошок алюминия марки АСД-1 и два вида СВС-порошков нитрида алюминия: крупнодисперсный (1) и мелкодисперсный (2). Поскольку процесс удаления примеси кислорода, растворенного в решетке AIN, диффузионный, размер частиц нитрида алюминия является важным параметром. Крупнодисперсный порошок AIN был представлен частицами размером 2–5 мкм, объединенными в кагломераты размером 10–20 мкм (рис. 1а). Мелкодисперсный порошок AIN состоял из отдельных частиц размером 0.5–3 мкм (рис. 16).

Для определения количества кислорода, растворенного в решетке AlN, был построен график (рис. 2) на основе зависимостей теплопроводности от параметра c и от содержания кислорода в решетке AlN [3, 10–15, 18, 19].

Характеристики исходных компонентов представлены в табл. 1. Видно, что, помимо растворенного в решетке кислорода, в разбавителе присутствует примесь кислорода, находящаяся на поверхности частиц разбавителя в виде оксигидроксида алюминия (AlOOH), который образуется в процессе гидролиза при контакте нитрида алюминия с атмосферной влагой. Содержание поверхностного кислорода выше у более мелкого порошка нитрида алюминия.

Порошки исходных компонентов смешивали в шаровой мельнице в течение 1 ч. Полученную шихту загружали в реакционную лодочку и помещали в реактор. Реактор продували азотом квалификации "ос. ч." для удаления кислорода воздуха, затем заполняли азотом до необходимого давления и осуществляли воспламенение шихты. После охлаждения спек извлекали из реактора и направляли на исследование и переработку.

Для определения параметра *с* AlN снимали рентгенограммы (дифрактометр ДРОН-3М, излучение Cu K_{α} , шаг по углу 0.02°, время экспозиции 1 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе Crystallographica Search-Match. В качестве эталона в образцы добавляли 15 мас. % кремния. Параметры ячейки рассчитывались в программном комплексе "Буревестник". Для расчета параметров ячейки AlN (гексагональная сингония, пр. гр. *Р*63*mс*) использовались следующие отражения: 103, 200, 112, 201, 202, 210, 211, 114, 212, 105, 300, 213, 302.

Морфологию продуктов синтеза исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 фирмы Carl Zeiss SMT AG Comрапу. Гранулометрический состав порошков определяли с помощью лазерного анализатора MicroSizer 201. Удельную поверхность определяли методом БЭТ по адсорбции азота с помощью прибора "Сорби-М". Для измерения температур горения использовали термопары BP5/BP20. Запись температурных кривых осуществляли с помощью блока АЦП с соответствующим компьютерным и программным обеспечением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе исследований установлено, что при горении реакционной смеси Al+AlN в азоте по сечению спека формируется градиент температур, величина которого зависит от состава шихты. Возникновение градиента температур связано с низкой скоростью горения (0.2–0.4 мм/с) и интенсивным теплоотводом с поверхности спека в газовую среду. В связи с этим измеренная температура горения зависила от глубины погружения термопары. Поэтому для получения объективных



Рис. 2. Зависимость параметра *с* от содержания кислорода, растворенного в решетке нитрида алюминия.

результатов пробы образцов AIN отбирали из области спая термопары. На рис. 3 показаны температурные профили горения шихт с минимальным содержанием алюминия. Видно, что при низком (18 мас. %) содержании алюминия в шихте максимальная температура синтеза равна 1460-1500°C и сохраняется на одном уровне около 30 с, а затем плавно снижается для обоих составов. Охлаждение спеков AlN, полученных из шихты, содержащей 24 мас. % алюминия, более медленное, а время пребывания при максимальной температуре составляет около 50 с (рис. 4). Таким образом, нитрид алюминия, синтезированный из шихты с 24 мас. % порошка алюминия, подвергается более длительному тепловому воздействию. Время пребывания при температуре выше 1500°С составляет около 300 с для состава с мелкодисперсным разбавителем и 200 с для состава с крупнодисперсным разбавителем.

Значительная разница между минимальными и максимальными температурами синтеза и временами воздействия температуры существенно

	Кислород, мас. %		Удельная	Средний диаметр	Параметры
Компонент	общий	растворенный в решетке AlN	поверхность, м ² /г	частиц <i>d</i> ₅₀ , мкм	элементарной ячейки, Å
Al (АСД-1)	0.2		0.1	22.0	
AlN (CBC-1)	0.9	0.4	1.2	8.8	a = 3.1114(1) c = 4.97995(20)
AlN (CBC-2)	1.1	0.4	3.5	2.2	a = 3.1113(1) c = 4.9800(1)
Азот "ос. ч."	0.0001 об. %				

Таблица 1. Характеристика компонентов шихты



Рис. 3. Температурные профили горения шихт с содержанием 18 мас. % алюминия: разбавитель -1 (a), 2 (б).



Рис. 4. Температурные профили горения шихт с содержанием 24 мас. % алюминия: разбавитель -1 (a), 2 (б).

повлияла на концентрацию примеси кислорода в структуре AlN. При синтезе AlN в режиме горения без восстановительной атмосферы с ростом температуры параметр с снижается, а следовательно, содержание кислорода, растворенного в структуре AlN, возрастает (рис. 5). Это значит, что без восстановительной атмосферы или иной среды, которая бы создавала отрицательный градиент концентрации кислорода между поверхностью частицы AlN и ее в объемом, происходит диффузия поверхностной примеси кислорода в объем частицы нитрида алюминия. Ранее было установлено, что при синтезе композита AlN- Y_2O_3 с возрастанием температуры параметр *c* увеличивается. Происходит очистка поверхности зерен AlN от примеси кислорода с образованием алюминатов иттрия. Это создает дефицит атомов кислорода на поверхности зерен AlN и является движущей силой для диффузии кислорода к поверхности зерна [20].

Из рис. 5 видно, что при использовании более мелкого разбавителя снижение параметра с значительнее по сравнению с более крупным, что можно объяснить большей площадью при диффузии кислорода. Сопоставление рассчитанных параметров с (рис. 5) с графиком на рис. 2 показало. что при максимальных температурах синтеза содержание кислорода в решетке AIN возросло с 0.4 до 0.6 и 0.7 мас. % при использовании крупного и мелкого разбавителя соответственно. Химический анализ образцов нитрида алюминия, полученных при максимальной температуре синтеза. показал снижение содержания обшего кислорода до 0.7 и 0.9 мас. % соответственно. Та-



Рис. 5. Зависимости параметра *с* AIN от температуры синтеза: кривые *1*, *2* соответствуют номерами разбавителя.

ким образом, общее содержание кислорода в AlN снизилось, а растворенного в решетке возросло.

Из рис. 5 видно, что при температуре выше 1900°С кривая *1* вышла на горизонталь, т.е. вся поверхностная примесь кислорода перешла в объем синтезированных частиц нитрида алюминия. Это также подтверждается совпадением результатов химического анализа и оценки по калибровочному графику. Снижение общего содержания кислорода произошло за счет образования нового, более чистого по кислороду нитрида алюминия.

Нитрид алюминия, полученный из шихты с 18 мас. % порошка алюминия, представляет собой мягкие, легко разрушаемые спеки. Микроструктура спеков в основном состоит из слабоспеченных частиц нитрида алюминия равноосной формы размером 1—4 мкм, а также субмикронных частиц иглоподобной и равноосной форм (рис. 6). Условия синтеза не повлияли на характер микроструктуры разбавителя. Исходя из снижения параметра с AlN можно предположить, что в процессе горения частиц алюминия в азоте возрастание содержания примеси кислорода в решетке AlN произошло за счет диффузии поверхностного кислорода разбавителя в объем частицы нитрида алюминия. При горении шихты с 24 мас. % Al температура синтеза приблизилась к температуре плавления оксида алюминия и составила 1950-2000°С. Произошла усадка продукта синтеза на 10%. Спеки представляют собой достаточно прочный материал. Нитрид алюминия, синтезированный при максимальной температуре, состоит из спеченных, хорошо сформированных, ограненных частиц (рис. 7). Форма и размер частиц образцов, полученных с мелким и крупным разбавителем, похожи. Обрашает на себя внимание отсутствие субмикронных частиц. Для образцов, синтезированных при температуре 2000°С, характерно укрупнение зерен и изменение морфологии с образованием однотипных частиц AlN независимо от гранулометрического состава исходного разбавителя. Это свидетельствует о начальной стадии собирательной рекристаллизации нитрида алюминия, что подтверждается наличием хорошо сформированных тонких границ между сросшимися зернами (рис. 8). Параметр с для данных образцов имеет самые низкие значения. Таким образом, при температуре синтеза около 2000°С в процессе рекристаллизации AlN происходит активное внедрение примеси кислорода в структуру нитрида алюминия. Более высокое содержание примеси кислорода, растворенной в AlN, при использовании разбавителя с удельной поверхностью 3.5 м²/г обусловлено бо́льшим содержанием поверхностного кислорода в исходном разбавителе. Таким образом, можно предположить,



Рис. 6. Морфология частиц нитрида алюминия, полученного из шихты, содержащей 18 мас. % алюминия: разбавитель – *I* (a), *2* (б).



Рис. 7. Морфология частиц нитрида алюминия, полученного из шихты, содержащей 24 мас. % алюминия: разбавитель – *1* (а), *2* (б).



Рис. 8. Морфология сросшихся частиц нитрида алюминия, образовавшихся при температуре 2000°С.

что при температурах синтеза 1460—1700°С внедрение атомов кислорода в решетку AlN происходит путем диффузии, а при температурах 1900—2100°С оксид алюминия растворяется в нитриде алюминия в процессе синтеза и рекристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры синтеза на параметр c AlN. Установлено, что с ростом температуры синтеза параметр c уменьшается, а следовательно, содержание растворенного в решетке AlN кислорода возрастает. Таким образом, при CBC AlN в интервале температур 1460—2000°С происходит внедрение поверхностного кислорода в кристаллическую структуру AlN. Установлено, что в исследованном диапазоне температур снижение параметра c больше у нитрида алюминия, синтезированного при использовании разбавителя с более мелкими частицами. Это объясняется большей поверхностью взаимодействия Al_2O_3 с AlN и бо́льшим содержанием поверхностной примеси кислорода в разбавителе. Для получения чистого по кислороду нитрида алюминия необходимо использовать компоненты шихты с низким содержанием примеси кислорода. Для снижения концентрации кислорода, растворенного в синтезированном нитриде алюминия, в шихту необходимо вводить добавки, которые способствуют восстановлению оксида алюминия или переводу поверхностного кислорода в газовую фазу.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00053.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sheppard L.M. Aluminum Nitride: A Versatile but Challenging Material // Ceram. Bull. 1990. V. 69. № 11. P. 1801–1812.
- 2. *Knudsen K.* Aluminum Nitride // Am. Ceram. Soc. Bull.1995. V. 74. № 6. P. 97–101.
- 3. *Slack G.A., Tanzilli R.A., Pohl R.O., Vandersande J.W.* The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 7. P. 641–647.
- 4. *Sakai T. et al.* Effects of the Oxygen Impurity on the Sintering on the Thermal Conductivity of AlN Polycrystal // Yogyo-Kyokai-Shi. 1978. V. 86. № 4. P. 174–1179.
- Buhr H., Muller G., Wiggers H., Aldinger F., Roosen A. Phase Composition, Oxygen Content, and Thermal Conductivity of AlN(Y₂O₃) Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 4. P. 718–723.
- 6. *Baranda P.S., Knudsen A.K., Rah E.* Effect of Silica on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 7. P. 1761–1771.

- 7. Kuramoto N., Taniguchi H., Numata Y., Aso I. Sintering Process of Translucent AlN and Effect of Impurities on Thermal Conductivity of AlN Ceramics // Yogyo-Kyokai-Shi. 1985. V.93. № 9. P. 41–46.
- Sakuma K., Okada A., Kawamoto H. Effect of Cation Impurities on Thermal Conductivity of Yttria-Dopped Aluminum Nitride // J. Mater. Synth. Process. 1998. V. 6. № 5. P. 315–321.
- Watari Koji et al. Influence of Powder characteristics on Sintering Process and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics // J. Ceram. Soc. Jpn. 1995. V. 103. № 9. P. 891–900.
- Watari Koji, Kawamoto Mitsuru, Ishizaki Kozo. Sintering Chemical Reactions to Increase Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. № 17. P. 4727–4732.
- 11. Kobayashi R., Moriya Y., Imamura M., Oosawa K., Oh-Ishi M. Relation between Oxygen Concentration in AlN Lattice and Thermal Conductivity of AlN Ceramics Sintered with Various Sintering Additives // J. Ceram. Soc. Jpn. 2011. V. 119. № 4. P. 291–294.
- Goto Y, Ueno F, Kasori M., Horiguchi A. The Relation between Oxygen Content of Aluminum Nitride and Its Thermal Conductivity // Proc. An. Meet. Ceram. Soc. Jpn. 1990. P. 10.
- 13. Potter G.E., Knudsen A.K., Tou J.C., Choudhury A. Measurement of the Oxygen and Impurity Distribution in Polycrystalline Aluminum Nitride with Secondary

Ion Mass Spectrometry // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 12. P. 3215–3224.

- Kumashiro Yukinobu. Electric Refractory Materials. ISBN 9780824700492 CRC Press. Published August 24. 2000. 776 p.
- Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing / Ed. Weimer A.W. Chapman & Hall, 1997. 671 p.
- Pathak Lokesh Chandra, Ray Ajoy Kumar, Das Samar, Sivaramakrishnan C.S., Ramachandrarao P. Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride Powders // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 1. P. 257–260.
- Takayuki Ide, Katsutoshi Komeya, Takeshi Meguro, Junichi Tatami. Synthesis of AlN Powder by Carbothermal Reduction-Nitridation of Various Al₂O₃ Powders with CaF₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 11. P. 2993–2998.
- Kasori Mitsuo, Ueno Fumio. Thermal Conductivity Improvement of YAG Added AlN Ceramics in the Grain boundary Elimination Process // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. P. 435–443.
- Slack G.A. Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 321–335.
- 20. Закоржевский В.В., Ковалев И.Д., Мухина Н.И. Закономерности структуро- и фазообразования при синтезе композиций AIN-Al₂O₃-Y₂O₃ в режиме горения // Новые огнеупоры. 2020. № 9. С. 32–36. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-9-32-36

546.07.271.882

СИНТЕЗ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИБОРИДА НИОБИЯ

© 2021 г. С. Е. Кравченко¹, Д. Ю. Ковалев², А. А. Винокуров¹, Н. Н. Дремова¹, А. В. Иванов¹, С. П. Шилкин^{1, *}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова

Российской академии наук, ул. академика Осипьяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 16.04.2021 г. После доработки 28.05.2021 г. Принята к публикации 03.06.2021 г.

Разработан метод синтеза нанокристаллического порошка NbB₂ со средним размером частиц 65 нм. Материал получен в ионных расплавах Na₂B₄O₇, KCl и KBr при взаимодействии предварительно обработанных водородом и активированных в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение 40 мин порошков Nb и аморфного В в соотношении 1 : 2. Синтез проводили в течение 32 ч при 800°С в среде аргона при давлении 4 МПа. Показано, что независимо от состава и природы расплава происходит образование наночастиц диборида ниобия, кристаллизующихся в гексагональной сингонии, пр. гр. P6/mmm. Параметры элементарной ячейки NbB₂ составили: a = 0.3100 - 0.3108 нм, c == 0.3278-0.3298 нм. Методами термического анализа, рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии неполного внутреннего отражения и элементного анализа исследованы продукты окисления наночастиц NbB₂ кислородом воздуха в политермическом (до 1000°С) режиме и в изотермических условиях при 400, 450, 500, 550 и 600°С. При этих температурах определены константы скорости окисления наночастиц NbB₂ – 0.0013, 0.045, 0.47, 2.61, 8.83 ч⁻¹ соответственно. Начало окисления зафиксировано при 310°С. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей эффективная энергия активации реакции окисления наночастиц NbB₂ составила $220 \pm 8 \ \text{кДж/моль.}$

Ключевые слова: диборид ниобия, наночастица, высокоэнергетическая механическая обработка, ионный расплав, реактор-автоклав, окисление **DOI:** 10.31857/S0002337X21100067

51. 10.51857/50002557/**X**2110000

введение

Диборид ниобия NbB₂ обладает высокой температурой плавления, термодинамической стабильностью, высокими значениями твердости, прочности, износоустойчивости, тепло- и электропроводности, химической и коррозионной инертностью, в силу чего находит применение в различных областях промышленности [1–4]. Интерес к боридам металлов IV–VI групп заметно возрос в связи с созданием на их основе материалов с наноразмерной структурой, физико-химические и механические свойства которых существенно отличаются от таковых для микрокристаллических аналогов [5].

Для синтеза наночастиц металлов V группы обычно используют методики, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV группы: высокотемпературный твердофазный

синтез из элементов, боротермическое восстановление различных оксидов и солей металлов, карботермическое восстановление оксидов металлов и бора или восстановление оксидов металлов и бора магнием, механохимический синтез, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), термолиз соответствующих боргидридов металлов или их комплексных производных, взаимодействие хлоридов переходных металлов с боргидридами щелочных металлов без стадии выделения боргидридных производных переходных металлов при повышенных температурах и давлениях [6–18].

Высокотемпературное твердофазное взаимодействие порошков ниобия и аморфного бора позволяет получать NbB₂ с высокой скоростью [6]. Однако в работе [6] не приводятся данные о чистоте и размере частиц полученного диборида ниобия. В [7, 8] установлено, что при взаимодействии оксидов ниобия с бором при повышенных температурах в инертной атмосфере образуются наноразмерные частицы NbB₂. Так, при 1300°C в атмосфере аргона NbO₂ реагирует с бором с образованием агломерированных наностержней NbB₂ диаметром 40 и длиной 800 нм. Ультрадисперсные частицы диборида ниобия (~50 нм) могут быть получены при 1650°C карботермическим восстановлением оксидов ниобия углеродом [9]. В [10] получены наностержни NbB₂ диаметром 50–60 и длиной до 600 нм при взаимодействии NbCl₅ с NaBH₄ в автоклаве в атмосфере аргона при температуре 550–650°C по реакции

$$2NbCl_{5} + 4NaBH_{4} \rightarrow 2NbB_{2} + + 6HCl + 4NaCl + 5H_{2}.$$
(1)

Наноразмерный диборид ниобия с размером частиц ~30 нм был получен при температуре 650°С взаимодействием Mg, Nb₂O₅ и H₃BO₃ в расплаве смеси безводных солей NaCl и MgCl₂ [11]. Нанокристаллический диборид ниобия образуется при взаимодействии NbCl₅ с порошками бора и олова при температуре 700°С в атмосфере азота [12]. Наночастицы NbB₂ могут быть получены в интервале температур 500—900°С взаимодействием NbCl₅ с избытком NaBH₄ в атмосфере аргона в эвтектической смеси LiCl + KCl [13]. Порошок NbB₂ с размером частиц ~100 нм получали [14] при 800°С по реакции

$$3Mg + B_2O_3 + Nb \rightarrow 3MgO + NbB_2.$$
 (2)

Предварительно смесь порошков магния и ниобия с оксидом бора активировали механохимическим способом. Для выделения чистого NbB₂ полученный в реакции (2) продукт, содержащий оксид магния и диборид ниобия, последовательно обрабатывали соляной кислотой, водой и этиловым спиртом [14]. Достаточно крупнозернистый порошок NbB₂ с размером частиц ~200 нм может быть получен магнийтермическим восстановлением смеси оксидов ниобия и бора [15].

Диборид ниобия получали также осаждением из газовой фазы, содержащей $NbCl_5$, BCl_3 и H_2 , на кварцевую подложку в виде гомогенной пленки при 950—1050°С и кристаллов при 1050—1200°С [16]. По данным просвечивающей электронной микроскопии наноразмерный NbB_2 с размером частиц ~37.8 нм получен при взаимодействии Nb_2O_5 с порошком Mg и $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в автоклаве при 800°С [17].

Каждая из перечисленных методик имеет свои преимущества и недостатки. Одни из них обеспечивают высокую производительность, другие позволяют получать наночастицы диборида ниобия стехиометрического состава, высокой чистоты или определенного размера при невысоких температурах, но требуют сложного аппаратурного оформления.

В качестве альтернативного способа получения наночастиц NbB₂ в настоящей работе рассматривается т.н. "бестоковый" метод [19]. В его основу положено явление "бестокового" переноса бора на металл в ионных расплавах различного химического состава и строения, например безводного тетраборнокислого натрия, хлорида или бромида калия. Это явление было успешно использовано ранее при разработке методик синтеза наночастиц VB₂ и TiB₂ [20, 21]. Кроме того, применение ионных расплавов в качестве реакционной среды при синтезе наночастиц боридов металлов IV-VI групп, в силу особенностей их строения и свойств, создает условия для получения боридов металлов в виде наноразмерных порошков. Настоящая работа является непосредственным продолжением [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Порошок ниобия с размером частиц 10-15 мкм получали следующим образом: товарный порошок ниобия с размером частиц ~45 мкм нагревали при 900°С в вакууме 0.13 Па, а затем подвергали 5 циклам гидрирование-дегидрирование по методике [23]. Остаточное содержание водорода в порошке не превышало 1.0×10^{-3} мас. %, кислорода $- 3.0 \times 10^{-3}$ мас. %. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода [23, 24], содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi₅. В работе использовали хлориды и бромиды калия квалификации "х. ч.", аргон высокой чистоты – 99.998% (ТУ 2114-005-0024760-99). Товарный аморфный бор марки Б 99А (ТУ 1-92-154-90) с размером частиц 10-20 мкм, хлорид и бромид калия непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при температуре 300°С. Безводный тетраборнокислый натрий получали вакуумированием товарного $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ квалификации "х. ч." в вакууме 0.13 Па при температуре 350°С.

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка проводили на дифрактометре PANalytical AERIS и на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию рентгенограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_{α} в интервале углов 20°–110° с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ дифрактограмм осуществляли в программном пакете "Буревестник". Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводили по 12 рефлексам. Инструментальное уширение учитывали по

1065

уширению линий эталона — LaB₆ (SRM 660b). Для расчета размера кристаллитов — областей когерентного рассеяния (**OKP**) — использовали метод вторых моментов. Термодинамические расчеты состояния системы Nb–B–O проводили в программе ACTPA 4 [25, 26].

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа с массспектрометрическим анализом продуктов разложения на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 С Aeolos при линейном нагреве навески образца со скоростью 10°С/мин в потоке аргона высокой чистоты или воздуха в интервале температур от 20 до 1000°С. Контроль состава воздуха осуществляли массспектрометром МИ-1201В.

Электронно-микроскопические исследования и энергодисперсионный анализ (ЭДА) осуществляли на комплексе приборов, состоящем из сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA X-sight. Электронномикроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (~4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует вовсе. ЭДА проводили при ускоряющем напряжении ~8 кВ.

ИК-спектры неполного внутреннего отражения (**HПВО**) в диапазоне от 500 до 4000 см⁻¹ получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 и спектрометра Vertex 70V, оборудованных приставками для съемки спектров отражения.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (**РФЭС**) регистрировали на спектрометре фирмы Specs с анализатором. Спектры возбуждали излучением Mg K_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра составлял 4 × $\times 10^{-7}$ Па. Мощность источника – 225 Вт.

Удельную поверхность образцов (S_{yg}) находили при температуре жидкого азота с использованием анализатора Quadrasorb SI. Из данных измерения S_{yg} проводили оценку диаметра частиц NbB₂ в предположении их сферической формы по известной формуле $d_x = 6(\gamma S_{yg})$, где d_x – размер частиц, γ – рентгеновская плотность NbB₂, равная 6.93 г/см³.

Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O – элементном анализаторе Vario Miсго cube, содержание хлорид- и бромид-ионов, бора и ниобия – по стандартным аналитическим методикам, а также методом ЭДА.

Методика эксперимента. Порошок Nb и аморфный B в мольном отношении 1:2 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO₂ диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1:10, скорость вращения 400 об./мин, время обработки 40 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре.

Полученную смесь порошков Nb (9.21 г) и В (2.16 г) вместе с Na₂B₄O₇, KCl или KBr (по 14.0 г) загружали в кварцевую ампулу, которую помещали в реактор-автоклав из нержавеющей стали. Реактор вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, далее заполняли аргоном под давлением 4 МПа. Изотермический отжиг проводили при 800°С в течение 32 ч. Температуру синтеза выбирали исходя из температур плавления KCl (776°С), КВг (734°С) и Na₂B₄O₇ (742°С). Полученный спек после охлаждения измельчали и последовательно обрабатывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при температуре 50°С. Далее полученный порошок помещали в реактор, вакуумировали, а затем обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при температуре 100°C в течение 4 ч. Выгрузку порошка после охлаждения реактора проводи в атмосфере аргона.

Окисление наночастиц NbB₂ кислородом воздуха в изотермическом режиме при температурах 400, 450, 500, 550, 600 и 700°С проводили в трубчатом кварцевом реакторе диаметром 20 и длиной 300 мм (зона нагрева 150 мм), нагреваемом стандартной разъемной лабораторной электропечью. Образцы помещали в лодочку из платиновой фольги. Температуру в реакторе поддерживали с помощью терморегулятора ПТ200 с точностью $\pm 2^{\circ}$ С, датчиком служила хромель-алюмелевая термопара. Максимальное время выдержки образцов при заданных температурах составляло 6 ч. Скорость потока воздуха через реактор -30 мл/мин. Степень превращения α – реальное увеличение массы образца NbB2 за данный период времени, отнесенное к максимально возможному, рассчитаному исходя из реакции окисления NbB₂:

$$2NbB_2 + 5.5O_2 \rightarrow Nb_2O_5 + 2B_2O_3.$$
(3)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования химического и фазового состава материала, полученного в ионных расплавах $Na_2B_4O_7$, KCl и KBr. По данным химического анализа и ЭДА, синтезированный продукт независимо от используемого ионного расплава имеет состав NbB_{1.97-2.02}O_{0.01-0.03}. Типичная дифрактограмма порошка (рис. 1) показывает, что продукт синтеза является однофазным и содержит кристаллическую фазу NbB₂ (гексагональная сингония, пр. гр. *P*6/*mmm*). Значимого количества примесных фаз не обнаружено. Параметры элементарной ячейки NbB₂ (табл. 1) согласуются с литературными дан-

Ионный расплав	Химический состав продукта*	а, нм	С, НМ
$Na_2B_4O_7$	NbB _{1.97} O _{0.02}	0.3100	0.3278
KCl	$NbB_{2.01}O_{0.01}$	0.3104	0.3295
KBr	$NbB_{2.02}O_{0.03}$	0.3108	0.3298

Таблица 1. Состав и параметры ячейки NbB₂, полученного в ионных расплавах Na₂B₄O₇, KCl и KBr

* По данным РФЭС кислород находится в поверхностных слоях наночастиц NbB₂ в виде оксидов ниобия (V) и бора [22].

ными [27] и соответствуют дифракционной базе данных ICDD (PDF-2, card 000-35-0742).

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), наночастицы NbB₂, полученные в ионных расплавах, имеют различную форму, в основном сферическую. Средний размер частиц составил 64–67 нм (рис. 2, табл. 2). Частицы агломерированы.

В табл. 2 сопоставлены средний размер частиц NbB₂, оцененный по данным СЭМ, профильного анализа дифрактограмм и измерения удельной поверхности. Результаты, полученные разными методами, показывают, что независимо от природы ионного расплава средний размер частиц NbB₂ составляет 65 нм (табл. 2). В атмосфере аргона в температурном интервале 20–1000°C NbB₂ не испытывает превращений, связанных с выделением, поглощением тепла или изменениями массы.

Наблюдаемое явление переноса В на Nb в ионных расплавах $Na_2B_4O_7$, KCl или KBr, согласно [19–21], можно объяснить образованием ионов низшей валентности B^{2+} по реакции

$$\mathbf{B} + 2\mathbf{B}_{\text{расплав}}^{3+} \to 3\mathbf{B}_{\text{расплав}}^{2+} \tag{4}$$

и затем их взаимодействием с ниобием с образованием NbB₂ по реакции:

$$3B_{\text{расплав}}^{2+} + \text{Nb} \rightarrow B_{\text{расплав}}^{3+} + \text{Nb}B_2.$$
 (5)

Окисление наночастиц NbB₂. Для изучения реакции окисления наночастиц NbB₂ были проведены термодинамические расчеты состояния системы с исходным мольным составом Nb : B : O = = 1 : 2 : 5.5 (реакция (3)) в температурном интервале 300–1000°С и атмосферном давлении. Для расчета использовали термодинамические данные NbB₂ [28]. Согласно расчетам, практически единственными равновесными продуктами в конденсированной фазе являются B_2O_3 и Nb₂O₅. Равновесные концентрации низших оксидов бора и ниобия пренебрежимо малы.

На рис. 3 приведены результаты термического анализа реакции окисления наночастиц NbB_2 в политермическом режиме в диапазоне 20–1000°С. Температура начала окисления наночастиц NbB_2 составила 310°С. За температуру начала окисления



Рис. 1. Дифрактограмма наночастиц NbB₂, полученных в ионном расплаве KBr.

NbB₂ была принята температура, при которой масса образца увеличивалась на 0.1 мас. %. На кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект при 574°С, связанный с образованием Nb₂O₅ и B₂O₃ по реакции (3). По данным РФА, в продуктах окисления NbB₂ обнаружен только оксид ниобия Nb₂O₅ (рис. 4ж).

На рис. 4а–4ж приведены дифрактограммы продуктов окисления наночастиц NbB₂, полученного в ионном расплаве KBr, при температурах 400, 450, 500, 550, 600, 700°С (изотермический режим) и 1000°С (политермический режим). В исследованном интервале температур на дифрактограммах фиксируются только фазы Nb₂O₅ и NbB₂. Образующаяся по реакции (3) фаза B₂O₃, вероятно, является аморфной. При 400°С изменения фазового состава порошка не наблюдается, хотя и происходит некоторое увеличение массы (рис. 4а). Рефлексы фазы Nb₂O₅ появляются на дифрактограммах при 450°С (рис. 4б). При температуре выше 550°С (рис. 4г–4ж) порошок содержит только оксидную фазу – рефлексы NbB₂ отсутствуют.



Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц NbB₂, полученных в ионном расплаве KBr.

На рис. 5 представлен РФЭС уровня B1s продуктов окисления наночастиц NbB₂ после изотермического отжига при 700°С. Положение пика B1s (194.0 эВ) указывает на присутствие в продуктах окисления борного ангидрида или борной

Ионный расплав	Средний размер частиц, нм (СЭМ)	Размер ОКР, нм	Средний размер частиц по данным S _{уд} , нм
$Na_2B_4O_7$	65	60	67 ($S_{yg} = 13.0 \text{ m}^2/\Gamma$)
KCl	64	59	67 ($S_{yg} = 13.0 \text{ м}^2/\Gamma$)
KBr	67	57	62 ($S_{yg} = 14.0 \text{ m}^2/\Gamma$)



Рис. 3. Результаты термического анализа окисления наночастиц NbB₂, полученных в ионном расплаве KBr. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021



Рис. 4. Дифрактограммы продуктов окисления в потоке воздуха наночастиц NbB₂, полученных в ионном расплаве KBr, в изотермическом режиме при температурах 400 (a), 450 (б), 500 (в), 550 (г), 600 (д), 700°С (е) и в политермическом режиме после нагрева до 1000° С (ж).



Рис. 5. РФЭС уровня B1s продуктов окисления наночастиц NbB₂ после изотермического отжига при 700°С.

кислоты [29, 30]. Результаты ИК-спектроскопии НПВО (рис. 6) свидетельствуют в пользу первого предположения. ИК-спектр продуктов окисления наночастиц NbB₂ практически идентичен спектру борного ангидрида [31], и в нем отсутствуют колебания, характерные для H_3BO_3 (3200, 1450 и 1196 см⁻¹) [32].

Морфология продуктов окисления наночастиц NbB₂ при разной температуре приведена на рис. 7. По сравнению с исходным порошком (рис. 2) заметно изменение морфологии наночастиц в зависимости от температуры нагрева в потоке воздуха. По данным РФА, ЭДА и химического анализа, в продуктах окисления азотсодержащие производные ниобия и бора отсутствуют.

При полном окислении NbB₂ по реакции (3) расчетное увеличение массы образцов составляет 76.86%. В политермическом режиме изменение массы образцов было значительно меньше (рис. 3). Это может быть связано как с диффузионным торможением окисления продуктами реакции, так и с летучестью оксида бора, температуры плавления и кипения которого составляют ~450 и ~2250°C соответственно. В выделяющейся газовой фазе, по данным масс-спектрометрии, заметное количество B_2O_3 обнаруживается при температурах более 700°C.

На рис. 8 представлены кинетические кривые реакции окисления наночастиц NbB₂ при различных температурах. Кинетические кривые описываются уравнением Авраами–Ерофеева

$$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/n} = k\tau,$$

где α — степень превращения, k — константа скорости, τ — время. Величина *n* составила 1/2, что характерно для гетерогенных процессов газ твердое тело. Кинетические кривые характеризуются явно выраженной нелинейностью: после резкого изменения массы в начальный период времени в дальнейшем наблюдается "торможение" реакции окисления наночастиц NbB₂.

На величину рассчитанной степени превращения при температурах более 600° С заметное влияние оказывает испарение образовавшегося B_2O_3 . После 1—2 ч выдержки масса образца определяет-



Рис. 6. ИК-спектр НПВО продуктов окисления наночастиц NbB₂ после изотермического отжига при 700°С.



Рис. 7. Морфология наночастиц, полученных в ионном расплаве КВг и окисленных при температурах 400 (а), 450 (б), 500 (в), 550 (г), 600 (д) и 700°С (е).

ся одновременным образованием продуктов реакции окисления (рост массы) и испарением B_2O_3 (уменьшение массы). Последний процесс начинает преобладать с ростом температуры и времени и приводит к кажущемуся снижению расчетной степени превращения. Поэтому константы скорости реакции окисления наночастиц NbB₂ определяли по наклону начальных участков кинетических кривых. При температурах 400, 450, 500, 550, 600°С константы скорости реакции окисления NbB₂ составили 0.0013, 0.045, 0.47, 2.61, 8.83 ч⁻¹ соответственно. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей в температурном диапазоне 400–600°С эффективная энергия активации реакции окисления NbB_2 составила 220 ± 8 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие предварительно обработанных водородом и активированных в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение 40 мин порошков Nb и B (1 : 2) при температуре 800° C, давлении аргона 4 МПа и времени взаимодействия 32 ч в ионных расплавах Na₂B₄O₇, KCl и KBr. Показано, что независимо от состава и природы расплава происходит образование однофазного наноразмерного NbB₂ со средним размером частиц ~65 нм. Полученный



Рис. 8. Зависимости степени превращения α от времени окисления наночастиц NbB₂ при температурах 400 (*I*), 450 (*2*), 500 (*3*), 550 (*4*), 600 (*5*) и 700°С (*6*).

NbB₂ имеет гексагональную сингонию, пр. гр. P6/mmm, с параметрами элементарной ячейки: a = 0.3100-0.3108 нм и c = 0.3278-0.3298 нм.

Методами физико-химического анализа исследованы продукты окисления наночастиц NbB₂ кислородом воздуха в политермическом (до 1000°С) режиме и в изотермических условиях при 400, 450, 500, 550 и 600°С. При этих температурах определены константы скорости окисления наночастиц NbB₂: 0.0013, 0.045, 0.47, 2.61, 8.83 ч⁻¹ соответственно. Начало окисления зафиксировано при 310°С. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей окисления эффективная энергия активации реакции окисления наночастиц NbB₂ в температурном интервале 400–600°С составила 220 ± 8 кДж/моль.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 и Государственного задания ИСМАН тема 44.1 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и ЦКП ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.
- Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065. https://doi.org/10.1021/cr400020d

- Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск: Металлургия, 1989. 367 с.
- 4. Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Дементьев В.А. Высокочистые бориды переходных металлов – перспективные материалы современной техники // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1365–1371.
- Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. https://doi.org/10.1007/978 -3-319-2533 -2
- Matsudaira T., Itoh H., Naka S. Synthesis of Niobium Boride Powder by Solid – State Reaction between Niobium and Amorphous Boron // J. Less-Common Met. 1989. V. 155. № 2. P. 207–214. https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90229-4
- Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G. On the Borothermic Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 259–267. https://doi.org/10.1016/0022–5088(68)90184–7
- Jha M., Ramanujachary K.V., Lofland S.T., Gupta G., Ganguli. Novel Borothermal Process for the Synthesis of Nanocrystalline Oxides and Borides of Niobium // J. Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 7879–7888. https://doi.org/10.1039/c1dt10468c
- Maeda H., Yoshikawa T., KusakabeK., Morooka S. Synthesis of Ultrafine NbB₂ Powder by Rapid Carbothermal Reduc tion in a Vertical Tubular Reactor // J. Alloys Compd. 1994. V. 215. P. 127–334. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90829-X
- Gai P., Yang Z., Shi L., Chen L., Zhao A., Gu Y., Qian Y. Low Temperature Synthesis of NbB₂ Nanorods by a Solid – State Reaction Route // Mater. Lett. 2005. V. 59. P 3550–3552. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.051
- Ma J., Du Y., Wu M., Li G., Feng Z., Guo M., Sun Y., Song W., Lin M., Guo X. A Simple Inorganic – Solvent Route to Nanocrystalline Niobium Diboride // J. Alloys Compd. 2009. V. 468. P. 473–476. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.021
- Palani R. Jothi, Kunio Yubuta, Boniface P.T. Fokwa. A Simple, General Synthetic Route toward Nanoscale Transition Metal Borides // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 14. P. 1704181-1–1704181-6. https://doi.org/10.1002/adma.201704181
- Portehaut D., Devis S., Beaunier P., Gervais C., Giordano C., Sanchez C., Antonietti M. A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals // Angew. Chem. 2011. V. 50. P. 3262–3265. https://doi.org/10.1002/ange.201006810
- Jafari M., Tajizadegan H., Golabgir M.H., Chami A., Torabio O. Investigation on Mechanochemical Behavior of Al/Mg-B₂O₃-Nb System Reactive Mixtures to Synthesize Niobium Diboride // J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 50. P. 86–92. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.10.017
- Balci Ö., Aĝaoĝullari D., Övecoĝlu M.L., Duman I. Synthesis of Niobium Borides by Powder Metallurgy Methods using Nb₂O₅, B₂O₃ and Mg Blends // Trans.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

Nonferrous Met. Soc. China. 2016. V. 26. P. 747–758. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64165-1

- Motojima S., Sugiyama K., Takahashi Y. Chemical Vapor Deposition of Niobium Diborie (NbB₂) // Journal of Crystal Growth. 1975. V. 30. P. 233–239. https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90094-9
- 17. *Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П.* Наноразмерный диборид циркония: синтез, свойства // Журн. неорган. Химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 546–549. https://doi.org/10.1134/S0036023611040164
- Gupta A., Singhal V., Pandey O.P. Facile in- situ Synthesis of NbB₂ Nanoparticles at Low Temperature // J. Alloys Compd. 2018. V. 736. P. 306–313. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.257
- Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
- 20. Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С.П. Синтез наночастиц диборида ванадия взаимодействием аморфного бора с ванадием в ионных расплавах КСІ и Na₂B₄O₇ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 481–485. https://doi.org/10.1134/S002016851905011X
- Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П. Синтез наноразмерного диборида титана в расплаве безводного тетраборнокислого натрия // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709–712. https://doi.org/10.1134/S1070363212050027
- 22. Кравченко С.Е., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Надхина С.Е., Шилкин С.П. Синтез наночастиц диборида ниобия взаимодействием аморфного бора с ниобием в ионных расплавах КСІ и Na₂B₄O₇ // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 326–328. https://doi.org/10.31857/S0044460X21020153
- Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П. Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. В. 8. С. 1249–1252.

Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. Synthesis of the Tetragonal Titanium Dihydride in Ultradispersed State // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. V. 24. № 2–3. P. 111–114.

https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00070-6

- 25. Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация: Дис... докт. техн. наук. М.: МГТУ, 1984. 292 с.
- Синярев Г.Б., Васолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- Болгар А.С., Сербова М.И., Фесенко В.В., Серебрякова Т.И., Исаева Л.П. Высокотемпературная энтальпия и теплоемкость диборида ниобия // Теплофизика высоких температур. 1980. Т. 18. № 6. С. 1180–1183.
- 29. Joyner D.J., Hercules D.M. Chemical Bonding and Electronic Structure of B₂O₃, H₃BO₃, and BN: ESCA, Auger, SIMS and SXS Study // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 2. P. 1095–1108. https://doi.org/10.1063/1.439251
- 30. Ong C.W., Huang H., Zheng B., Kwok R.W.M., Hui Y.Y., Lau W.M. X-ray Photoemission Spectroscopy of Nonmetallic Materials: Electronic Structures of Boron and B_xO_y // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 7. P. 3527–3534. https://doi.org/10.1063/1.1651321
- Сидоров Т.А., Соболев Н.Н. Инфракрасный и комбинационный спектры борного ангидрида. III. Интерпретация колебательного спектра борного ангидрида и расчет изотопического эффекта // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 4. Вып. 1. С. 9–16.
- Bethell D.E., Sheppard N. The Infrared Spectrum and Structure of Boric Oxide // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 9–15.

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАФНАТА САМАРИЯ

© 2021 г. А. В. Гуськов^{1, *}, П. Г. Гагарин¹, В. Н. Гуськов¹, А. В. Хорошилов¹, К. С. Гавричев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: a.gus@igic.ras.ru

> Поступила в редакцию 21.04.2021 г. После доработки 11.06.2021 г. Принята к публикации 11.06.2021 г.

Определены температурные зависимости молярной теплоемкости в области 320—1350 К и параметра кристаллической решетки гафната самария со структурным типом пирохлора в интервале 298—1273 К. Оценены коэффициенты термического расширения.

Ключевые слова: теплоемкость, термическое расширение, гафнат самария, пирохлоры **DOI:** 10.31857/S0002337X21100043

ВВЕДЕНИЕ

Образование высокотемпературного двойного оксида – гафната самария со структурным типом пирохлора (Fd3m) — и его разупорядочение с переходом в структурный тип дефектного флюорита (Fm3m) при высоких температурах впервые были обнаружены в работе [1]. Более позднее изучение системы HfO₂-Sm₂O₃ [2] подтвердило существование пирохлора Sm₂Hf₂O₇. Было показано, что температура плавления Sm₂Hf₂O₇ превышает 2713 К и, как установлено в [3], гафнат самария плавится инконгруэнтно при 2823 ± 25 K. Несколько иная температура плавления гафната самария (~2760 К) приведена в [4-6]. Однако эти температуры плавления следует отнести к твердому раствору стехиометрического состава $Sm_2O_3 \cdot 2HfO_2$, так как при ~2673 К происходит обратимый переход $Sm_2Hf_2O_7$ (пирохлор) $\leftrightarrow Sm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (флюорит) [7-10], поэтому T = 2673 K следует считать максимальной температурой существования $Sm_2Hf_{2\pm\delta}O_{7\pm2}$ – фазы переменного состава, образующейся в результате упорядочения структуры в области непрерывного ряда твердых растворов $(Sm_2O_3)_x$ (2HfO₂)_{1-x} при $x = 0.5 \pm \delta$ с переходом в структурный тип пирохлора. Твердые растворы образуются в результате замещения Hf⁴⁺ на Sm³⁺ в узлах кубической решетки HfO₂, при этом уменьшение заряда компенсируется возникновением кислородных вакансий [5, 6].

В работе [2] показано существование широкой области гомогенности $Sm_2Hf_2O_7$ (22–43 мол. % Sm_2O_3 при 1550–2573 К) и определена зависимость параметра кубической решетки (в расчете

на структуру флюорита) от состава: a(Å) = 5.128 + 0.0045x (15 < x < 40) ($x - \text{мол.} \% \text{Sm}_2\text{O}_3$). По данным [3], параметр кубической решетки пирохлора Sm₂Hf₂O₇ равен 10.556 Å, а область гомогенности составляет 31-38 мол. $\% \text{Sm}_2\text{O}_3$ (2373 K) с граничными значениями параметра a 10.506 и 10.628 Å соответственно.

В работах [4–6] приведены значения параметра решетки стехиометрического $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7 a =$ = 10.568 Å и энтальпии образования из элементов $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) = -4139.2 кДж/моль. Необходимо отметить, что $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, так же как и другие двойные оксиды циркония или гафния и лантаноидов, может образовывать наноразмерную метастабильную низкотемпературную фазу со структурой разупорядоченного флюорита, для перевода которой в стабильную кристаллическую структуру пирохлора необходим отжиг при температурах выше 1300–1800 К независимо от способа синтеза [11, 12].

Являясь высокотемпературным двойным оксидом, не имеющим структурных превращений во всем температурном интервале существования, гафнат самария вызывает интерес исследователей как вещество, перспективное для разработки различных керамических материалов, в том числе для термобарьерных и защитных покрытий газотурбинных энергетических установок [13–15], твердых электролитов топливных элементов [16, 17], материалов атомной промышленности [18, 19].

Практическое применение гафната самария в областях техники, где имеются особые требования к качеству материалов, требует подтвержде-

ния его химической инертности по отношению к контактным материалам и средам, что представляется сложной экспериментальной задачей, решаемой с помощью математического моделирования [15]. Для этого необходимо располагать термодинамическими параметрами гафната самария. Авторами [20] были измерены приращения энтальпии в области 730-1672 К методом калориметрии сброса и рассчитаны теплоемкость. энтропия и приращение энтальпии в интервале 298-1700 К. Эти эксперименты не затрагивают интервала 0-730 К и не являются прямыми измерениями по отношению к теплоемкости, поэтому требуют дополнительного подтверждения, особенно в интервале 298-730 К. Молярная теплоемкость Sm₂Hf₂O₇ в графическом виде приведена в [21] в интервале 400-1100 К, однако представляется завышенной, по-видимому, из-за использования гелия в качестве инертной атмосферы. что было отмечено нами при изучении гафната гадолиния [22].

Термическое расширение гафната самария в интервале 298—1500 К методом высокотемпературной рентгеновской дифракции изучали в [23], было показано отсутствие структурных превращений и аномалий в этой области температур. Эти данные существенно отличаются от результатов, полученных методом дилатометрии в работе [24], и требуют дополнительного рассмотрения.

Целью настоящей работы является измерение молярной теплоемкости гафната самария $Sm_2Hf_2O_7$ в области 320–1300 К и изучение температурной зависимости его параметра кристаллической решетки в интервале 300–1273 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат самария получали совместным осаждением стехиометрической смеси гидроксидов гафния и самария в растворе аммиака (25-28 мас. % NH₄OH, "ос. ч.", ООО "Химмед") из водных растворов хлоридов гафния и самария, полученных растворением сексвиоксида самария (99.99 мас. %) и диоксида гафния (99.99 мас. %, ООО "Ланхит") в соляной кислоте (35-38 мас. %, ОСЧ 20-4, ООО "Химмед"). Для расчетов стехиометрических отношений компонентов использовали моляльные концентрации и весовой метод смешивания исходных компонентов, как в работе [22]. Полученный осадок обезвоживали при 368 К (95°С) и ступенчато отжигали с окончательным прокаливанием на воздухе при 1773 К. Подробное описание методики синтеза приведено в [25].

Синтезированный образец идентифицировали рентгенофазовым анализом (**РФА**) с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$. Состав образца определяли химическим анализом (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 725). Морфологию образца исследовали с помощью электронного микроскопа Gross Beam Zeiss NVision 40 (SEM and XPS). Молярную массу гафната самария 769.6958 г/моль рассчитывали из значений атомных масс элементов, рекомендованных в [26]. Теплоемкость при высоких температурах (320-1300 К) измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). Методики измерений теплоемкости с помощью ДСК и сглаживания экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости описаны в [27]. Температурную зависимость параметра кристаллической решетки при 298-1273 К с шагом 100 К определяли на воздухе с помощью 20-0-рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-600 с приставкой НА-1001 (ИМЕТ РАН) на фильтрованном Си*К*_α-излучении [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований был приготовлен образец гафната самария состава Sm₂Hf₁₉₇O₆₉₄ по данным химического анализа (величина индекса при кислороде рассчитана исходя из соотношения оксидов металлов). Как было показано ранее [29]. такое отклонение от стехиометрического состава не может оказать существенного влияния на величину молярной теплоемкости и получаемые величины могут быть отнесены к составу с идеальной стехиометрией. Дифрактометрические исследования, результаты которых представлены на рис. 1, показали отсутствие посторонних фаз, хорошую закристаллизованность образца и подтвердили структурный тип пирохлора Fd3m. Рассчитанное значение параметра кубической решетки составило a = 10.580 Å, что соответствует величинам, приведенным в [3-6], близко к величине 10.574 Å [30] и хорошо совпадает со значением из работы [23]. Оценка размеров областей когерентного рассеяния по ширине дифракционных отражений показала, что их размеры превышают 100 нм и находятся вне интервала существования наноразмерных частиц. Это подтверждено электронномикроскопическими исследованиями морфологии образца гафната самария (рис. 2).

Температурную зависимость молярной теплоемкости гафната самария в области 320–1300 К измеряли методом ДСК. Температурная кривая не содержит признаков структурных превращений во всей области измерений.

Высокотемпературная теплоемкость гафната самария (320–1300 К) хорошо описывается уравнением Майера–Келли [31]



Рис. 1. Дифрактограмма образца Sm₂Hf₂O₇, структурный тип пирохлора Fd3m, a = 10.580 Å.

$$C_{p,m}(\exists \mathbf{x}/(\mathsf{моль} \mathbf{K})) = 257.57 + 0.042597T - -2871249/T^2, R^2 = 0.9993.$$
 (1)

Авторы работы [20] дифференцированием полученной экспериментальной зависимости инкремента энтальпии от температуры (730—1672 К) получили уравнение

$$C_{p,m}(\mbox{Дж}/(\mbox{моль K})) = 259.89 + + 0.043220T - 3238900/T2.$$
 (2)

Величины теплоемкости, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), отличаются в пределах ~1%, что свидетельствует об их взаимном соответствии и достоверности экспериментальных данных, полученных обоими методами.

Результаты высокотемпературных дифракционных измерений приведены в табл. 1. Температурная зависимость параметра решетки удовлетворительно описывается линейным уравнением

$$a (Å) = (10.5474 \pm 0.0007) + + (1.1537 \pm 0.0077) \times 10^{-4}T, R^{2} = 0.9998.$$
(3)

Расчет относительного коэффициента термического расширения (α_r)

$$\alpha_r(\mathbf{K}^{-1}) = (1/a_{298}) (da/dT)$$
 (4)

приводит к значению $\alpha_r = 10.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, которое в изученном интервале 298—1273 К практически не зависит от температуры, так как уравнение (4) не содержит членов второй степени и выше. Значение текущего коэффициента термического расширения (α_i)

$$\alpha_i(\mathbf{K}^{-1}) = (1/a_T) (da/dT)$$
 (5)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021



Рис. 2. Морфология образца гафната самария.

приведено в табл. 1. Как видно, α_i закономерно уменьшается с ростом температуры. Относительное термическое расширение (*TE*)

$$TE(\%) = 100(a_T - a_{298})/a_{298} \tag{6}$$

также содержится в табл. 1 и может быть описано уравнением

$$TE(\%) = -0.0762 \pm 0.0225 + + 0.0876 \pm 0.0028T, R^2 = 0.9915.$$
(7)

Температурная зависимость параметра *а* была измерена в [23] в интервале 298—1500 К (рис. 3) и представлена в виде квадратного уравнения с аргументом T - 273 К, о чем авторы, по-видимому, забыли упомянуть.

Несмотря на то что наклоны зависимостей параметра кристаллической решетки от температуры несколько отличаются, средняя величина от-

Таблица 1. Температурная зависимость параметра *a*, текущего коэффициента термического расширения (α_i) и относительного термического расширения (*TE*), $p = 101.3 \text{ к} \Pi \text{a}$

<i>Т</i> , К	<i>a</i> , Å	$\alpha_i \times 10^6, \mathrm{K}^{-1}$	TE, %
298	10.580	10.905	0
299	10.583	10.902	0.03
473	10.602	10.88	0.21
573	10.613	10.87	0.31
673	10.624	10.86	0.42
773	10.636	10.85	0.53
873	10.648	10.84	0.64
973	10.660	10.82	0.76
1071	10.672	10.81	0.87
1173	10.683	10.80	0.97
1273	10.694	10.79	1.08



Рис. 3. Температурные зависимости параметра решетки $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пирохлор): *1* – настоящая работа, *2* – [23].

носительного коэффициента термического расширения в интервале 298-1500 К, по данным [23], составляет ~9.8 × 10^{-6} K⁻¹, что ниже нашего значения $10.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Разница составляет ~10%, что, вероятнее всего, связано с экспериментальными погрешностями данного метода. В работе [23] отмечается, что неопределенность высокотемпературного дифракционного эксперимента составляет ~5%. Среднее значение коэффициента термического расширения в интервале 673-1373 К, по данным дилатометрии [24], составляет $\sim 14.9 \times 10^{-6} \,\mathrm{K}^{-1}$ и заметно отличается от расчетов из температурной зависимости параметра кристаллической решетки. Такое различие, возможно, связано с разными способами синтеза: образцы в работе [24] были синтезированы под давлением 15 МПа в графитовых формах, однако в описании методики отсутствует упоминание о последующем отжиге образцов при нормальном лавлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДСК выполнены измерения молярной теплоемкости гафната самария со структурным типом пирохлора и показано отсутствие структурных превращений в области 320–1300 К. Теплоемкость Sm₂Hf₂O₇ описывается уравнением $C_{p,m}$ (Дж/(моль К)) = 257.57 + 0.042597*T* – - 2871249/*T*². С помощью высокотемпературной рентгеновской дифракции определена температурная зависимость параметра кристаллической решетки гафната самария в интервале 298–1273 К и оценены коэффициенты термического расширения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, https://rscf.ru/project/18-13-00025.

Экспериментальные исследования высокотемпературной теплоемкости были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы благодарят к. т. н. А.А. Ашмарина за помощь в изучении методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Isupova E.N., Glushkova V.B., Keler K.E. The HfO₂-Sm₂O₃ System in SOLID PHAses in the HfO₂-RICH REGION // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1968. V. 4. P. 1330–1331.
- 2. *Duran P*. The System Hafnia-Samaria // J. Am. Ceram Soc. 1979. V. 62. P. 9–12. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb18794.x
- Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В. Системы HfO₂-оксиды самария, гадолиния, тербия и диспрозия при высоких температурах // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. С. 1862–1866.
- Папутский Ю.Н., Кржижановская В.А., Глушкова В.Б. Энтальпия образования гафнатов и цирконатов редкоземельных элементов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. С. 1551–1552.
- 5. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редких элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
- 6. *Andrievskaya E.R.* Phase Equilibria in the Refractory Oxide Systems of Zirconia, Hafnia and Yttria With Rare-Earth Oxides // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363–2388.

https://doi.org/10.1016/jeurceramsoc.2008.01.009

- Stanec C.R., Grimes R.W. Prediction of Rare-Earth A₂Hf₂O₇ PYROCHLORE Phases // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 2139–2141. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00423.x
- Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C. R., Owens S. Predicted Pyrochlore to Fluorite Disorder Temperature for A₂Zr₂O₇ Compositions // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1603–1604. https://doi.org/10.1557/jmr.2004.0231
- 9. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores – a review // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55–143. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8
- Jiang C., Stanek C.R., Sickafus K.E., Uberiaga B.P. First-Orinciples Prediction of Disordering Tendencies in Pyrochlore Oxides // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 104203.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104203

 Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A. et al. Fluorite-Pyrochlore Phase Transition in Nanostructured Ln₂Hf₂O₇ (Ln = La-Lu) // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 669–679. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

- 12. Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. Термодинамические функции сложных оксидов лантаноидов на основе диоксида циркония — пирохлоров $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd) и флюоритов $Ln_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ (Ln = Tb, Ho, Er, Tm) // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1072–1088. https://doi.org/10.1134/S00444457X19100040
- Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al. Overview on Advanced Thermal Barrier Coatings // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 938–942. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151
- Clarke D.R., Phillpot S.R. Thermal Barrier Coating Materials // Mater. Today. 2005. V. 8. P. 22–29. https://doi.org/10.1016/s1369-7021(05)70934-2
- Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G. Silicate Deposit Degradation of Engineered Coatings in Gas Turbines: Progress Toward Models and Materials Solutions // Ann. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47. P. 297–330. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000
- Yamamura H. Electrical Conductivity Anomaly Around Fluorite–Pyrochlore Phase Boundary // Solid State Ionics. 2003. V. 158. P. 359–365. https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00874-3
- Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G. Polymophism and High-Temperature Conductivity of Ln₂M₂O₇ (Ln = Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf) pyrochlores // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 200–204. https://doi.org/1016/j.ssi.2010.07.013
- Risovany V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M. et al. Dysprosium Hafnate as Absorbing Material for Control Rods // J. Nucl. Mater. 2006. V. 355. P. 163–170. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.029
- Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear Waste Disposal–Pyrochlore (A₂B₂O₇): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and "Minor" Actinides // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949–5971. https://doi.org/10.1063/1.1707213
- Kandan R., Prabhakara Reddy B., Panneerselvam G., Mudali U.K. Enthalpy Measurements on Rare Earth Hafnates RE₂O₃ · 2HfO₂ (s) (RE = Sm, Eu, Dy) // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 131. P. 2687–2692. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6802-6
- Lópes-Cota F.A., Cepeda-Sánchez N.M., Díaz-Guillén J.A. et al. Electrical and Thermophysical Properties of Mechanochemically Obtained Lanthanide Hafnates // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 1994–2004. https://doi.org/10.1111/jace.14712

22. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* Thermal Expansion and Thermodynamic Properties of Gadolinium Hafnate Ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822–12827.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052

- Kutty K.V.G., Rajagopalan S., Mathews C.K., Varadaraju U.V. Thermal Expansion Behaviour of Some Rare Earth Oxide Pyrochlore // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. P. 759–766 https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1
- 24. *Mikuśkiewicz M., Migas D., Moskal G.* Synthesis and Thermal Properties of Zirconate, Hafnate and Cerate of Samarium // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 354. P. 66–75.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096

- 25. Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гуськов В.Н. и др. Термодинамические свойства и термическое расширение твердого раствора Tm₂O₃ · 2ZrO₂ // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 1458–1464. https://doi.org/10.1134/S0044457X18110053
- 26. Wieser M.E. Atomic Weights of the Elements 2005 (IUPAC Techn. Rep.) // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051–2066. https://doi.org/10.1351/pac200678112051
- Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. Теплоемкость и термодинамические функции La₂Sn₂O₇ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102–109.
- Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А., Челпанов В.И., Солнцев К.А. Синтез и спекание субмикронных частиц Nd:YAG, полученных из карбонатных прекурсоров // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С. 899–900. https://doi.org/10.7868/S0002337X17080152
- 29. Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al. Dysprosium Orthotantalate Ceramics: Thermal Expansion and Heat Capacity // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892– 2896.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072

- 30. Shlyakhtina A.V., Knotko A.V., Boguslavskii M.V. et al. Effect of Non-Stoichiometry and Synthesis Temperature on the Structure and Conductivity of $Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln = Sm-Gd; M = Zr, Hf; x = 0–0.286) // Solid State Ionics 2007. V. 17. P. 59–66. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.11.001
- Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243–3246. https://doi.org/10.1021/ja01347a029

УДК (539.216.2:669.292.7-026.746):544.016.5

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГЕЛЯ V₂O₅

© 2021 г. Е. В. Томина^{1, 2, *}, С. С. Копытин³, Б. В. Сладкопевцев²

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия ³АО "ВЗПП-Микрон", Ленинский пр., 119А, Воронеж, 394007 Россия

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru Поступила в редакцию 07.03.2021 г. После доработки 25.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Центрифугированием геля V_2O_5 на кремниевые подложки с последующим отжигом в вакууме синтезированы пленки различной толщины. Оптические характеристики пленок удовлетворительно аппроксимируются моделями Коши и Бругемана. Наличие температурной петли гистерезиса при фазовом переходе диэлектрик-металл и амплитуда изменения сопротивления определяются фазовым составом и степенью кристалличности пленок.

Ключевые слова: гель V₂O₅, фазовый переход диэлектрик-металл, диоксид ванадия **DOI:** 10.31857/S0002337X2110016X

введение

Диоксид ванадия благодаря своим уникальным электрофизическим и оптическим свойствам является перспективным материалом для целого спектра практических приложений [1-5]. Фазовый переход первого рода при температуре 68°С с изменением структуры из моноклинной со свойствами диэлектрика в тетрагональную с металлическим типом проводимости сопровождается резким изменением плотности носителей заряда [6, 7]. Скачку сопротивления в VO₂ сопутствует изменение оптической прозрачности более чем в 10 раз в ИК- и ТГп-лиапазонах. Это делает возможным использование диоксида ванадия в качестве оптического модулятора (ИК-, ТГц-диапазон) или высокочастотного переключателя в радиоэлектронике, в качестве активного элемента в микроболометрических матрицах. Диоксид ванадия представляет большой интерес в виде тонких пленок, поскольку в тонкопленочном состоянии материал обладает лучшими механическими свойствами и выдерживает циклирование перехода диэлектрик-металл (Д-М).

Целью данной работы является синтез тонких пленок на основе геля V_2O_5 и установление возможности реализации в них перехода диэлектрик—металл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза геля оксида ванадия применяли метод закалки расплава в воду [8]. Навеску V₂O₅ ("ч. д. а.", ТУ 6-09-4093-88) в 2.5 г плавили и выдерживали в муфельной печи SNOL 8.2/1100 при температурах 700 или 900°С в течение 2 ч, поскольку V₂O₅ выше 700°С разлагается с образованием VO₂, а увеличение температуры расплава вплоть до 1300°C способствует накоплению V⁴⁺ в геле [9]. Затем расплав выливали в холодную дистиллированную воду (50 мл), перемешивали и отстаивали 24 ч. Осадок отделяли от геля путем декантации. Гель наносили на кремниевые подложки Si(111) *р*-типа (ЭКДБ 0.005 ТУ 25-07 1442-79) методом центрифугирования. Подложки предварительно обезжиривались и подвергались травлению в растворе $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 5$ при температуре 70°С [10] в течение 24 мин. Центрифугирование осуществляли в двух скоростных режимах. При формировании наноразмерных пленок (для этого исходный гель разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1 : 2) начальная скорость вращения подложки составляла 60-120 об./мин, затем плавно увеличивалась до 5000 об./мин и поддерживалась 10 мин. Для создания пленок толщиной 1-1.5 мкм начальная скорость вращения подложки была 300-400 об./мин, затем плавно увеличивалась в течение 10 мин до 5000 об./мин. Нанесенные пленки отжигали в му-
Образец	<i>t</i> _{геля} , °С	<i>d</i> , мкм (центрифугирование)	<i>d</i> , мкм (отжиг 300°С 2 ч)	$d_{\rm вак}$, мкм	t _{Baκ} , °C	τ _{вак} , мин	<i>р</i> _{вак} , Па
1	700	1.46	-	—	-	_	—
2	700	1.18	1.17	1.12	400	60	1.62
3	700	1.66	1.65	1.61	425	30	1.71
4	700	1.45	1.44	1.41	450	18	1.62
5	700	1.5	1.49	1.37	480	20	1.79
6	900	26 нм	20 нм	—	—		
7	900	0.9	0.89	—	—	_	—

Таблица 1. Толщина пленок, сформированных центрифугированием геля V_2O_5 , до и после отжига

фельной печи (SNOL 8.2/1100) при 300°С 2 ч. Затем часть образцов подвергали термическому отжигу в вакууме в различных температурно-временных режимах. Образцы охлаждали в атмосфере азота 20 мин до 25°С (p = 3 Па).

Толщину сформированных пленок до и после отжига, их оптические характеристики контролировали методами лазерной (ЛЭФ-754, He–Ne-лазер, $\lambda = 632.8$ нм) и спектральной эллипсометрии ("Эллипс-1891").

Фазовый состав синтезированных пленок определяли методом рентгеновской дифракции (дифрактометр EMPYREAN B.V., CuK_{α_l} -излучение с $\lambda = 1.54$ Å). Морфологию пленок исследовали на сканирующем туннельном микроскопе (**СТМ**) НТК "Умка".

Электрофизические параметры измеряли по методике [11], для чего на поверхность пленок наносили металлические (Al, Ag, Au) контактные площадки 6.4×10^{-2} мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термический отжиг на воздухе сформированных из геля V_2O_5 микронных пленок сопровождается некоторым уменьшением толщины за счет испарения воды (табл. 1). Толщина пленок нанометрового диапазона после отжига на воздухе изменяется незначительно.

Из данных РФА (рис. 1, дифрактограмма 1) видно, что пленки без отжига (образец 1, табл. 1) являются рентгеноаморфными вследствие роста на активных центрах, случайным образом распределенных по поверхности, с последующим слиянием зародышей и образованием пленки. Термический отжиг на воздухе при 300°С в течение 2 ч с последующим отжигом в вакууме при температурах 400 и 425°С (образцы 2 и 3, табл. 1) не приводит к увеличению кристалличности пленок (рис. 1, дифрактограммы 2 и 3). Повышение температуры отжига в вакууме до 450°С способствует кристаллизации пленок (рис. 1, дифракто-

грамма 4) за счет окончательного спекания, уплотнения, роста зерна и протекания процесса восстановления V⁵⁺ (наличие на дифрактограмме рефлексов V₄O₉, V₆O₁₃). Дальнейшее увеличение температуры (480°С) отжига в вакууме (рис. 1, дифрактограмма 5) приводит к возрастанию содержания диоксида ванадия в пленках за счет интенсификации реакции перехода V2O5 в VO2 по следующей схеме: $V_2O_5 \rightarrow V_3O_7 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow VO_2$ [12, 13]. Это подтверждается значительным увеличением интенсивности рефлексов VO₂ при уменьшении интенсивности рефлексов V₄O₀. Промежуточные оксиды ванадия, присутствующие на дифрактограммах, фактически содержат ванадий в степени окисления 4+. В оксиде V₃O₇ из 36 атомов ванадия в элементарной ячейке 12 имеют октаэдрическую координацию, 16 - окружение в виде тригональной бипирамиды, 8 – в виде квадратной пирамиды, так что формулу этого оксида можно выразить как $V_2^{4+}V_2^{5+}O_7$. Для V_4O_9 характерна одна короткая связь V–O в интервале 0.16– 0.165 нм, четыре связи в интервале 0.187-0.202 нм и одна длинная связь, которая для четырех неэквивалентных атомов ванадия равна 0.223, 0.240, 0.250 и 0.300 нм. т.е. фактически только 1/4 часть атомов ванадия имеет координационное число 5, характерное для пентаоксида ванадия [14].

При интерпретации данных спектральной эллипсометрии модель Коши и модель Бругемана дают удовлетворительный результат как для пленок нанометровой толщины, так и для пленок толщиной в районе 1 мкм, что наглядно демонстрирует хорошая сходимость (особенно в области длин волн более 500 нм) спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ (рис. 2 и 3 соответственно), которая собственно и является объективным критерием, позволяющим установить степень соответствия между исследуемой и модельной структурами. Методологические подходы к определению толщин нанометровых пленок на полупроводниковых подложках и возможность аппроксимации оптических характеристик подобных пленок с ис-



Рис. 1. Дифрактограммы пленок $V_x O_y$: 1 - 6e3 отжига; 2 - 0тжиг на воздухе в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 400° С, $60 \,$ мин; 3 - 0тжиг на воздухе в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 425° С, $30 \,$ мин; 4 - 0тжиг на воздухе в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 450° С, $18 \,$ мин; 5 - 0тжиг на воздухе в режиме 300° С, $2 \,$ ч, отжиг в вакууме в режиме 480° С, $20 \,$ мин (номера дифрактограмм соответствуют образцам $1-5 \,$ в табл. 1).

пользованием моделей Коши, Бругемана и модели пленки с неизвестными оптическими константами представлены авторами в целом ряде публикаций [15–17].

По данным спектральной эллипсометрии (рис. 4) неотожженная пленка геля пентаоксида ванадия, синтезированного при 700°С (образец *I*), имеет слабое поглощение в длинноволновой области спектра и сравнительно небольшой показатель преломления, тогда как в коротковолновой области (менее 450 нм) наблюдается значительный рост оптических постоянных. Это представляется вполне закономерным, поскольку согласно [18], пленка без отжига является ксерогелем с формулой V₂O₅ · nH₂O, где n = 1.6-1.8.

Термообработка на воздухе при $250-280^{\circ}$ С приводит к полной дегидратации пленок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, что сказывается на их оптических свойствах. После отжига в муфельной печи (образец 6, табл. 1) показатель преломления в длинноволновой области (выше 500 нм) имеет характерную для диэлектриков дисперсию (рис. 5) при некотором возрастании показателя поглощения по сравнению с неотожженной пленкой ксерогеля. Это, вероятно, связано с увеличением содержания в пленке V⁴⁺, чему способствуют повышение

температуры расплава пентаоксида ванадия до 900°С [9] и последующий отжиг при 300°С в течение 2 ч. Известно [19], что термообработка $V_2O_5 \cdot nH_2O$ приводит к сдвигу края собственного поглощения в сторону меньших длин волн и уменьшению пропускания в длинноволновой области. Такое поведение объясняется частичным восстановлением V_2O_5 , которое приводит к росту ширины запрещенной зоны из-за увеличения симметрии кислородных октаэдров. Образование кислородных вакансий (увеличение концентрации V^{4+}) ведет к возникновению донорных уровней в запрещенной зоне и увеличению поглощения в длинноволновой области спектра.

Однако в коротковолновом диапазоне наблюдаются область аномальной дисперсии n и достаточно большие значения k. Образующийся при термическом отжиге V⁴⁺ может присутствовать в аморфной пленке в виде как VO₂, так и ближайшего к нему со стороны пентаоксида ванадия V₆O₁₃, обладающего металлической проводимостью, что и сказывается на оптических характеристиках пленок. В целом же спектры оптических параметров образца *б* в рассматриваемом диапазоне соответствуют приведенным в работе [20].



Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные по модели Бругемана спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ для образца *6* (толщина пленки 20 нм).



Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные по модели Коши спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ для образца 2 (толщина пленки 1.17 мкм).

Дополнительный отжиг в вакууме при $t > 425^{\circ}$ С приводит к некоторому изменению спектральных зависимостей показателей преломления и погло-

щения исследуемых образцов (рис. 6), что вполне ожидаемо, поскольку значительно увеличивается степень восстановления V^{5+} (рис. 1). Присутствие в



Рис. 4. Спектральные зависимости показателя преломления и показателя поглощения образца 1 (модель Коши).



Рис. 5. Спектральные зависимости показателя преломления и показателя поглощения образца 6 (модель Коши).



Рис. 6. Спектральные зависимости показателя преломления и показателя поглощения образца 5 (модель Коши).



Рис. 7. Зависимости удельного сопротивления пленок (1, 3–5) (табл. 1) от температуры.



Рис. 8. СТМ-изображение (1.7 × 1.7 мкм²) (а), профиль и гистограмма (б), 3*D*-модель поверхности (в) образца *6* (табл. 1).

пленках промежуточных оксидов ванадия, в том числе и V_6O_{13} с металлическим типом проводимости (рис. 1), ожидаемо увеличивает поглощение, особенно в коротковолновой области.

Температурные зависимости удельного электрического сопротивления синтезированных пленок представлены на рис. 7.

Для образцов 3-5 (табл. 1) характерно проявление Д-М-перехода (рис. 7), при этом сопротивление изменяется на 2–2.5 порядка. Ширина температурного гистерезиса для образцов 4, 5 составляет порядка 5°С, для образца 3-6°С. Кроме того, температурный гистерезис для этого образца

выражен менее явно. Максимальная амплитуда изменения сопротивления характерна для пленки после отжига в вакууме при температуре 480°С (образец 5), когда содержание диоксида ванадия значительно увеличивается (рис. 1). Температура Д– М-перехода для образцов, отожженных в вакууме в более жестких условиях (450 и 480°С) ниже на 5 и 6°С соответственно по сравнению с t_c для объемного материала (68°С).

В монокристаллах VO₂ при Д–М-переходе изменение удельного сопротивления достигает 10⁵ раз в диапазоне температур 0.1 К. Величина этого перехода и узость петли гистерезиса являются хорошими показателями близости состава образца к VO₂. Стехиометрические отклонения, поликристалличность пленки, неоднородность протекания процесса восстановления пентаоксида ванадия на поверхности и в объеме зерна размывают Д-М-переход по температуре и увеличивают ширину петли гистерезиса. Присутствующая в исследуемых пленках фаза V₆O₁₃ с металлическим типом проводимости уменьшает сопротивление образцов в изолирующей области, однако выше температуры Д-М-перехода фаза V₆O₁₃, имеющая более высокое сопротивление, чем VO₂, повышает сопротивление пленки. В результате амплитуда Д-М-перехода пленки значительно уменьшается.

Таким образом, фазовый переход в синтезированных пленках может варьироваться от резкого до постепенного, при этом оба варианта могут быть востребованными в зависимости от применения: например, резкие переходы — для коммутации [4], постепенные — для настройки оптических резонансов [21].

Синтезированные методом центрифугирования геля V_2O_5 наноразмерные пленки являются достаточно гладкими, перепад высот не превышает 6 нм (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выбор условий синтеза прекурсора и режимов термообработки позволяют задавать толщину формируемых центрифугированием геля V_2O_5 пленок, содержание VO_2 в синтезируемых образцах, управлять оптическими и электрофизическими свойствами пленок. Пленки, прошедшие вакуумный отжиг при температурах 425, 450 и 480°С, имеют ярко выраженные *s*-образные петли гистерезиса на температурных зависимостях сопротивления, которые вырождаются в прямые для образцов, прошедших отжиг в мягких условиях или без отжига. Фазовый состав синтезированных пленок и степень кристалличности определяют амплитуду изменения сопротивления при Д-М-переходе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wang W., Luo Y., Zhang D., Luo F. Dynamic Optical Limiting Experiments on Vanadium Dioxide and Vanadium Pentoxide Thin Films Irradiated by a Laser Beam // Appl. Opt. 2006. V. 45. № 14. P. 3378–3381. https://doi.org/10.1364/AO.45.003378
- 2. Wan C., Horak E.H., King J., Salman J., Zhang Z., Zhou Y., Roney P., Gundlach B., Ramanathan S., Gold-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

smith R.H., Kats M.A. Limiting Optical Diodes Enabled by the Phase Transition of Vanadium Dioxide // ACS Photonics. 2018. V. 5. № 7. P 2688–2692. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00313

- Soltani M., Chaker M., Haddad E., Kruzelecky R.V., Nikanpour D. Optical Switching of Vanadium Dioxide Thin Films Deposited by Reactive Pulsed Laser Deposition // J. Vac. Sci. Technol., A. 2004. V. 22. P. 859–864. https://doi.org/10.1116/1.1722506
- Ligmajer F., Kejík L., Šikola T., Konečný M., Lei D. Y., Tiwari U., Appavoo K., Qiu M., Jin W., Nag J., Haglund R.F. Epitaxial VO₂ Nanostructures: a Route to Large-Scale, Switchable Dielectric Metasurfaces // ACS Photonics. 2018. V. 5. № 7. P 2561–2567. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b01384
- 5. Kats M.A., Blanchard R., Zhang S., Genevet P., Ko C., Ramanathan S., Capasso F. Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance // Phys. Rev. X. 2013. V. 3. № 4. P. 041004-1–041004-7. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004
- Yang Z., Ko C., Ramanathan S. Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 337–367. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347
- Kakiuchida H., Jin P., Nakao S., Tazawa M. Optical Properties of Vanadium Dioxide Film during Semiconductive—Metallic Phase Transition // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. № 2L. L113.
- 8. Сладкопевцев Б.В., Миттова И.Я., Томина Е.В., Бурцева Н.А. Формирование пленок оксидов ванадия на поверхности InP в мягких условиях и термооксидирование полученных структур // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 205–212.
- 9. Березина О.Я., Величко А.А., Луговская Л.А., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б. Фазовый переход металл-полупроводник в пленках нестехиометрического диоксида ванадия // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 577–583.
- 10. Тимошенков С.П., Калугин В.В., Прокопьев Е.П. Исследование технологии пластин кремния в процессе изготовления структур КНИ и микроэлектронных изделий // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 1. С. 13–22.
- 11. *Кудасов Ю.Б.* Электрофизические измерения. М.: Физматлит, 2010. 184 с.
- Ningyi Y., Jinhua L., Chenglu L. Valence Reduction Process from Sol-Gel V₂O₅ to VO₂ Thin Films // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 191. № 1–4. P. 176–180. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00180-0
- Hanlon T.J., Walker R.E., Coath J.A., Richardson M.A. Comparison between Vanadium Dioxide Coatings on Glass Produced by Sputtering, Alkoxide and Aqueous Sol–Gel Methods // Thin Solid Films. 2002. V. 405. № 1. P. 234–237.

https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01753-9

- Структурная неорганическая химия: в 3 т. / Пер. с англ. Уэллс А.Ф.; Под ред. Порай-Кошица М.А. М.: Мир, 1987. Т. 3. 563 с.
- 15. Миттова И.Я., Швец В.А., Томина Е.В., Самсонов А.А., Сладкопевцев Б.В., Третьяков Н.Н. Определение

толщины и оптических постоянных наноразмерных пленок, выращенных термооксидированием InP с магнетронно нанесенными слоями хемостимуляторов V_2O_5 , $V_2O_5 + PbO$, NiO + PbO // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1037–1044.

- Швец В.А., Рыхлицкий С.В., Миттова И.Я., Томина Е.В. Исследование оптических и структурных свойств оксидных пленок на InP методом спектральной эллипсометрии // Журн. техн. физики. 2013. Т. 83. № 11. С. 92–99.
- 17. Миттова И.Я., Швец В.А., Томина Е.В., Сладкопевцев Б.В., Третьяков Н.Н., Лапенко А.А. Экспрессконтроль толщины и спектрально-эллипсометрическое исследование пленок, полученных термооксидированием InP и структур V_xO_y/InP // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 2. С. 173–178. https://doi.org/10.7868/S0002337X13020140
- Kristoffersen H.H., Metiu H. Structure of V₂O₅ · nH₂O Xerogels // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 7. P. 3986–3992. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12418
- Гаврилюк А.И., Рейнов Н.М., Чудновский Ф.А. Фотои термохромизм в аморфных пленках V₂O₅ // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 20. С. 1227–1230.
- Lamsal C., Ravindra N.M. Optical Properties of Vanadium Oxides-an Analysis // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. № 18. P. 6341–6351. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7433-3
- Rensberg J., Zhou Y., Richter S., Wan C., Zhang S., Schöppe P., Schmidt-Grund R., Ramanathan S., Capasso F, Kats M.A., Ronning C. Epsilon-Near-Zero Substrate Engineering for Ultrathin-Film Perfect Absorbers // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8. № 1. P. 014009. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.014009

УДК 535544.03548.4

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2021 г. Н. В. Сидоров¹, Н. А. Теплякова^{1, *}, М. В. Смирнов¹, М. Н. Палатников¹

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

> *e-mail: n.tepliakova@ksc.ru Поступила в редакцию 02.03.2021 г. После доработки 24.06.2021 г. Принята к публикации 24.06.2021 г.

Показано, что с увеличением концентрации цинка до первого концентрационного порога (~3.0 мол. % ZnO) в кристалле ниобата лития происходят уменьшение напряженности фотовольтаического поля и увеличение напряженности диффузионного поля, а также снижение люминесценции от центров свечения Nb_{Li}. С приближением концентрации цинка ко второму концентрационному порогу (~6.8 мол. % ZnO) при увеличении напряженности фотовольтаического поля происходит уменьшение напряженности диффузионного поля, а также снижение люминесценции от центров свечения Nb_{Li}. С приближением концентрации цинка ко второму концентрационному порогу (~6.8 мол. % ZnO) при увеличении напряженности фотовольтаического поля происходит уменьшение напряженности диффузионного поля и ширины запрещенной зоны. При этом падает интенсивность интегральной люминесценции вследствие уменьшения концентрации дефектных центров в виде биполяронной пары Nb_{Li}—Nb_{Nb}. В то же время, происходит увеличение интенсивности свечения от полярона малого радиуса Nb_{Li} и заметно уменьшается эффект фоторефракции.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, легирование, дефекты, фотолюминесценция, фотоэлектрические поля, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0002337X21100146

введение

Качество многих практически значимых характеристик нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития (LiNbO₃), являющегося важным функциональным материалом современной электронной техники, в значительной степени определяется состоянием его дефектной структуры [1]. Наличие эффектов фоторефракции (optical damage) и люминесценции ограничивает применение кристалла LiNbO₃ в качестве преобразователей и модуляторов лазерного излучения в режиме квазисинхроизма [1, 2]. Легирование "нефоторефрактивными" примесями (Mg²⁺, Zn²⁺ и др.) позволяет снизить эффект фоторефракции за счет увеличения фотопроводимости [1, 3, 4]. Причем применение цинка в качестве легирующей добавки в некоторых случаях более предпочтительно по сравнению с другими элементами, поскольку он позволяет более тонко регулировать состояние дефектности, ширину запрещенной зоны, расположение в ней энергетических уровней, а также композиционную однородность кристалла [5]. Существенным является то, что концентрационное влияние цинка на особенности дефектной структуры и физические характеристики кристалла LiNbO₃ носит скачкообразный (пороговый) характер [1, 5]. В кристалле LiNbO₃:Zn обнаружены два концентрационных порога: при ~3.0 и ~7.0 мол. % ZnO, переход через которые приводит к резкому снижению эффекта фоторефракции [1, 5]. При прохождении концентрационных порогов вследствие изменения механизма вхождения легирующей добавки в структуру кристалла LiNbO₃ скачком изменяется состояние его дефектности, происходит изменение порядка чередования вдоль полярной оси основных и примесных катионов, а также дефектов Nb₁, изменение формы и размеров кислородно-октаэдрических кластеров MO₆ (M – Li, Nb, примесный элемент), определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла [1, 5-7]. При этом вследствие перестройки электронной структуры кристалла неизбежно будут происходить изменения как в системе энергетических уровней в запрещенной зоне, так и ширины запрещенной зоны.

Методом фотоиндуцированного рассеяния света (**ФИРС**) можно оценить эффект фоторефракции в кристалле LiNbO₃ и получить ценную информацию об оптических процессах, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с фоторефрактивным кристаллом, в частности, о концентрационном поведении в кристалле фотополей (фотовольтаического E_{ph} и диффузионного E_D [5, 8, 9]. Одним из эффективных методов изучения зонной структуры твердого тела является фотолюминесценция, которая заключается в возбуждении неравновесных электронных процессов с последующими механизмами излучательной и безызлучательной релаксации. Сочетая оба метода, можно установить важные закономерности в поведении фоторефрактивных свойств кристаллов в зависимости от концентрации легирующей добавки.

Целью настоящей работы было установление влияния концентрации и особенностей локализации в решетке точечных структурных дефектов на фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата лития. Кристаллы ниобата лития отличаются количеством и типом точечных дефектов в виде глубоких и мелких электронных ловушек, степенью деформации легирующей добавкой кислородных октаэдров (определяющей их поляризуемость) и особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, а следовательно, зонной структурой и электрооптическими свойствами. В работе метолами фотолюминесценции и ФИРС выполнены сравнительные исследования кристаллов LiNbO₃, легированных цинком в широком диапазоне концентраций (0.004-6.5 мол. % ZnO). Результаты, полученные для легированных кристаллов, сравнивались с результатами для номинально чистых конгруэнтного (LiNbO_{3 конгр}, R = Li/Nb = 0.946) и стехиометрического (LiNbO_{3 стех}(6.0 мас. % K₂O)) кристаллов. Поскольку в качестве основных факторов переноса заряда в кристалле LiNbO₃ является диффузия и фотовольтаический эффект, то для всех исследованных кристаллов с использованием подхода, предложенного в работе [8], по параметрам спеклструктуры индикатрисы ФИРС выполнены расчеты величин напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей, а также ширины запрещенной зоны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы LiNbO₃:Zn (0.004–6.5 мол. % ZnO) выращивались по единой методике из конгруэнтного расплава. Подробно приготовление шихты, методика и технологические режимы выращивания кристаллов описаны в работах [5, 10]. Содержание следовых количеств посторонних примесей в кристалле составляло не более 10⁻⁴ мас. %. Концентрация цинка в кристаллах определялась методом микрозондового анализа. Кристалл LiNbO_{3 стех} (6.0 мас. % K₂O), по составу близкий к стехиометрическому ($R = \text{Li/Nb} \approx 1$), выращивался по технологии HTTSSG (High temperature top speed solution growth) [11, 12] из расплава конгруэнтного состава с применением 6 мас. % флюса K₂O.

Все кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффу-

зионного отжига в установке "Лантан". Оценку степени монодоменности проводили путем исследования статического пьезоэлектрического эффекта [13].

Исследуемые образцы представляли собой прямоугольный параллелепипед, ребра которого совпадали с направлениями кристаллографических осей (*X*, *Y*, *Z* – полярная ось). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры фотолюминесценции регистрировались с объема образца в 90-градусной геометрии с помощью спектрографа SOLSL-100M с ПЗС-детектором FLIML 1107 Black Illuminated (Hamamatsu) в диапазоне 380-750 нм при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd-лазер ($\lambda_{возб}$ = 325 нм, 15 мВт). Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Точность определения положений, ширин и интенсивностей индивидуальных полос свечения составляла ±0.004, 0.006 эВ и 5% соответственно. Методика определения фотоэлектрических полей по параметрам индикатрисы ФИРС описана в работе [8]. Ширина запрещенной зоны определялась по спектрам оптического поглощения [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO₃:Zn (0.004– 6.5 мол. % ZnO) в сравнении со спектрами номинально чистых кристаллов LiNbO_{3 конгр} и LiNbO_{3 стех} (6.0 мас. % K₂O). Спектр состоит из сложного люминесцентного гало в видимой области, максимум которого зависит от состава исследуемых образцов. Для кристаллов LiNbO₃ с концентрацией цинка до первого порога (ZnO < 3.00 мол. %) максимум наблюдается при ~600 нм, а для кристаллов LiNbO₃:Zn (4.46–6.50 мол. % ZnO) максимум смещается в коротковолновую область спектра на ~100 нм.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности полос центров свечения исследованных кристаллов от состава после разложения спектра на ряд индивидуальных полос гауссовой формы. В табл. 1 приведены основные характеристики полос фотолюминесценции. Разделение спектров на составляющие по основным центрам свечения проводили на основании литературных данных, согласно которым для конгруэнтного кристалла (R = 0.945) центрам свечения с максимумами при 565, 500, 440, 390 нм отвечают, соответственно, точечные дефекты Nb_{Li} , V_{Li} , Nb_{Nb} и V_{Nb} [16–19]. Центру свечения с максимумом при 620 нм соответствует пара Nb_{Nb}-Nb_{Li}. Для более точного описания экспериментальных спектров фотолюминесценции сильнолегированных кристаллов



Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO3 конгр. LiNbO3 стех (6 мас. % K2O), LiNbO3:Zn (0.004–6.5 мол. % ZnO).

LiNbO₃:Zn (4.46–6.50 мол. % ZnO) вводились дополнительные пики при ~465 нм.

Вид спектра фотолюминесценции кислородно-октаэдрического кристалла LiNbO₃ конкретного состава должен определяться в основном особенностями статистического распределения по октаэдрам О₆ центров свечения в виде многочисленных структурных точечных дефектов Nb₁, $V_{\rm Li}$ и др., а также беспорядком, обусловленным разным расстоянием Nb-O в структуре кристалла. В кислородно-октаэдрическом кластере NbO₆ атом Nb смещен вдоль полярной оси на 0.26 Å из центросимметричного положения [1] так, что вдоль полярной оси образуются два разных расстояния Nb-O (2.112 и 1.889 Å), что приводит к большой анизотропии кристаллического поля в направление полярной оси и наличию сегнетоэлектричества. Кроме того, кластер NbO₆ меньше кластера LiO₆, что влияет на особенности вхождения легирующей примеси в решетку кристалла LiNbO3 и особенности фотолюминесценции. При этом чем менее искажена катионная подрешетка и кислородный каркас кристалла, тем сильнее происходит тушение люминесценции.

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что для номинально чистых и слаболегированных (до 2.0 мол. % ZnO) кристаллов наибольший вклад в фотолюминесценцию с максимумом при 620 нм вносят центры свечения в виде глубоких электронных ловушек Nb_{Li}-Nb_{Nb} и Nb_{Li}. При этом интенсивность люминесцентного гало в спектре кристалла LiNbO_{3 стех} (6.0 мас. % K₂O) на 32% меньше, чем в спектре кристалла LiNbO3 конгр, в котором концентрация точечных дефектов Nb_{Li} составляет ~6% [1]. Этот факт свидетельствует о том, что в кристалле LiNbO_{3 стех} (6.0 мас. % K₂O) при Li/Nb \approx 1 присутствует значительное количество дефектов Nb_{Li}. В строго стехиометрическом кристалле, в котором идеальный порядок расположения катионов вдоль полярной оси, дефекты Nb_{Li} полностью отсутствуют [1].

Внедрение малых концентраций цинка (<2.00 мол. % ZnO) в структуру конгруэнтного кристалла LiNbO₃ сопровождается плавным снижением излучательной рекомбинации дефектов Nb_{Li} (рис. 2, табл. 1). Этот факт можно объяснить плавным вытеснением цинком дефектов Nb_{Li} с одновременным уменьшением концентрации



Рис. 2. Зависимости интенсивности отдельных полос излучения в спектрах фотолюминесценции исследуемых кристаллов LiNbO₃ от состава.

компенсационных дефектов (V_{Li} и V_{Nb}) в структуре кристалла. Интересно отметить и тот факт, что в спектрах фотолюминесценции кристаллов LiNbO₃:Zn (0.004-2.01 мол. % ZnO) не возникает полос излучения, связанных с дефектами Zn_{Li} и Zn_{Nb}, что свидетельствует о локализации при концентрациях до 2.0 мол. % ZnO примесных катионов цинка исключительно в вакантных октаэдрах структуры кристалла LiNbO₃. Такая особенность кристаллов LiNbO3:Zn может указывать на образование в запрещенной зоне, вблизи дна зоны проводимости, мелких уровней энергий, т.н. "уровней прилипания" [20]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение концентрации цинка приводит к образованию мелких уровней энергии вблизи дна зоны проводимости и уменьшению количества глубоких

электронных ловушек Nb_{Li}, что должно увеличивать фотопроводимость кристаллов и, как следствие, уменьшать фоторефрактивный эффект.

Для понимания процессов переноса фотоиндуцированных зарядов в кристаллах LiNbO₃ разного состава и захвата их на ловушках различного уровня необходимо исследовать концентрационное влияние состава кристаллов на их фоторефрактивные характеристики. На рис. 3 представлена зависимость фотовольтаического (Е_п) и диффузионного (E_D) полей, а также ширины запрещенной зоны от стехиометрии и концентрации цинка. Видно, что наблюдается корреляция в концентрационном поведении интенсивности полос излучения спектра фотолюминесценции, обусловленных дефектами Nb_{Li} (I_{565}), и величины напряженности *E_{nv}* В области концентраций 0-1.19 мол. % ZnO происходит уменьшение E_{nv} и интенсивности свечения, обусловленного дефектами Nb₁, Последний факт свидетельствует об уменьшении концентрации наиболее глубоких ловушек электронов – дефектов Nb_{Li}. Но поскольку преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле LiNbO₃ является фотовольтаический $(E_{nv} > E_D)$ [1], то в диапазоне 0–1.19 мол. % ZnO должно происходить образование мелких донорных уровней у дна зоны проводимости, что должно увеличивать фотопроводимость кристалла и снижать эффект фоторефракции. Этот вывод подтверждает результаты фотолюминесценции (рис. 2, табл. 1), а также данные работы [21], в которой показано, что увеличение концентрации цинка в кристалле LiNbO₃ приводит к увеличению фотопроводимости.

Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации с 2.01 до 6.5 мол. % ZnO в кристалле LiNbO₃ приводит к увеличению напряженности фотовольтаического поля и интенсивности максимума люминесценции при 565 нм (I_{565}), а также к снижению интенсивности максимума люминесценции при 620 нм (I_{620}), обусловленных, соответственно, дефектами Nb_{Li} и биполяроном Nb_{Li}-Nb_{Nb}. Согласно работе [21], такое увеличение Е_{ру} можно объяснить увеличением в диапазоне 3 < Zn << 5 мол. % (между концентрационными порогами 3.0 и 6.76 мол. % ZnO) величины фотовольтаической постоянной kα. В диапазоне концентраций 3 < Zn < 5 мол. % фотопроводимость увеличивается по гиперболическому закону [22]. При этом происходит разрушение биполяронной пары Nb_{Li}–Nb_{Nb} за счет увеличения концентрации дефектов Zn_{Li}. В структуре кристалла LiNbO₃ цинк одновременно может вытеснять не только дефекты Nb_{Li}, но и литий из основных позиций идеальной структуры, образуя дефекты Zn_{Li}, что приводит к увеличению количества глубоких дырочных центров захвата в виде дефектов $V_{\rm Li}$ с энергией E = -0.44 эВ [23]. С другой стороны,

Центр свечения		V _{Nb}	Nb _{Nb}	Zn _{Li}	V _{Li}	Nb _{Li}	Nb _{Nb} – Nb _{Li}	*
LiNbO _{3 стех} (6 мас. % К ₂ О)	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	4247	3607	_	5532	7747	15769	13391
	λ, нм	390	444	_	497	548	628	704
LiNbO _{3 конгр}	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	1590	3481	—	8472	12361	24354	6451
	λ, нм	389	440	_	496	548	623	703
LiNbO ₃ :Zn	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	993	2792	—	4031	4456	12450	4010
(0.004 мол. % ZnO)	λ, нм	384	443	—	497	545	620	704
LiNbO ₃ :Zn (0.07 мол. % ZnO)	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	1101	1540	—	3281	5312	10420	6979
	λ, нм	390	440	_	496	546	627	711
LiNbO ₃ :Zn (1.19 мол. % ZnO)	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	906	2048	—	3845	4324	8250	2235
	λ, нм	390	440	_	500	553	627	700
LiNbO ₃ :Zn (1.42 мол. % ZnO)	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	1201	1498	—	4936	5927	12111	6398
	λ, нм	390	437	_	501	556	630	704
LiNbO ₃ :Zn (2.01 мол. % ZnO)	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	1021	1726	—	3414	3922	7565	4237
	λ, нм	390	440	_	496	549	628	705
LiNbO ₃ :Zn	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	1718	_	9362	2596	10097	5978	5497
(4.46 мол. % ZnO)	λ, нм	394	_	466	501	556	628	709
LiNbO ₃ :Zn (4.52 мол. % ZnO)	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	522	_	6185	205	10352	1109	2263
	λ, нм	385	_	463	497	556	628	704
LiNbO ₃ :Zn (6.50 мол. % ZnO)	<i>I</i> _{max} , отн. ед.	1815	-	10098	376	15582	2284	4108
	λ, нм	391	_	464	498	547	640	702

Таблица 1. Характеристики и отнесение полос люминесценции в спектрах кристаллов после разложения спектров на составляющие

* Неизвестный центр свечения.

увеличение интенсивности максимума люминесценции при 565 нм можно объяснить также внедрением катионов цинка в ниобиевый октаэдр с образованием дефектов Zn_{Nb}. Однако это, согласно данным [21], возможно только при концентрациях выше второго концентрационного порога (>7.00 мол. % ZnO). Кроме того, в таких сильно легированных кристаллах наблюдается существенное увеличение ширины запрещенной зоны — на 0.3—0.4 эВ — по сравнению с другими кристаллами (рис. 36).

В работе [24] с использованием расчетов из первых принципов (*ab initio*) и модель литиевых вакансий [1, 23] были исследованы изменения в тонких особенностях структуры (в том числе в электронной структуре), вызванные легированием кристалла LiNbO_{3 конгр} катионами Mg. Было показано, что величины энергий образования собственных и примесных точечных дефектов Nb_{Li}, V_{Li} , Mg_{Li} и Mg_{Nb} в кристалле существенно зависят от ширины запрещенной зоны. Ширина запре-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

щенной зоны в кристалле LiNbO3 конгр равна 3.78 эВ (рис. 36). В легированных кристаллах LiNbO₃ ширина зоны зависит от вида и концентрации легирующей добавки и находится для исследованных кристаллов LiNbO₃:Zn в пределах 3.6-4.0 эВ (рис. 2б). Вхождение Мд имеет "поэтапный" (скачкообразный) характер: сначала магний полностью вытесняет дефекты Nb_{Li}, образуя дефект Мді [1, 24], и только затем начинается замещение атомов Li и Nb. При этом в запрещенной зоне уменьшается плотность локальных состояний, связанных с дефектами Nb_{Li}, что приводит к сужению запрещенной зоны. В диапазоне энергии ~2.0-2.32 эВ равновероятно образование дефектов V_{Li} , Mg_{Li} и Mg_{Nb} [24]. Однако влияние на фоторефрактивные свойства кристаллов LiNbO3: Мg оказывают только дефекты NbLi [24]. Магний, внедряясь в октаэдр О₆ и образуя дефекты Mg_{Li} или Mg_{Nb}, будет приводить также к изменению формы кислородных октаэдров и искажению кислородного каркаса кристалла [24]. В работе



Рис. 3. Зависимости фотовольтаического (E_{pv}) , диффузионного (E_D) полей (а) и ширины запрещенной зоны (E_g) (б) от состава кристаллов LiNbO₃.

[24] были рассчитаны межатомные расстояния в структуре кристаллов $LiNbO_3$:Мg и показано, что при образовании дефекта Mg_{Li} искажение кислородного октаэдра уменьшается за счет движения Mg вдоль оси Z.

Вхождение цинка в структуру кристалла LiNbO₃ носит более плавный характер, чем вхождение магния: вытеснение им дефектов Nb₁, и замещение атомов Li и Nb идут одновременно [1, 5, 14]. Так как цинк является аналогом магния, можно предположить, что в структуре кристаллов LiNbO₃:Zn при образовании дефектов Zn_{Li}, так же как и в структуре кристаллов LiNbO₃:Mg [24], будет наблюдаться уменьшение искажения кислородного каркаса и структура слаболегированных кристаллов LiNbO3:Zn будет близка к структуре конгруэнтного кристалла. Исходя из этих соображений можно объяснить уменьшение ширины запрещенной зоны кристаллов LiNbO₃:Zn (0.004-2.01 мол. % ZnO) (рис. 3), а также более сильное тушение люминесценции (рис. 1, табл. 1) по сравнению с конгруэнтным кристаллом наличием в структуре кристаллов LiNbO3:Zn (0.004-2.01 мол. % ZnO) значительного количества дефектов Nb_{Li}.

Согласно эффекту Бурштейна-Мосса, в сильнолегированных полупроводниках *п*-типа наличие мелких энергетических уровней должно способствовать заполнению энергетических уровней вблизи дна зоны проводимости и тем самым приводить к смещению края фундаментального поглощения в область коротких длин волн [25]. Как следствие, излучательные переходы между уровнями энергии также должны претерпевать соответствующие изменения в спектрах люминесценции. Такой эффект для исследованных нами кристаллов не наблюдается: спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO₃:Zn (0.004-2.01 мол. % ZnO) не претерпевают явного смещения в область коротких длин волн. Но происходит уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации Zn до 2.01 мол. % (рис. 3б). В диапазоне концентраций 4.46-6.5 мол. % ZnO наблюдается также смещение величины Eg в сторону больших значений энергии на ~0.17 эВ (рис. 3б), что может быть обусловлено заполнением электронами состояний вблизи дна зоны проводимости. При этом максимум люминесценции смещается в сторону коротких длин волн на ~100 нм относительно максимума свечения LiNbO_{3 контр} (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для слабо легированных кристаллов LiNbO₃:Zn (0.004–2.01 мол. % ZnO) снижение люминесценции от центров свечения с участием Nb_{Li} приводит к уменьшению величины напряженности фотовольтаического поля и увеличению величины напряженности диффузионного поля за счет образования мелких ловушек электронов вблизи дна зоны проводимости. В стехиометрическом кристалле LiNbO_{3 стех} (6.0 мас. % K_2O) обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны и излучательной рекомбинации центров свечения Nb_{Nb} и Nb_{Li}.

В сильно легированных кристаллах LiNbO₃:Zn (4.46–6.50 мол. % ZnO) (с концентрацией цинка между концентрационными порогами 3.0 и 6.76 мол. % ZnO) обнаружено заметное увеличение напряженности фотовольтаического поля, ширины запрещенной зоны и излучательной рекомбинации в зеленой области спектра.

Таким образом, в кристаллах LiNbO₃:Zn с повышением концентрации цинка происходит уменьшение числа центров захвата в виде биполяронной пары Nb_{Li} - Nb_{Nb} и увеличение интенсивности свечения от полярона малого радиуса Nb_{Li} , и, как следствие, уменьшение фоторефракции.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 20-33-90078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинников В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр. поляритоны. М.: Havka. 2003. 255 с.
- 2. Krätzig E. Photorefractive Effects and Photoconductivity in LiNbO₃:Fe // Ferroelectrics. 1978. V. 21. № 1. P. 635-636.

https://doi.org/10.1080/00150197808237350

- 3. Jermann F., Simon M., Krätzig E. Photorefractive Properties of Congruent and Stoichiometric Lithium Niobate at High Light Intensities // J. Opt. Soc. Am. 1995. V. 12. P. 2066–2070. https://doi.org/10.1364/JOSAB.12.002066
- 4. Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. № 9. P. 847–848. https://doi.org/10.1063/1.94946
- 5. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- 6. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M. Influence of Zn Doping on Electrooptical Properties and Structure Parameters of Lithium Niobate Crystals // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 795-799. https://doi.org/10.1007/s003409901469
- 7. Volk T., Rubinina N., Wöhlecke M. Optical-Damage-Resistant Impurities in Lithium Niobate // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. № 9. P. 1681–1687. https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.001681
- 8. Goulkov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive Parameters of Lithium Niobate Crystals from Photoinduced Light Scattering // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235110-1-235110-7. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235110

- 9. Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. M.: PAH, 2019. 350 c.
- 10. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинников В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. 2011. № 2. C. 93-97.
- 11. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., SzallerZs., Polgar K. Growth, Defect Structure, and THz Application of Stoichiometric Lithium Niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601-040628. https://doi.org/10.1063/1.4929917
- 12. Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1079-1084
- 13. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В. Оценка степени униполярности кристаллов LiNbO3 при исследовании их статических и динамических пьезоэлектрических свойств // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11.

C. 1215-1220.

https://doi.org/10.31857/S0002337X20110123

- 14. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Макарова О.В., Алешина Л.А., Кадетова А.В. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов LiNbO₃:ZnO (3.43-5.84 мол. %) // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. №5. С. 491-497. https://doi.org/10.7868/S0002337X17050177
- 15. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Структурная однородность фоторефрактивных кристаллов LiNbO₂ (0.03-4.5 мол. % ZnO) // Опт. спектроскопия. 2016. T. 120. № 4. C. 668–674. https://doi.org/10.7868/S003040341604022X
- 16. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А. Электронная структура глубоких центров в LiNbO₃ // ФТТ. 1998. Т. 40. № 6. С. 1109–1116.
- 17. Яковлев В.Ю., Кабанова Е.В., Вебер Т., Пауфлер П. Короткоживушие центры окраски и люминесценция в облученных импульсными электронными пучками кристаллах LiNbO₃ // ФТТ. 2001. Т. 43. № 8. C. 1520–1524.
- 18. Krol D.M., Blasse G., Powell R.C. The Influence of the Li/Nb Ratio on the Luminescence Properties of LiNbO₃ // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 1. P. 163-166.
 - https://doi.org/10.1063/1.439901
- 19. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the Damage Resistant Impurities Zn and Mg on the UV-Excited Luminescence in LiNbO₃ // Phys. Status. Solidi. (A). 1993. V. 137. № 1. P. 247–255. https://doi.org/10.1002/pssa.2211370122
- 20. Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах LiNbO₃ // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 86-91.
- 21. Volk T., Maximov B., Chernaya T., Rubinina N., Wöhlecke M., Simonov V. Photorefractive Properties of LiNbO₃:Zn Crystals Related to the Defect Structure // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. № 6. P. 647–652. https://doi.org/10.1007/s003400100548
- 22. Volk T., Wöhlecke M., Rubinina N., Reichert A., Razumovski N. Optical-Damage-Resistant Impurities (Mg, Zn, In, Sc) in Lithium Niobate // Ferroelectrics. 1996. V. 183. № 1. P. 291–300. https://doi.org/10.1080/00150199608224116
- 23. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. Defects in LiNbO₃-II. Computer Simulation // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52. № 1. P. 201-210. https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90065-8
- 24. Li Y., Li L., Cheng X., Zhao X. Microscopic Properties of Mg in Li and Nb Sites of LiNbO₃ by First-Principle Hybrid Functional: Formation and Related Optical Properties // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 16. P. 8968–8975. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01274
- 25. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника; пер. с англ. // Под ред. Медведева С.А. М.: Мир, 1976. 428 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 2021 № 10

УДК 546.185+546.824+544.623

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЛИТИЯ-ТИТАНА

© 2021 г. Е. А. Курзина¹, И. А. Стенина^{1, *}, А. Dalvi², А. Б. Ярославцев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия ²Birla Institute of Technology and Science, Индия, 333031 Пилани *e-mail: irina_stenina@mail.ru Поступила в редакцию 06.05.2021 г. После доработки 22.06.2021 г. Принята к публикации 22.06.2021 г.

Изучены процессы, протекающие в ходе твердофазного синтеза фосфата лития-титана, допированного германием. Установлено, что формирование LiTi_{2 – x}Ge_x(PO₄)₃ протекает через промежуточное образование пирофосфата титана с последующим его превращением в материалы со структурой NASICON, которое завершается при 1073 К. Для получения керамики с оптимальной проводимостью необходим отжиг при 1173 К. На основании полученных результатов разработана методика двухстадийного синтеза. Максимальными величинами ионной проводимости (3.9×10^{-5} Cm/cm при 433 K) и минимальной энергией ее активации (46 ± 1 кДж/моль) характеризуются образцы LiTi_{2 –x}Ge_x(PO₄)₃ со степенью замещения титана 20-25% (x = 0.4-0.5). Можно полагать, что это является следствием достижения оптимального размера каналов, по которым осуществляется перенос лития.

Ключевые слова: NASICON, LiTi₂(PO₄)₃, ионная проводимость, твердофазный синтез, термолиз **DOI:** 10.31857/S0002337X21100079

введение

В современном обществе быстро растет спрос на портативные переносные устройства. Нишу их энергоснабжения безраздельно занимают литийионные аккумуляторы [1–3]. Одним из ключевых материалов в этих устройствах являются электролиты [4–6]. В настоящее время в них преимущественно используются жидкие электролиты на основе органических растворителей и солей лития с объемным анионом [7, 8]. К их недостаткам следует отнести низкую безопасность в связи с возможностью прорастания дендритов и сложность утилизации. В качестве перспективного решения данных проблем рассматривается возможность использования полностью твердотельных аккумуляторов [9, 10].

В связи с этим повышенное внимание уделяется нескольким развивающимся направлениям, среди которых стоит отметить различного рода полимерные электролиты [11–13] и широкое разнообразие керамических материалов [14, 15]. Среди твердых электролитов с литий-ионной проводимостью также можно выделить несколько групп, в числе которых наряду с давно известными материалами на основе нитрида [16], β-алюмината лития [17] существенно более интенсивно исследуются материалы со структурой граната [18–20], перовскита (например, на основе $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$) [21–24], LISICON (на основе силиката лития) [25], различного рода оксинитриды (структура LIPON) [26, 27], сульфидные системы, включая аморфные стекла [28–31].

Отдельно выделим материалы со структурой NASICON (Na Super Ionic CONductor) на основе сложных фосфатов состава $M_x^1 A_2(BO_4)_3$, образованных чередованием октаэдров трех-, четырехили пятизарядных катионов AO₆ и тетраэдров BO₄ (B — фосфор, кремний, ванадий и ниобий) [32, 33]. Интерес к этим материалам возник довольно давно после обнаружения высокой (до 10^{-1} CM/cM) натрий-ионной проводимости у сложных силикофосфатов натрия-циркония при 300°C. Проводимость таких материалов по ионам лития заметно ниже [14]. Несмотря на это, высокая практическая значимость сохраняет актуальность их исследования [34–36].

Наибольшее внимание привлекает фосфат лития-титана (LiTi₂(PO₄)₃). Собственная литий-ионная проводимость этого материала при комнатной температуре достаточно мала (около 10^{-7} См/см), однако ее можно существенно повысить за счет частичного гетеровалентного замещения титана на трех- или пятивалентные катионы [37–40]. В литературе также высказывалось мнение о том, что частичное замещение титана на алюминий приводит к оптимизации размеров проводящих каналов в структуре $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ [41].

Хороших результатов удается добиться и при допировании аналогичного материала на основе фосфата лития-германия [42, 43]. Однако ввиду высокой стоимости германия подобные материалы вряд ли можно считать перспективными. В то же время привлекательной представляется возможность замещения титана на германий в связи с тем, что ионные радиусы германия и алюминия близки. Поэтому подобное замещение может привести к оптимизации размеров проводящих каналов. Кроме того, существенно меньший радиус германия по сравнению с титаном может создать заметные локальные искажения структуры, повышая ее дефектность.

Целью данной публикации являлась оптимизация методов синтеза LiGe_xTi_{2 – x}(PO₄)₃ и исследование ионной проводимости полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфаты лития-титана, допированные германием, $LiTi_{2-x}Ge_x(PO_4)_3$ (x = 0-2) синтезировали твердофазным методом из карбоната лития, оксидов титана и германия, гидрофосфата аммония. Исследование процессов, протекающих в ходе синтеза $\text{LiTi}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$, и оптимизацию метода их получения проводили на примере LiTi_{1.8}Ge_{0.2}(PO₄)₃. Стехиометрическую смесь состава $Li_2CO_3 + 3.6TiO_2 + 0.4GeO_2 + 6(NH_4)_2HPO_4$ перетирали в агатовой ступке и отжигали при температуре 773 К в течение 5 ч. Полученный прекурсор снова перетирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки под давлением 5 × 10⁹ Па и для предотвращения неконтролируемых потерь лития отжигали под "шубой" из того же порошка прекурсора и/или порошка прекурсора, содержащего 10%-ный избыток карбоната лития, в течение 5 ч при температурах 573-1273 К с шагом 100 К. Также синтез LiTi₁₈Ge₀₂(PO₄)₃ проводили в течение 5, 10 и 15 ч при температуре 1173 К.

Термогравиметрический анализ смеси реагентов для синтеза LiTi_{1.8}Ge_{0.2}(PO₄)₃ проводили на термовесах Netzsch TG 209 в платиновом тигле в температурном интервале 298—1173 К при скорости нагрева 10 К/мин на воздухе с последующим анализом отводимых газов с помощью массспектрометра Aeolos QMS 403C.

Съемку дифрактограмм осуществляли на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 (излучение CuK_{α}). Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Охford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 или 5 кВ.

Ионную проводимость измеряли с помощью измерителя-анализатора импеданса 2B-1 двухконтактным методом на цилиндрических таблетках исследуемых материалов с серебряными электродами в диапазоне частот от 10 Гц до 2 МГц. Температурный интервал 298–473 К с шагом 25 К. Анализ годографов импеданса проводили с использованием программы EIS Spectrum Analyser.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез керамики состава LiTi_{2-x}Ge_x(PO₄)₃. Для исследования превращений, протекающих в ходе синтеза образцов LiTi_{2 – x}Ge_x(PO₄)₃, изучен процесс термолиза смеси исходных реагентов с масс-спектрометрией отводимых газов. При термической обработке на воздухе смеси Li₂CO₃ + 3.6TiO₂ + + 0.4GeO₂ + 6(NH₄)₂HPO₄ суммарный процесс можно описать следующим уравнением:

$$Li_{2}CO_{3} + 3.6TiO_{2} + 0.4GeO_{2} + 6(NH_{4})_{2} HPO_{4} + xO_{2} = 2LiTi_{1.8}Ge_{0.2}(PO_{4})_{3} + CO_{2} + (1) + (12 - 4/5x)NH_{3} + 4/5xNO + (3 + 6/5x)H_{2}O.$$

При этом потеря массы происходит в несколько стадий (рис. 1а). Согласно данным масс-спектрометрии отводимых газов, около 373 К теряется небольшое (не превышающее 0.6% от общей потери массы) количество воды, сорбированной развитой поверхностью исходных реагентов, в первую очередь оксидов титана и германия (рис. 16). При увеличении температуры до 403 К одновременно с резким возрастанием интенсивности ионных токов с массовыми числами (M/z), равными 44

 (CO_2^+) и 18 (H_2O^+) , происходит рост интенсивности таковых с M/z = 15 (NH⁺), 30 (NO⁺) (рис. 16). При этом также можно отметить очень незначительное увеличение интенсивности ионного тока

с M/z = 46 (молекулярный ион NO_2^+) и тока кислорода (M/z = 32). Логично полагать, что наблюдаемый набор ионных токов соответствует взаимодействию диаммонийфосфата и карбоната лития. По всей видимости, выделяющийся аммиак частично окисляется кислородом воздуха с образованием преимущественно монооксида азота. Ввиду значительной концентрации кислорода в подаваемом воздухе относительное изменение его концентрации невелико. Катализатором этого превращения может служить платина, входя-



Рис. 1. Результаты термического анализа смеси $Li_2CO_3 + 3.6TiO_2 + 0.4GeO_2 + 6(NH_4)_2HPO_4$: температурные зависимости потери массы (а) и ионных токов с массовыми числами 15, 18, 30, 44 (б).

щая в состав материала тигля, или оксид титана. При этом, если к 513 К интенсивность ионного тока, соответствующего выделению аммиака, заметно падает, то выделение значительных количеств монооксида азота продолжается вплоть до 773 К. Наиболее вероятно, что в ходе данной реакции протекает сорбция выделяющихся оксидов азота и CO_2 на поверхности оксидов титана и/или германия с последующим их высвобождением.

Отдельный вопрос вызывает потеря массы в интервале температур 988–1018 К. По данным масс-спектрометрии отводимых газов, в этом интервале температур наблюдается лишь выделение наиболее кислотных оксидов - СО2 и небольшого количества NO₂. Вероятно, при этой температуре происходит спекание образующихся продуктов с высвобождением остатков наиболее прочно сорбированных газов. Следует также отметить, что в данном интервале температур происходит разложение карбоната лития. Однако сомнительно, чтобы его значимое количество могло остаться после взаимодействия со значительным избытком гидрофосфата аммония. Тем более, что в отсутствие оксидов титана (германия) СО₂ нацело выделяется при низких температурах. Можно полагать, что в ходе дальнейшего синтеза LiTi_{1.8}Ge_{0.2}(PO₄)₃ диоксид углерода локализуется на ионах лития пролуктов реакции, нахолящихся на их поверхности, и выделяется лишь в интервале температур 988-1018 К в ходе процесса спекания, сопровождающегося резким уменьшением площади поверхности материала.

Более детально разобраться в природе процессов, протекающих в ходе взаимодействия при отжиге смеси $Li_2CO_3 + 3.6TiO_2 + 0.4GeO_2 + 6(NH_4)_2HPO_4$, позволяют данные РФА (рис. 2). Стоит отметить,

что полное исчезновение рефлексов, соответствующих гидрофосфату аммония, наблюдается уже при 573 К. Основные линии продукта, отожженного при этой температуре, принадлежат остаткам диоксида титана (анатаз, PDF-2 № 21-1272) (рис. 2). Можно полагать, что остальные продукты при этом представлены аморфной смесью фосфатов и пирофосфатов лития и титана. Причем по мере нагревания кристаллизация пирофосфата титана (PDF-2 № 70-9482) и фосфата лития-титана LiTi₂(PO₄)₃ (ICDD PDF-2 № 35-0754) происходит уже при температуре 673 К (рис. 2). При увеличении температуры постепенно происходит дальнейшее формирование Li-Ті₂(РО₄)₃, рефлексы которого становятся доминирующими уже при 883 К (рис. 2).

Стоит отметить, что выше 973 К основные примеси практически исчезают, что согласуется с высказанной гипотезой о спекании образца вблизи 1000 К. В то же время следовые количества пирофосфата титана сохраняютя даже при температуре прокаливания 1073 К (рис. 2). Основной причиной загрязнения продукта реакции фазой TiP_2O_7 , по всей видимости, является неконтролируемая потеря лития.

Согласно данным СЭМ (рис. 3), полученная керамика представляет собой агломераты разного размера из спеченных частиц LiTi_{1.8}Ge_{0.2}(PO₄)₃, размер которых с увеличением температуры финального отжига несколько увеличивается. При этом наибольшей пористостью и, соответственно, меньшей относительной плотностью характеризуется образец, полученный в результате отжига при 1073 К.

Для получения плотной керамики желательно прессовать таблетки материала перед финальным



Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм смеси состава Li₂CO₃ + 3.6TiO₂ + 0.4GeO₂ + 6(NH₄)₂HPO₄ при 298 К (*1*) и отожженной в течение 5 ч при температурах 573 (*2*), 673 (*3*), 773 (*4*), 873 (*5*), 973 (*6*), 1073 (*7*), 1173 (*8*), 1273 К (*9*).



Рис. 3. СЭМ-изображения образцов LiTi_{1.8}Ge_{0.2}(PO₄)₃, полученных при 1073 (a), 1173 (б) и 1273 К (в).

отжигом из смеси, в которой основные стадии газовыделения уже пройдены. С учетом полученных данных синтез образцов ${\rm LiTi}_{2}$ " ${\rm Ge}_x({\rm PO}_4)_3$ проводили в две стадии: реакционную смесь отжигали при 773 К, затем перетирали, прессовали в таблетки и подвергали заключительному отжигу. Кроме того, появление примеси пирофосфата титана может быть обусловлено частичным испарением оксида лития при высоких температурах. В ряде случаев преодолеть эту проблему удается при использовании в ходе синтеза "шубы" из этой же смеси [44]. При этом получали две серии образцов: исходные реагенты были взяты в строго стехиометрическом соотношении либо с использованием 10%-ного избытка карбоната лития.

Основные рефлексы на дифрактограммах всех полученных образцов соответствуют твердым

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

растворам LiTi_{2 – x}Ge_x(PO₄)₃ и могут быть проиндицированы в гексагональной сингонии. На дифрактограммах образцов, синтезированных без избытка карбоната лития, также присутствуют линии пирофосфата титана, что указывает на недостаточность использования "шубы". В то же время для образцов, полученных с 10%-ным избытком карбоната лития, появляется примесь Li₄P₂O₇ (ICDD PDF-2 № 13-0440), максимальная интенсивность линий которой не превышает 2% от наиболее интенсивного рефлекса основной фазы. Это, напротив, свидетельствует о том, что избыток лития формирует собственную примесную фазу с фосфором.

В связи с этим для синтеза прессованных таблеток далее использовали реакционную смесь стехиометрического состава, а для получения



Рис. 4. Дифрактограммы образцов LiTi_{2 - x}Ge_x(PO₄)₃ и штрих-диаграмма LiTi₂(PO₄)₃ (ICDD PDF-2 № 35-0754).

"шубы" использовали 10%-ный избыток карбоната лития. Такая методика позволила получить однофазные прессованные образцы, дифрактограммы которых приведены на рис. 4.

С увеличением содержания германия (x) в образцах LiTi_{2-x}Ge_x(PO₄)₃ параметры a и c элементарной ячейки закономерно уменьшаются в связи с меньшим радиусом допанта (табл. 1, ионный радиус Ti⁴⁺ (к.ч. 6) составляет 0.61 Å, а Ge⁴⁺ (к.ч. 6) – 0.53 Å). Это указывает на образование твердых растворов на основе фосфата лития-титана. При этом зависимости параметров элементарной ячейки от состава достаточно хорошо описываются правилом Вегарда.

Ионная проводимость образцов. Повышение температуры отжига от 1073 до 1173 К приводит к заметному росту ионной проводимости образцов за счет роста размера зерен и спекания материала. Однако дальнейшее повышение температуры отжига оказывается менее эффективным. Более того, если при высоких температурах проводимость образцов, полученных при 1273 К, заметно выше, чем таковых, отожженных при 1173 К, то при 300– 400 К соотношение проводимостей для материалов с низкими степенями замещения титана оказывается обратным. Поскольку для применения в литий-ионных аккумуляторов низкотемпературный диапазон является более важным, то дальнейшее сопоставление проводимости проводилось для материалов с температурой отжига 1173 К. Кроме того, увеличение продолжительности высокотемпературного отжига с 5 до 10 и 15 ч приводит к получению материалов с одинаковыми в пределах ошибки измерения плотностью и проводимостью. Поэтому финальный отжиг проводился в течение 5 ч.

Температурные зависимости проводимости полученных образцов хорошо описываются ли-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов LiTi_{2 – x}Ge_x(PO₄)₃

x	a, Å	c, Å	<i>V</i> , Å ³
0	8.5129(8)	20.878(4)	1310.31(2)
0.1	8.4921(4)	20.868(2)	1303.29(2)
0.2	8.4924(5)	20.851(4)	1302.32(2)
0.3	8.4654(5)	20.818(2)	1292.01(1)
0.4	8.4614(5)	20.802(3)	1289.79(3)
0.5	8.4562(6)	20.817(3)	1289.13(8)
0.6	8.4357(6)	20.770(3)	1279.99(8)
1.0	8.3827(7)	20.661(2)	1257.33(2)
1.5	8.3557(3)	20.372(7)	1231.77(1)
2.0	8.3304(8)	20.285(2)	1219.09(4)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021



Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости керамических образцов LiTi_{2 – x}Ge_x(PO₄)₃.



Рис. 6. Зависимость ионной проводимости керамических образцов $\text{LiTi}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ от состава при 433 К.



Рис. 7. Зависимость энергии активации ионной проводимости образцов LiTi_{2 – x}Ge_x(PO₄)₃ от состава.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

нейными зависимостям в координатах уравнения Аррениуса (рис. 5), что отражает факт отсутствия фазовых переходов в исследуемых фосфатах.

С ростом степени замещения ионов титана на германий ионная проводимость $\text{LiTi}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ сначала увеличивается, а затем вновь понижается, проходя через максимум при x = 0.4-0.5 (рис. 6). Можно полагать, что такая зависимость ионной проводимости $\text{LiTi}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ от содержания германия обусловлена изменением размеров каналов для транспорта ионов лития и, возможно, некоторым локальным разупорядочением лития вблизи малых ионов германия на начальных этапах.

Известно, что во многих твердых электролитах существует т.н. эффект компенсации – чем выше ионная проводимость, тем меньше энергия ее активации. При этом минимальными значениями энергии активации характеризуются образцы с x = 0.4-0.5. Максимальные величины энергии активации достигаются для двойных фосфатов лития-германия (66 ± 2 кДж/моль) и лития-тита-на (57 ± 2 кДж/моль) (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что синтез фосфата лития-титана, допированного германием, протекает через ряд последовательных процессов, включая взаимодействие гидрофосфата аммония с карбонатом лития, а затем с оксидами титана и германия через промежуточное формирование пирофосфата титана. Процесс синтеза завершается при 973 К, но последующий отжиг при более высоких температурах позволяет сформировать более плотную керамику с повышенной проводимостью, причем оптимальных результатов позволяет добиться двухстадийный синтез. Для проведения высокотемпературного отжига при 1173 К следует использовать прессованный образец стехиометрического состава, покрытый "шубой", содержащей 10%-ный избыток лития.

Максимальными величинами ионной проводимости и минимальной энергией ее активации характеризуются образцы $\text{LiTi}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ со степенью замещения титана 20–25% (x = 0.4-0.5). Вероятно, это свидетельствует о достижении оптимального размера каналов, по которым осуществляется миграция лития.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lu L., Han X., Li J., Hua J., Ouyang M. A Review on the Key Issues for Lithium-Ion Battery Management in Electric Vehicles // J. Power Sources. 2013. V. 226. P. 272–288.
- Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion Battery Materials: Present and Future // Mater. Today. 2015. V. 18. P. 252–264.
- 3. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V.* Membrane Materials for Energy Production and Storage // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.
- Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11503– 11618.
- Quartarone E., Mustarelli P. Review-Emerging Trends in the Design of Electrolytes for Lithium and Post-Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. № 050508.
- 6. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries and Hydrogen Energy // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1185–1194.
- Li Q., Chen J., Fan L., Kong X., Lu Y. Progress in Electrolytes for Rechargeable Li-Based Batteries and Beyond // Green Energy Environ. 2016. V. 1. P. 18–42.
- Бушкова О.В., Ярославцева Т.В., Добровольский Ю.А. Новые литиевые соли в электролитах для литийионных аккумуляторов (обзор) // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 763–787.
- Braga M.H., Subramaniyam C., Murchison A.J., Goodenough J.B. Nontraditional, Safe, High Voltage Rechargeable Cells of Long Cycle Life // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 6343–6352.
- Goodenough J.B., Braga M.H. Batteries for Electric Road Vehicles // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 645– 648.
- Yue L., Ma J., Zhang J., Zhao J., Chen L. All Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Ion Batteries // Energy Storage Mater. 2016. V. 5. P. 139–164.
- Hou W., Guo X., Shen X., Amine K., Lu J. Solid Electrolytes and Interfaces in All-Solid-State Sodium Batteries: Progress and Perspective // Nano Energy. 2018. V. 52. P. 279–291.
- 13. Voropaeva D. Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Polymer Electrolytes for Metal-Ion Batteries // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 10. P. 1132–1155.
- 14. *Ярославцев А.Б.* Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276.
- Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.-S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.-W., Maier J., Armand M., Chen L. New Horizons for Inorganic Solid State Ion Conductors // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 1945–1976.
- Narimatsu E., Yamamoto Y., Takeda T., Nishimura T., Hirosaki N. High Lithium Conductivity in Li_{1-2x}Ca_xSi₂N₃// J. Mater. Res. 2011. V. 26. P. 1133– 1142.
- 17. Li H., Fan H., Wang B., Wang C., Zhang M., Chen G., Jiang X., Zhao N., Lu J., Zhang J. Mechanical and Electrical Properties of Lithium Stabilized Sodium Beta Alumina Solid Electrolyte Shaping by Non-Aqueous

Gelcasting // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 3072–3079.

- Xu L., Li J., Deng W., Shuai H., Li S., Xu Z., Li J., Hou H., Peng H., Zou G., Ji X. Garnet Solid Electrolyte for Advanced All-Solid-State Li Batteries // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 2000648.
- Sastre J., Priebe A., Döbeli M., Michler J., Tiwari A.N., Romanyuk Y.E. Lithium Garnet Li₇La₃Zr₂O₁₂ Electrolyte for All-Solid-State Batteries: Closing the Gap between Bulk and Thin Film Li-Ion Conductivities // Adv. Energy Mater. 2021. V. 7. № 2000425.
- Kim A., Woo S., Kang M., Park H., Kang B. Research Progresses of Garnet-Type Solid Electrolytes for Developing All-Solid-State Li Batteries // Front. Chem. 2020.
 - https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00468
- Catti M., Sommariva M., Ibberson R.M. Tetragonal Superstructure and Thermal History of Li_{0.3}La_{0.567}TiO₃ (LLTO) Solid Electrolyte by Neutron Diffraction // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1300–1307.
- Zheng Z., Fang H., Liu Z., Wang Y. A Fundamental Stability Study for Amorphous LiLaTiO₃ Solid Electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A244–A248.
- Zhang Y., Zheng Z., Liu X., Chi M., Wang Y. Fundamental Relationship of Microstructure and Ionic Conductivity of Amorphous LLTO as Solid Electrolyte Material // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. P. A515–A520.
- Lee S.J., Bae J.J., Son J.T. Structural and Electrical Effects of Y-doped Li_{0.33}La_{0.56 x}Y_xTiO₃ Solid Electrolytes on All-Solid-State Lithium Ion Batteries // J. Kor. Phys. Soc. 2019. V. 74. P. 73–77.
- Deng Y., Eames C., Fleutot B., David R., Chotard J.-N., Suard E., Masquelier C., Islam M.S. Enhancing the Lithium Ion Conductivity in Lithium Superionic Conductor (LISICON) Solid Electrolytes through a Mixed Polyanion Effect // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 7050–7058.
- Hamon Y., Douard A., Sabary F., Marcel C., Vinatier P., Pecquenard B., Levasseur A. Influence of Sputtering Conditions on Ionic Conductivity of LiPON Thin Films // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 257–261.
- Lacivita V., Westover A.S., Kercher A., Phillip N.D., Yang G., Veith G., Ceder G., Dudney N.J. Resolving the Amorphous Structure of Lithium Phosphorus Oxynitride (Lipon) // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 11029–11038.
- Braga M.H., Murchison A.J., Ferreira J.A., Singh P., Goodenough J.B. Glass-Amorphous Alkali-Ion Solid Electrolytes and Their Performance in Symmetrical Cells // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 948–954.
- Kato Y., Hori S., Saito T., Suzuki K., Hirayama M., Mitsui A., Yonemura M., Iba H., Kanno R. High-Power All-Solid-State Batteries Using Sulfide Superionic Conductors // Nat. Energy. 2016. V. 1. P. 1–7.
- Xie D., Chen S., Zhang Z., Ren J., Yao L., Wu L., Yao X., Xu X. High Ion Conductive Sb₂O₅-Doped B-Li₃PS₄ with Excellent Stability against Li for All-Slid-State Lithium Batteries // J. Power Sources. 2018. V. 389. P. 140–147.
- 31. Huang W., Cheng L., Hori S., Suzuki K., Yonemura M., Hirayama M., Kanno R. Ionic Conduction Mechanism

of a Lithium Superionic Argyrodite in the Li–Al–Si– S–O system // Mater. Adv. 2020. V. 1. P. 334–340.

- Goodenough J.B., Hong H.Y., Kafalas J.A. Fast Na⁺ Ion Transport in Skeleton Structures // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 203-220.
- Das A., Krishna P.S.R., Goswami M., Krishnan M. Structural Analysis of Al and Si Substituted Lithium Germanium Phosphate Glass-Ceramics Using Neutron and X-Ray Diffraction // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 74–80.
- 34. El-Shinawi H., Regoutz A., Payne D.J., Cussen E.J., Corr S.A. NASICON LiM₂(PO₄)₃ Electrolyte (M = Zr) and Electrode (M = Ti) Materials for All Solid-State Li-Ion Batteries with High Total Conductivity and Low Interfacial Resistance // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 5296–5303.
- Rusdi H., Mohamed N.S., Subban R.H.Y., Rusdi R. Enhancement of Electrical Properties of NASICON-Type Solid Electrolytes (LiSn₂P₃O₁₂) via Aluminium Substitution // J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2020. V. 5. P. 368–377.
- 36. Pareek T., Dwivedi S., Ahmad S.A., Badole M., Kumar S. Effect of NASICON-Type LiSnZr(PO₄)₃ Ceramic Filler on the Ionic Conductivity and Electrochemical Behavior of PVDF Based Composite Electrolyte // J. Alloys Compd. 2020. V. 824. № 153991.
- Key B., Schroeder D.J., Ingram B.J., Vaughey J. T. Solution-Based Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conducting Phosphate Ceramics for Lithium Metal Batteries // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 287–293.
- Свитанько А.И., Новикова С.А., Стенина И.А., Скопец В.А., Ярославцев А.Б. Микроструктура и ионный перенос в материалах Li_{1+x}Ti_{2-x}M_x(PO₄)₃ (М –

Сг, Fe, Al) со структурой NASICON // Неорган. Матер. 2014. Т 50. № 3. С. 295–302.

- Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wieczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., Łęzak P., Zukowska Z., Zalewska A., Wieczorek W. Electrolytes for Li-Ion Transport–Review // Solid State Ionics. 2015. V. 276. P. 107–126.
- 40. *Yen P.-Y., Lee M.-L., Gregory D.H., Liu W.-R.* Optimization of sintering Process on Li_{1 + x}Al_xTi_{2 x}(PO₄)₃ Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 20529–20536.
- Bucharsky E.C., Schell K.G., Hintennach A., Hoffmann M.J. Preparation and Characterization of Sol–Gel Derived High Lithium Ion Conductive NZP-Type Ceramics Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ // Solid State Ionics. 2015. V. 274. P. 77–82.
- Zhu Y., Zhang Y., Lu L. Influence of Crystallization Temperature on Ionic Conductivity of Lithium Aluminum Germanium Phosphate Glass-Ceramic // J. Power Sources. 2015. V. 290. P. 123–129.
- 43. Pershina S.V., Il'ina E.A., Druzhinin K.V., Farlenkov A.S. Effect of Li₂O–Al₂O₃–GeO₂–P₂O₅ Glass Crystallization on Stability versus Molten Lithium // J. Non-Cryst. Solids. 2020. V. 527. № 119708.
- 44. Стенина И.А., Кислицын М.Н., Пинус И.Ю., Архангельский И.В., Журавлев Н.А., Ярославцев А.Б. Фазовые превращения и катонная подвижность в двойных фосфатав лития-циркония со структурой НАСИКОН (Li_{1±x}Zr_{2-x}M_x(PO₄)₃, M = Sc, Y,In,Nb,Ta) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 985–990.

УДК 539.2:(535.34+535.37)

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДОЗ γ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ Bi₄Ge₃O₁₂

© 2021 г. И. Нуритдинов¹, К. Х. Саидахмедов^{1, *}

¹Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, ул. Хуросон, 1, Мирзо-Улугбекский район, п. Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

> *e-mail: skhahramon@yandex.ru Поступила в редакцию 24.12.2020 г. После доработки 27.05.2021 г. Принята к публикации 04.06.2021 г.

Исследовано влияние высоких доз γ -облучения и мощности дозы облучения на световыход кристаллов ортогерманата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$. Определено, что изменение световыхода кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ при больших дозах γ -облучения связано с образованием центров окрасок и центров захвата, которые приводят к деградации спектрометрических свойств.

Ключевые слова: γ-излучение, световыход, центры окраски, центры захвата, спектры поглощения, термолюминесценция, ион-активатор

DOI: 10.31857/S0002337X21100109

введение

Кристаллы германата висмута Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) в последнее время широко используются в физике высоких энергий как сцинтилляционные материалы детекторов. Кроме того, они используются в медицине и других отраслях науки и техники. Основными преимуществами кристаллов BGO являются высокая эффективность регистрации высокоэнергетического ү- и электронного излучений. В отличие от широко используемых и известных сцинтилляторов, таких как NaI(Tl), BGO имеет относительно невысокий световыход - до 12-16% от чистоты кристалла. Тем не менее, благодаря высокому эффективному атомному номеру (Z_{Ge} = 74, $Z_{\rm Bi} = 83$) они обладают высокой конверсионной и тормозной способностью. Применение BGO считается особенно перспективным при достаточно высоких энергиях ү-квантов. Монокристалл характеризуется высокой плотностью и радиационной стойкостью, негигроскопичностью, достаточно малой величиной постоянной времени высвечивания: $\tau \sim 300$ нс, при T = 300 К (табл. 1). Кроме того, этот монокристалл является самоактивированным люминофором. В отличие от активированных сцинтилляционных кристаллов (например, NaI(Tl), CsI(Tl)) кристаллы BGO имеют лучшую однородность световыхода по объему, т.к. в активированных кристаллах однородность световыхода определяется равномерностью вхождения активатора.

Данному монокристаллу посвящено немалое количество работ [1-5]. Например, в работе [3]люминесцентно-оптическими методами изучены радиационные дефекты, возникающие при облучении быстрыми электронами, нейтронами, протонами, а также у-излучением. На основе анализа экспериментальных результатов авторы пришли к выводу, что при γ-излучении в кристаллах BGO не создаются стабильные радиационные дефекты. В процессе эксплуатации кристалла под воздействием ионизирующих излучений сцинтилляционная эффективность монокристалла и спектрально-люминесцентные свойства во многом определяются его радиационной стойкостью. Радиационная стойкость сцинтилляционных кристаллов актуальна в связи с их применением в ядерной физике и физике высоких энергий, в частности, в электромагнитных калориметрах. Они должны сохрянять свои спектрометрические параметры в течение многих лет работы калориметра, выдерживая накопленную дозу облучения до 10⁶ рад и больше [6]. Поэтому изучение влияния высоких доз γ-облучения на спектрометрические свойства кристаллов очень важны.

Цель данной работы — изучение влияния высоких доз γ -облучения и мощности дозы облучения на световыход (*S*) кристаллов BGO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы монокристаллы германата висмута Bi₄Ge₃O₁₂, выра-

Кристалл	NaI(Tl)	BGO	CWO	CeF	BaF	GSO
Эффективный атомный номер, Z	50	74	65	53	54	59
Плотность, г/см ³	3.67	7.13	7.90	4.64	4.89	6.71
Длина волны в тах излучения, нм	410	480	540	390	225/310	430
Световыход, отн. %	100	12	39	5	13	20
Энергетическое разрещение (¹³⁷ Cs), %	9	11	9	25	13	10
Время высвечивания, нс	230	300	5000	5	0.8/620	60
Гигроскопичность	Да	Нет	Нет	Да	Очень мала	Нет

Таблица 1. Сравнительные характеристики ортогерманата висмута и других традиционно применяемых сцинтилляторов

щенные методом Чохральского (Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков). Использовались образцы размером $10 \times 10 \times 1(1.5)$ мм, отполированные до оптического качества.

Облучение ү-лучами производилось источником изотопа ⁶⁰Со со средней энергией $E_{\gamma} \sim 1.25$ МэВ при мощностях 17, 1100 и 2100 Р/с, экспозиционными дозами от 10^3 до 5 × 10^9 Р. Сцинтилляционные параметры измеряли на базе экспериментальной установки с многоканальным амплитудным анализатором ІСА-70 (Венгрия). В качестве фотоумножителя использовался ФЭУ-118 с областью спектральной чувствительности 300-800 нм. Измерительная ячейка была собрана на базе серийного сцинтилляционного блока БДГ. Для получения оптического контакта поверхность входного окна смазывалась глицерином. Возбуждение проводилось образцовым стандартным у-источни $kom - {}^{137}Cs$ активностью ~120 кБк, который располагался над образцом, причем излучение попадало на образец через коллиматор.

Световыход (*S*) измерялся в относительных величинах по амплитуде сцинтилляций, соответствующей номеру канала, на который приходится максимум пика свечения. Спектры оптического поглощения (**OII**) измерялись на спектрофотометре Lambda-35 фирмы Perkin Elmer в диапазоне от 200 до 1100 нм (оптическая плотность D = 4) при температуре 300 К. Термолюминесценция (**TJ**) образцов измерялась в диапазоне температур 25–450°С (300–750 К) при скорости нагрева 0.1°С/с (6°С/мин). Регистрация свечения производилась фотоумножителем ФЭУ-39, сигнал с которого записывался на двухкоординатный самописец типа H-307/1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость световыхода (*S*) кристаллов BGO от дозы и от мощности дозы γ -излучения. Видно (рис. 1, кривая *I*), что в интервале 10^3-10^4 Р наблюдается снижение световыхода, потом наступает насыщение. Последую-

щее увеличение дозы γ-облучении до 10⁷ P не приволит к изменению интенсивности световыхола. Это может быть обусловлено окончанием процесса накопления зарядов на ловушках (т.е. на дефектах биографического происхождения). Под лействием у-облучения в оксидных кристаллах образование новых структурных дефектов маловероятно, образование радиационных дефектов обусловлено локализацией зарядов на структурных дефектах. В качестве последних могут выступать примеси или дефекты структуры (т.е. дефекты биографического характера). Так как концентрация дефектов в исходных кристаллах ограничена, то обычно кинетика накопления радиационных дефектов, связанных с локализацией зарядов на имеющихся дефектах структуры, имеет вид кривой с насыщением. Это относится к участку 10⁴- 10^8 Р, где наблюдается плато (рис. 1, кривые 1-3). Затем тот же образец отжигался при температуре ~400°С и вновь проводилось измерение при больших мощностях дозы у-облучения. Следует подчеркнуть, что после отжига при ~400°С спектрометрические свойства почти восстанавливаются. При повторном облучении при мощности 1100 Р/с и дозе облучения 10^5 Р *S* снизился до ~83% от исходного (рис. 1, кривая 2).

Последующее увеличение дозы ү-облучения до 107 Р также не приводит к изменению интенсивности (величины) световыхода. С увеличением дозы у-облучения ≥10⁸ Р интенсивность световыхода снижается. Предполагалось, что это обусловлено различием в мощности дозы и увеличением дозы облучения. Поэтому был измерен другой образец, предварительно не облученный и не отожженный (рис. 1, кривая 3). Видно, что в этом случае также наблюдается снижение интенсивности световыхода до дозы 10^4 P, до ~ 10^7 P наблюдается плато, с повышением дозы γ-облучении ≥10⁸ Р световыход уменьшается. Таким образом, мощность дозы у-облучения не сказывается на величине относительного изменения световыхода, а повышение дозы облучения в обоих случаях уменьшает свето-



Рис. 1. Зависимости световыхода кристаллов BGO от дозы и от мощности γ -облучения: 1 - P = 17 P/c; 2 -отожженный при 400°C и облученный при 1100 P/c; 3 - P = 2100 P/c.

выход. Для выяснения причины такого поведения световыхода были изучены спектры ОП и ТЛ кристаллов BGO.

На рис. 2 приведены спектры ОП монокристаллов ВGO. Видно, что в исходном состоянии явно выраженных полос не наблюдается, с увеличением дозы γ -облучения происходит общий подъем интенсивности длин волн в интервале от 300 до 700 нм, но явно выраженных полос поглощения не обнаруживается. Начиная с дозы $\geq 10^8$ Р в УФ-области появляется полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 365 - 370$ нм, интенсивность которой увеличивается с повышением дозы γ -облучения, не выходя на насыщение (рис. 2, кривые 2, 3).

На рис. 3 приведена дозовая зависимость интенсивности полосы полглощения при λ ~ 365 нм. Видно, что интенсивность полосы поглощения увеличивается начиная с дозы облучения 10⁸ P, что коррелирует с уменьшением интенсивности световыхода (рис. 1, кривые 2, 3). В таком случае можно предположить, что уменьшение световыхода связано с появлением центров окраски (ЦО), которые поглощают энергию электронных возбуждений (ЭЭВ) в области возбуждения ионов Ві³⁺ [7]. Примесные или структурные дефекты, усиливающие наведенное поглощение (т.е. ЦО), проявляются и в усилении ТЛ. Это подтверждает природу ЦО, образованных радиационно-индуцированными дефектами. присоединившими электрон; при повышении температуры электрон диссоциирует и возбуждает люминесценцию. Для установления корреляции между проявлением структурных дефектов в усилении наведенного поглощения и в спектрах ТЛ было исследовано влияние высоких доз у-облучения на ТЛ кристаллов BGO (рис. 4). На кривых ТЛ в температурном



Рис. 2. Спектры ОП кристаллов ВGO: *1* – исходный; *2* – *γ*-облученный дозой 9 × 10⁸ P; *3* – *γ*-облученный дозой 5 × 10⁹ P.

интервале 30-400°С (300-700 К), исследованных кристаллов обнаружен пик с максимумом при 55-60°С (328-333 К). Дозовая зависимость интенсивности пика ТЛ показала, что до дозы ~10⁶ Р наблюдается рост интенсивности со смещением максимума пика в высокотемпературную область с последующим насыщением. С повышением дозы γ -облучения ($\geq 10^8$ P) пик с максимумом, как отмечалось выше, смещается в высокотемпературную область 110°С (383 К) и появляется более интенсивный пик с максимумом при 180°С (453 К). Интенсивности пиков ТЛ растут с повышением дозы у-облучения, не выходя на насыщение. Следует отметить, что в некоторых образцах были обнаружены дополнительные пики ТЛ в области 325°С (598 К). Это, вероятно, связано с дефектами биографического характера в монокристаллах или условиями их выращивания. В большинстве исследованных нами образцов обнаружены пики ТЛ с максимумами при 383 и 453 К. Таким образом, увеличение интенсивности полос поглощения с максимумом при $\lambda = 365$ нм, пика ТЛ с максимумом при 180°С (453 К) и уменьшение световыхода при высоких дозах у-облучения, вероятно, связано с образованием структурных дефектов в монокристалле BGO. Известно, что в некоторых оксидах было обнаружено подпороговое дефектообразование с участием безызлучательного распада электронных возбуждений, если $E_e > E_d (E_e - E_d)$ энергия электронных возбуждений, *E_d* – энергия образования дефекта). Приведенные экспериментальные результаты также указывают на дефектообразование в монокристалле BGO.

Процесс дефектообразования может происходить либо по ударному, либо по неударному механизму. По первому механизму ү-кванты выбива-



Рис. 3. Дозовая зависимость изменения (интенсивности) оптической плотности в максимуме полосы поглощения при $\lambda = 365$ нм.



Рис. 4. Кривые ТЛ γ -облученных кристаллов BGO: $1 - 10^8$ P; $2 - 3 \times 10^9$ P; $3 - 5 \times 10^9$ P.

ют из материала электроны с достаточно высокими энергиями, которые способны смещать атомы из узлов решетки при упругом взаимодействии. Основными результатами взаимодействия у-квантов сравнительно малых энергий (*E*_γ ≤ 10 МэВ) с веществом являются фотоэффект, комптон-эффект и образование электронно-позитронных пар. В случае γ-излучения радиоактивного ⁶⁰Со преобладающую роль играет комптоновское рассеяние [7]. Другие эффекты составляют лишь несколько процентов. При комптоновском рассеянии энергии выбитых электронов сравнимы с энергиями у-квантов. Эти электроны теряют основную часть своей энергии за счет неударных взаимодействий с атомами тормозящей среды. Комптоновские электроны при упругом рассеянии могут передавать энергию, превосходящую пороговую энергию смещения E_d , вследствие чего наблюдается удаление атома из узла кристаллической решетки. В литературе имеются работы, которые указывают, что при высоких дозах γ -облучения в оксидах, образуются радиационные дефекты или центры захвата. Высокая температура отжига (термическая стабильность) этих дефектов указывала на природу их структурного происхождения [8–10].

Тогда можно предположить, что уменьшение световыхода или изменение (деградация) спектрометрических свойств кристаллов BGO при высоких дозах γ -облучения ($\geq 10^8$ P) связаны с двумя причинами: 1) образованием ЦО в области $\lambda =$ = 365–370 нм, что близко к области возбуждения ионов Bi (300 нм) [11], т.е. снижением передачи ЭЭВ иону-активатору Bi; 2) образованием центров захвата. Обнаруженное нами подпороговое дефектообразование в этих кристаллах с образованием дефектов структуры [12–14] может приводить к локальному изменению окружения иона-активатора Bi (т.е. образованию кластеров (BiO₆)^{9–},

 $(\text{GeO}_4)^{4-}, \text{Bi}(\text{GeO}_4)_6^{21-}).$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно предположить, что изменение спектрометрических свойств кристаллов ортогерманата висмута Bi₄Ge₃O₁₂ при высоких дозах γ-облучения (≥10⁸ P) обусловлено образованием структурных дефектов, т.е. возникновением ЦО в области возбуждения иона-активатора Bi и появлением центров захвата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шульгин Б.В., Полупанова Т.И., Кружалов А.В., Скориков В.М. Ортогерманат висмута. Екатеринбург: Внешторгиздат, 1992. 170 с.
- Kobayashi M., Kondo K., Hirobayashi H., Kurokawa S., Taino M., Yamamoto A., Sh.Sugimoto., Yoshida H., Wada T., Nakagava Y., Ogawa M., Ishii M, Akiyama S., Ishibashi H. Radiation damage of BGO Crystals Due to Low Energy γ-Rays, High Energy Protons and Fast Neutrons // Nucl. Instrum. Methods. 1983. V. 206. № 1–2. P. 107–117. https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)91247-4
- 3. Пустоваров В.А., Кружалов А.В., Крымов А.Л., Шульгин Б.В. Оптическое поглощение и люминесценция радиационных дефектов в кристаллах Bi₄Ge₃O₁₂ // ЖПС. 1990. Т. 3. № 52. С. 400-404.
- 4. *Zhu R.Y., Stone H., Newman H., Zhou T.Q., Tan H.R., He C.F.* A study on Radiation Damage in Doped BGO Crystals // Nucl. Instrum. Methods. 1991. V. 302. № 1. P. 69–75.

https://doi.org/10.1016/0168-9002(91)90493-A

 Vasiliev Ya.V., Akhmetshin R.R., BorovlievYu.A. BGO Crystals Grown by a Low Thermal Gradient Czochralski Technique // Nucl. Instrum. Methods. 1996. V. 379. 1106

№ 3. P. 533–535.

https://doi.org/10.1016/0168-9002(96)00613-4

- Глобус М.Е., Гринев Б.В., Любинский В.Р., Ратнер М.А., Гринева Т.Б. Пути повышения радиационной стойкости неорганических сцинтилляционных кристаллов для физики высоких энергий // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 6. С. 89–97.
- 7. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. М.: ИЛ, 1960. 320 с.
- Убизский С.Б., Матковский А.О., Сучак Д.Ю., Холявка Р.М., Улманис У.А., Витрук Л.Е., Литвиненко В.И., Копко Б.Н. Радиационные дефекты в оксидах А₃B₅O₁₂ и АВО₃ // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1989. № 6. С. 12–18.
- Гасанов Э.М., Ким Ген Чан, Саидахмедов К.Х. Воздействие большой дозы γ-облучения на стеатитовую керамику СК-1 // Атомная энергия. 1996. Т. 80. Вып. 2.С. 123–125.
- Саидахмедов К.Х. Радиационное дефектообразование в стеатитовой керамике СК-1: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент. 2011. С. 15.

- Петров С.А., Четвергов Н.А., Нуриев Э.И. Некоторые особенности фотолюминесценции ортогерманата висмута // ФТТ. 1986. Т. 28. Вып. 11. С. 3540– 3541.
- Nuritdinov I., Saidakhmedov K.Kh. Influence of High Dose γ-Irradiation on Thermoluminescence Properties of Bismuth Orthogermanate Bi₄Ge₃O₁₂ // Book of Abstracts International Conference "Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies" (September 24–27). Tashkent. 2019. P. 265–266. web-caйт: http://conference.inp.uz/en/node/37
- Саидахмедов К.Х., Нуритдинов И. Подпороговое дефектообразование в кристаллах ортогерманата висмута Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) // VIII Int. Conf. Semipalatinsk (September 11–13). 2018. Р. 156–157.web-сайт: www.nnc.kz > conferences> viii-mejdunarodnaya-konf
- Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Исмоилов Ш.Х. Воздействие γ-облучения на оптические и спектрометрические свойства кристаллов Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) // Тр. ХХХ Междунар. конф. "Радиационная физика твердого тела". Севастополь, (24–29 августа) 2020. С. 352–353. web-сайт: www.niipmt.ru.

УДК 539.2:(535.34+535.37)

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ЦЕРИЕВЫХ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ Gd₂SiO₅:Се

© 2021 г. И. Нуритдинов^{1,} *, З. У. Эсанов¹, К. Х. Саидахмедов¹

¹Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, ул. Хуросон, 1, Мирзо-Улугбекский район, п. Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан *e-mail: izzatilloh@yahoo.com

Поступила в редакцию 14.12.2020 г. После доработки 25.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы спектры поглощения и люминесценции облученных гамма-лучами и нейтронами кристаллов оксиортосиликатов гадолиния, легированных ионами церия Gd₂SiO₅:Се. Показано, что при облучении кристаллов происходит удаление ионов кислорода из кислородных девятикоординированных структур, окружающих ионы церия, что приводит к увеличению количества семикоординированных структур и преобразованию центров Ce1 в Ce2.

Ключевые слова: кристаллы Gd₂SiO₅:Се, облучение, гамма-лучи, нейтроны, поглощение, люминесценция, вакансия кислорода, девятикоординированная и семикоординированная структуры DOI: 10.31857/S0002337X21100092

ВВЕДЕНИЕ

В ядерной физике в качестве детекторов для регистрации высокоэнергетических частиц широко применяются кристаллы силикатов редкоземельных элементов (P3Э) R_2O_3 -SiO₂ (R - Y, Lu, Gd), активированные церием. Одним из достоинств этих материалов является их конверсионная способность. Кристаллы с РЗЭ, максимально поглощая энергию ионизирующих излучений или энергию электронных возбуждений, эффективно преобразовывают ее в оптическое излучение. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов этого семейства наиболее подробно исследованы для оксиортосиликата иттрия (Y_2SiO_5) [1, 2]. В последнее время в этом семействе наиболее перспективными являются кристаллы оксиортосиликата гадолиния с примесью церия Gd₂SiO₅:Ce (GSO:Ce), которые также широко применяются в качестве сцинтиллирующего элемента в детекторах в физике высоких энергий [3, 4].

Основные исследования, касающиеся этого материала, велись с целью улучшения сцинтилляционных характеристик, таких как световыход (S), энергетическое разрешение (R) и спектры пропускания (T), зависящих от концентрации церия [5, 6]. Показано, что при концентрациях це-

рия 0.5—1.5 мол. % кристаллы обладают лучшими характеристиками в различных аспектах. В большинстве случаев основное внимание исследователей направлено на изучение энергетической эффективности и спектральной области люминесценции сцинтилляторов.

Вышеперечисленные параметры во многом зависят от внешних факторов, таких как вид и доза ионизирующего излучения (ИИ), рабочий температурный интервал и способность противостоять деструктивному действию ИИ.

Люминесценция непосредственно связана со сцинтилляционными свойствами материалов, поэтому актуально изучение люминесцентных свойств сцинтилляционных материалов под воздействием ИИ.

Целью настоящего исследования является изучение спектрально-люминесцентными методами локального изменения центров люминесценции в кристаллах силиката гадолиния Gd₂SiO₅:Се под воздействием ИИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы Gd₂SiO₅:Ce³⁺ были выращены методом Чохральского в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков). Исходными материа-



Рис. 1. Спектры поглощения нелегированного (а) и легированного ионами церия кристаллов Gd_2SiO_5 (б): *1* – исходного, *2* – гамма-облученного дозой 10⁸ рад, *3* – нейтронно-облученного флюенсом 10¹⁷ н/см²; на вставках – разность спектров *2* и *1* (а) и спекры поглощения в видимой области (б).

лами для роста кристаллов служили оксиды Gd_2O_3 и SiO₂ чистотой не хуже 99.99%. Концентрация церия в кристаллах составляла примерно 0.5 мол. %. Для исследования были использованы полированные до оптического качества образцы размерами $10 \times 10 \times 0.5$ мм.

Образцы облучались гамма-лучами источника 60 Со в гамма-установке бассейнового типа в пределах дозы 10^5-10^9 рад и нейтронами в реакторе ВВР–СМ ИЯФ АН РУз с интегральными потоками в пределах $10^{15}-10^{18}$ н/см².

Люминесценцию образцов исследовали в диапазоне длин волн 200—800 нм, в температурном интервале от 77 до 300 К. Для регистрации свечения использовалась ФЭУ-100. Фотолюминесценция (ФЛ) в кристаллах возбуждалась ксеноновой лампой в области длин волн 200—400 нм. Спектры возбуждения записывались с помощью монохроматора СДЛ-12, а спектры люминесценции измерялись монохроматором SPM-2. Гамма-люминесценция (ГЛ) возбуждалась у-квантами источника ⁶⁰Со и регистрировалась монохроматором МДР-12.

Спектры оптического поглощения образцов измерялись на спектрофотометре "Лямбда 35" фирмы Перкин–Элмер. Все измерения проводились при температуре 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В УФ-области спектра нелегированного кристалла Gd₂SiO₅ (GSO) имеются линии поглощения с максимумами 302, 308 и 313 нм (рис. 1а, кривая *I*), которые приписывают переходам из основного состояния ${}^{8}S_{7/2}$ в три возбужденных состояния ${}^{6}P_{7/2}$, ${}^{6}P_{5/2}$ и ${}^{6}P_{3/2}$ трехвалентных ионов гадолиния. Группа линий поглощения при $\lambda = 275$ нм обусловлена переходами из основного состояния ${}^{8}S_{7/2}$ в возбужденное состояние ${}^{6}I_{J}$ с компонентами мультиплета J = 7/2, 9/2, 17/2, 11/2, 15/2 и 13/2. Полоса поглощения при 254 нм обусловлена переходом из основного состояния ${}^{8}S_{7/2}$ в возбужденное состояние ${}^{6}D_{J}$ с J = 9/2, пик при 247 нм переходом из основного состояния ${}^{8}S_{7/2}$ в возбужденное состояние ${}^{6}D_{J}$ с J = 1/2, 7/2, 3/2 и 5/2. Небольшой пик при 203 нм обусловлен переходом из основного состояния ${}^{8}S_{7/2}$ в возбужденное состояние ${}^{6}G_{J}$ с J = 7/2, 9/2, 11/2 и 5/2 [7]. Исходные нелегированные кристаллы GSO прозрачны в видимой области спектра при $\lambda > 330$ нм (рис. 1а).

При облучении γ-лучами дозой больше 10⁶ рад и нейтронным потоком больше 10¹⁴ н/см² наблюдаются перераспределение интенсивности отдельных линий поглощения ионов Gd³⁺, особенно в области 275 нм, и некоторый подъем спектра в УФ-области (рис. 1а). В разностных спектрах поглощения облученных и исходных образцов явно видно увеличение интенсивности одних линий и уменьшение интенсивности других линий поглощения ионов Gd³⁺, а также появление полос дополнительного поглощения с максимумами при 360, 400, 450, 550 и 750 нм (см. рис. 1а, кривая 4 на вставке). Интенсивности этих полос увеличиваются с увеличением дозы у-облучения, при этом не наблюдается их насыщения, что свидетельствует о создании структурных дефектов в кристаллах Gd₂SiO₅ не только при облучении нейтронами, но также под действием ү-лучей. Этот факт показывает, что в кристаллах Gd_2SiO_5

1109

происходит радиационное дефектообразование. То, что под действием ионизирующего излучения в кристаллах Gd₂SiO₅ возбуждается люминесценция автолокализованных экситонов (АЛЭ) [8, 9], означает, что радиационные дефекты при облучении у-лучами создаются при безызлучательном распаде АЛЭ. Учитывая наличие изолированных кремний-кислородных ортотетраэдров в структуре всех кристаллов R_2SiO_5 [10], а также аналогию полученных для Gd₂SiO₅ экспериментальных данных с результатами исследования поглощении облученных кристаллов Y₂SiO₅ и Lu₂SiO₅ [11-13], полосы с максимумами 240 и 270 нм в облученных кристаллах Gd₂SiO₅ идентифицированы как поглощение *F*⁺- и *F*-центров соответственно. Полосы поглошения, наблюдаемые в видимой области спектра с максимумами при 400, 450, 550 и 750 нм, обусловлены поглощением дырочных И-подобных центров.

Все вышеприведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в нелегированных кристаллах Gd_2SiO_5 в процессе облучения γ -лучами или нейтронами образуются кислородные вакансии в кремний-кислородных тетраэдрах. Следует отметить, что в структуре кристаллов Gd_2SiO_5 атомы гадолиния занимают две кристаллографические позиции относительно атомов кислорода – девятикоординированные и семикоординированные [14–16]. Поскольку ионы Се в кристалле GSO занимают положение атомов Gd, они также будут иметь семи- и девятикоординированны относительно атомов кислорода.

В спектрах исходных кристаллов Gd₂SiO₅:Ce, кроме линий поглощения ионов Gd³⁺, обнаружены полосы поглощения с максимумами при 220, 255, 275 и 340 нм (рис. 1б), обусловленные *f*-*d*-переходами ионов Ce³⁺. После гамма- или нейтронного облучения происходит увеличение поглощения в УФ-области спектра (рис. 16, кривые 2, 3). На фоне изменения спектров ионов Gd³⁺ и Ce³⁺ нам не удалось обнаружить полосы поглощения, связанные со структурными дефектами в УФ-области после нейтронного и гамма-облучения, хотя образование структурных дефектов в кремнекислородном тетраэдре SiO₄ не исключено. В области 400-1000 нм, как и в нелегированных кристаллах, обнаружена широкая неэлементарная полоса поглощения (рис. 16, кривая 2), обусловленная, по-видимому, перекрыванием нескольких полос поглощения дырочных центров (скорее всего, И-подобных).

При возбуждении кристаллов GSO:Ce³⁺ на полосах поглощения ионов Ce³⁺ возбуждаются по-



Рис. 2. Спектры возбуждении Φ Л на длинах волн 425 (1), 500 нм (2) и спектры Φ Л, возбуждаемые на длинах волн 350 (3), 380 нм (4), исходного кристалла Gd₂SiO₅:Ce³⁺.

лосы ФЛ, спектры возбуждения которых соответствуют спектру поглощения ионов Ce³⁺. Наблюдается интенсивная полоса ФЛ с максимумом при 425 нм, которая возбуждается в полосе 350 нм, и полоса свечения с максимумом 460 нм, возбуждаемая в полосе 380 нм (рис. 2). В спектрах возбуждения обеих полос ФЛ наблюдаются полосы с максимумами в областях 220, 255, 275 и 340 нм. Кроме того, в спектре возбуждения люминесценции на хвосте полосы 425 нм (на длине волны 500 нм) наблюдается изгиб (структура) в области 380 нм (рис. 2, кривая 2).

При облучении кристаллов в реакторе происходит уменьшение интенсивности ФЛ, при этом на полосе возбуждения люминесценции (на длине волны 500 нм) вклад полосы в области 380 нм увеличивается (рис. 3). Исследуя спектральнолюминесцентные свойства оксиортосиликата гадолиния, авторы [15] также обнаружили полосу ФЛ с максимумом при 425 нм, которая возбуждается при 284 и 345 нм, а также полосу 480 нм, возбуждаемую на полосах 300 и 378 нм. Первая полоса ФЛ авторами приписывается Ce1-центрам, обусловленным девятикоординированными по кислороду ионами Ce³⁺, вторая – Ce2-центрам, связанным с семикоординированными по кислороду ионами Ce³⁺.

Аналогичные изменения после реакторного облучения наблюдаются и в спектрах ГЛ кристаллов. В спектре необлученных образцов при комнатной температуре обнаружена полоса люминесценции с максимумом при 440 нм (рис. 46,



Рис. 3. Спектры возбуждения ФЛ исходных (1) и n^0 -облученных флюенсами 10¹⁵ (2), 10¹⁶ (3) и 10¹⁷ н/см² (4) кристаллов GSO:Ce³⁺ на длине волны ФЛ при 500 нм.

кривая *1*). При понижении температуры интенсивность свечения уменьшается и в спектре явно выделяются максимумы при 440 и 465 нм (рис. 4a, кривая *1*), обусловленные Ce1- и Ce2-центрами соответственно. Некоторое смещение максимумов в спектрах ГЛ по сравнению с ФЛ обусловлено суперпозицией этих двух полос. Кроме вышеуказанных полос, обнаруживается еще одна малоинтенсивная полоса с максимумом при 350 нм (вставка на рис. 4a), приписываемая авторами [8, 9] свечению АЛЭ в Gd₂SiO₅.

При нагреве охлажденных до 77 К образцов, начиная с температуры ~100 К, интенсивность свечения Се1-центров в ГЛ увеличивается (рис. 5), а интенсивность свечения АЛЭ уменьшается, что можно объяснить подвижностью АЛЭ и связанным с ней увеличением вероятности передачи энергии АЛЭ для возбуждения люминесценции ионов Се³⁺ [8, 9]. При облучении кристаллов нейтронами происходит общее уменьшение интенсивности ГЛ ионов Ce³⁺. При этом происходит перераспределение интенсивностей Се1- и Се2центров: вклад свечения Се2-центров в спектрах облученных образцов, так же как в спектрах ФЛ, увеличивается (см. рис. 4а и 4б, кривые 2). С увеличением потока нейтронов интенсивности полос ГЛ уменьшаются, а при потоке 10¹⁸ н/см² образцы вовсе теряют сцинтилляционные свойства. Эти результаты показывают, что при нейтронном облучении кристаллов Се2-центры преобразуются в Се1-центры. Подобная картина наблюдалась при исследовании влияния окислительно-восстановительного отжига и у-облучения на спектры поглошения кристаллов оксиортосиликата гадолиния. Наблюдалось изменение соотношения интенсивностей полос возбуждения Се1- и Се2-центров [17], которое также косвенно указывало на уменьшение количества девятикоординированных и увеличение числа семикоординированных цериевых центров при восстановительной термообработке кристаллов. При этом в работе [17] механизм преобразования не был достаточно изучен.

Для объяснения обнаруженного эффекта предлагается следующий механизм. Как отмечалось вы-



Рис. 4. Спектры ГЛ исходного (*1*) и нейтронно-облученного флюенсом 10^{17} н/см² (*2*) кристалов Gd₂SiO₅:Ce³⁺ при температурах 77 (а) и 300 K (б); на вставке показана УФ-область спектра.



Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности ГЛ для кристаллов GSO:Ce³⁺ на максимумах полос свечения при 350 (*1*), 440 нм (*2*).

ше, в структуре кристаллов Gd₂SiO₅:Ce³⁺ трехвалентные ионы церия при изовалентном замешении атомов гадолиния занимают два типа центров: Ce1центры обусловлены девятикоординированными по кислороду ионами Се³⁺, а Се2-центры – семикоординированными [14–16]. Эти центры соединяются между собой через кремний-кислородные тетраэдры (рис. 6а). Семикоординированные ионы Се³⁺ соединяются с кремний-кислородными тетраэдрами только через общие вершины, тогда как девятикоординированные с тремя кремний-кислородными тетраэдрами соединяются через общие ребра (см. рис. 6а). Из-за близкого расположения катионов смежных полиэдров и усиления кулоновского отталкивания наличие общих ребер между координационными полиэдрами понижает устойчивость структуры кристаллов (третье правило Полинга), поэтому девятикоординированные ионы Се³⁺ относительно неустойчивы и при облучении их покидают слабосвязанные ионы кислорода. При этом девятикоординированные ионы превращаются в восьмикоординированные и в соседнем кремнекислородном тетраэдре создаются кислородные вакансии (см. рис. 6б). При повторном попадании нейтронов на этот полиэдр выбивается еще один слабосвязанный через общее ребро кислород и восьмикоординированные ионы превращаются в семикоординированные (см. рис. 6в). С увеличением дозы облучения все больше девятикоординированных ионов Ce³⁺ становится семикоординированными, что приводит к уменьшению поглощения и люминесценции Ce1-центров и увеличению поглощения и люминесценции Ce2- центров.

Аналогичная картина наблюдалась ранее при исследовании влияния ионизирующего излучения и восстановительного термического отжига на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов Lu_2SiO_5 :Се и Y_2SiO_5 :Се [12, 13, 18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении γ -лучами в нелегированных кристаллах Gd_2SiO_5 происходит дефектообразование, обусловленное безызлучательным распадом АЛЭ.

Показано, что полосы поглощения с максимумами 240 и 270 нм в облученных кристаллах Gd_2SiO_5 обусловлены F^+ - и F-центрами соответственно.

При облучении кристаллов большими дозами гамма-излучения и нейтронов происходит преобразование Ce2-центров в Ce1-центры.

Установлено, что преобразование Ce2-центров в Ce1-центры обусловлено превращением части девятикоординированных по кислороду ионов церия в семикоординированные при выбивании ионов кислорода, т.е. локальным изменением структуры кристалла GSO.



Рис. 6. Локальное изменение структуры монокристалла Gd₂SiO₅ при облучении.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х.* Структурные дефекты кристаллов Y₂SiO₅, наведенные нейтронным облучением // Узб. физ. журн. 2016. Т. 4. № 18. С. 264–268
- Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X., Hu J. Effect of Annealing and Gamma Irradiation on Undoped and Eu³⁺-doped Y₂SiO₅ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286. № 1. P. 126–130.
- 3. Valais I., Kandarakis I., Nikolopoulos D., Michail C., David S., Loudos G., Cavouras D., Panayiotakis G.S. Luminescence Properties of (L;Y)₂SiO₅:Ce and Gd₂₋SiO₅:Ce Single Crystal Scintillators under X-Ray Excitation, for Use in Medical Imaging Systems // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2007. V. 54. № 1. P. 11–18.
- Makino Y., Adriani O., Berti E., Bonechi L., Bongi M., Castellini G., D'Alessandro R., Haguenauer M., Itow Y., Iwata T., Kasahara K., Masuda K., Matsubayashi E., Menjo H., Muraki Y., Papini P., Ricciarini S., Sako T., Suzuki T., Tamura T., Tiberio A., Torii S., Tricomi A., Turner W.C., Ueno M., Zhou Q.D. The Performance for the TeV Photon Measurement of the LHCf Upgraded Detector Using Gd₂SiO₅ (GSO) Scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Seit. A. 2017. V. 845. P. 490–493.
- Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Исследование влияния восстановительной термообработки и облучения на световыход кристаллов YSO:Ce³⁺ и GSO:Ce³⁺ // Вестн. молодых ученых. 2019. Т. 1. № 3. С. 93–96.
- 6. Bondar V.G., Gavrilyuk V.P., Konevskii V.S., Krivonosov E.V., Martynov V.P., Savvin Yu.N. GSO:Ce³⁺ Scintillator with a High Energy Resolution // Optoelectronics. 2001. V. 4. № 2. P. 131–133.
- Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Peterson C.A., Schweitzer J.S. The Role of Gadolinium in the Scintillation Processes of Cerium-Doped Gadolinium Oxyorthosilicate // Nucl. Instrum. Methods. A. 1994. V. 346. № 3. P. 510–521. https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90586-X
- Таксенбаев Б.Ж., Васильченко Е.А., Жунусбеков А.М., Лущик А.Ч., Нагирный В.П., Нурахметов Т.Н., Савихин Ф.А. Люминесценция катионных экситонов в кристаллах Gd₂SiO₅// Вестн. Нац. академии наук Республики Казахстан. 2009. № 3. С. 10–13.
- 9. Иванов В.Ю., Шлыгин Е.С., Пустоваров В.А., Мазуренко В.В., Шульгин Б.В. Собственная люминесцен-

ция редкоземельных оксиортосиликатов // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1628–1634.

- Rey-García F, Ben Sedrine N., Soares M.R., Fernandes A.J.S., Lopes A.B., Ferreira N.M., Monteiro T., Costa F.M. Structural and Optical Characterization of Gd₂SiO₅ Crystalline Fibres Obtained by Laser Floating Zone // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. № 3. P. 868–879.
- Ашуров М.Х., Гасанов Э.М., Ким Ген Чан, Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х. Спектры оптического поглощения облученных кристаллов силиката гадолиния Gd₂SiO₅ // Proceedings of 12th Int. conf. on radiation physics and chemistry of inorganic materials (September 23–27, 2003). Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2003. P. 441–445.
- 12. Nuritdinov I., Esanov Z.U., Saidahmedov K.Kh. On the Structure of Luminescenting Centers in Lu₂SiO₅:Ce Crystals // Phys. At. Nucl. 2018. V. 81. № 10. P. 1426–1431.
- Ashurov M.Kh., Nuritdinov I., Esanov Z.U., Saidakhmedov K.Kh. Effect of Heat Treatment in a Reducing Atmosphere on Absorption and Luminescence Spectra of Y₂SiO₅:Ce Crystals // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 8. P. 815–819.
- Смолин Ю.И., Ткачев С.П. Определение структуры оксиортосиликата гадолиния Gd₂O₃-SiO₂ // Кристаллография. 1969. Т.14. Вып. 1. С. 22–25.
- 15. Kobayashi M., Ieiri M., Kondo K., Tsukuba M. et al. Radiation Hardness of Cerium-Doped Gadolinium Silicate Gd₂SiO₅:Ce Aganist High Energy Protons Fast and Thermal Neutrons // Nucl. Instrum. Methods Res. Sect. A. 1993. V. 330. № 1–2. P. 115–120.
- Shinde S., Ghosh M., Singh S.G., Sen Sh., Gadkari S.C., Gupta S.K. Structural and Optical Properties of Gd₂SiO₅ Prepared from Hydrothermally Synthesized Powder // J. Alloys Comp. 2014. V. 592. P. 12–18.
- Нуритдинов И., Сайдахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние термической обработки и облучения γ-лучами на оптические свойства кристаллов силиката гадолиния (GSO) // Узб. физ. журн. 2014. Т. 16. № 3. С. 225–230.
- Nuritdinov I., Islamov A.Kh., Esanov Z.U., Saidakhmedov Kh.H., Salikhbaev U.S., Melcher S.L. Spectroscopic Investigation of two types of Ce³⁺ Centers in Crystals Y₂SiO₅:Ce³⁺ and Gd₂SiO₅:Ce³⁺ // Book of abstracts international conference "Nuclear Science and Its Application (September 25-28 2012)." Samarkand. 2012. P. 233.

УДК 541.64:546.65:535.37

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРИРОВАННЫХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2021 г. В. П. Смагин^{1,} *, А. П. Худяков¹, А. А. Бирюков²

¹Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 Россия ²Томский государственный университет, пр. Ленина, 34, Томск, 634050 Россия

*e-mail: smaginV@yandex.ru Поступила в редакцию 12.04.2021 г. После доработки 01.06.2021 г. Принята к публикации 03.06.2021 г.

Композиты синтезированы термическим разрушением гелеобразных смесей, содержащих соли иттрия, алюминия и европия(III), а также этилацетат в качестве основы. Люминесценция композитов связана с ${}^{5}D_{0,1} \rightarrow {}^{7}F_{f}$ -электронными переходами в ионах Eu^{3+} . Возбуждение люминесценции происходит в полосы собственного поглощения ионов Eu^{3+} , а также в результате резонансного переноса колебательной энергии матрицы на их возбужденные уровни и перехода 2p-электронов ионов O^{2-} на 4f-орбиталь европия. В спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции зарегистрированы изменения положения максимумов отдельных компонент полос, перераспределяется их интенсивность, изменяется штарковская структура. Выявленные изменения связаны с различной долей атомов фтора в составе активаторных центров и их концентрацией, а также с соотношением Y^{3+} : Al^{3+} в продуктах различного фазового состава и структуры, образующихся при синтезе в течение времени от 4 до 12 ч при температуре 800°С.

Ключевые слова: фторированные иттрий-алюминиевые композиты, лантаноиды, европий, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X21100158

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды иттрия и алюминия многие годы применяются в оптическом приборостроении в качестве материалов, преобразующих электромагнитное излучение видимой и ИК-областей спектра. Несмотря на это, новые пути синтеза оптических материалов на их основе и свойства в настоящее время остаются предметом многочисленных исследований [1–9]. Проявляемый интерес связан с поиском новых технологий, улучшающих оптические характеристики, размерные и физические свойства предшественников и продуктов синтеза, снижающих энергозатраты и трудоемкость. Основное внимание сконцентрировано на индивидуальных структурах типа граната и перовскита [4, 6–9]. Наряду с индивидуальными фазами интересны многофазные композиты с сильно связанной структурой различных фаз при условии стабильности их оптических характеристик в условиях эксплуатации [1, 5, 10, 11]. Они могут быть применены для получения люминофоров, оптических сенсоров и керамики сложного фазового состава.

При фторировании, кроме индивидуальных оксидных или оксифторидных фаз вида МОF и $M_nO_{n-1}F_{n+2}$, получаются их смеси, а также структуры ядро/оболочка [3, 12–14]. При вхождении атомов фтора в активаторные центры изменяются их симметрия, энергия кристаллического поля, снимаются запреты на электронные переходы, увеличивается вероятность обменных процессов между активаторными центрами в соактивированных системах [12, 13, 15].

Для получения компактных композитов необходимы порошки заданного состава, формы и размера частиц [5, 11, 16]. При применении золь– гель-технологий порошки синтезируют преимущественно в водной среде с последующим отжигом при температурах выше 1000°С [2, 17–22]. В качестве исходных веществ для золь–гель-синтеза применяются нитраты, карбонаты, ацетаты, оксалаты металлов [14, 23, 24]. Фтор вводят в составе фторида аммония [25]. В процессе синтеза в водной среде и гидролиза продуктов образуются О–Н-группы, которые тушат люминесценцию лантаноидов. Высокая температура синтеза увеличивает кристалличность и размер частиц [24].

Для подготовки термически разлагаемых смесей на основе солей иттрия и смесей солей иттрия и алюминия (Y : Al = 1 : 1) ранее был использован



Рис. 1. Электронные фотографии поверхности порошка, синтезированного из смеси $Y(CF_3COO)_3 + Eu(CF_3COO)_3 + Al(NO_3)_3 + этилацетат, полученные в прямом (а) и отраженном (б) потоках электронов (<math>t = 800^{\circ}$ C, $\tau = 8$ ч).

несмешивающийся с водой этилацетат [26, 27]. Его применение минимизировало участие молекул воды в процессе синтеза порошков композитов. При использовании трифторацетатов металлов полготовлены высококонцентрированные гелеобразные составы координационно взаимодействующих веществ с минимальным содержанием органического растворителя. Присутствие в анионе атомов фтора исключало необходимость введения в исходные смеси фторсодержащих реагентов. В зависимости от условий синтеза получены интенсивно люминесцирующие композиты сложного состава в рядах $(Y_{1-x}Eu_x)F_3$ – $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ и $(Y_{1-x}Eu_x)F_3 - (Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ · Al₂O₃ [26, 27]. Компоненты композитов образовывали кристаллы размером 40-150 нм [28]. Вхождение атомов фтора в оксидные активаторные центры и введение алюминия отражалось на спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции.

Цель данной работы — исследование влияния времени синтеза на фазовый состав и люминесценцию композитов с соотношением в исходных реакционных смесях Y : Al = 3 : 5 при различном содержании ионов Eu^{3+} . Активирование ионами Eu^{3+} позволяет синтезировать порошки люминофоров красного свечения. Кроме того, ионы Eu^{3+} являются "удобными" моделями изучения люминесцирующих лантаноидсодержащих систем, так как их люминесценция легко сенсибилизируется и тушится, проста для регистрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композитов проведен по методике [27]. В качестве исходных веществ были использованы трифторацетаты иттрия и европия. Навеску трифторацетата европия рассчитывали исходя из содержания ионов Eu³⁺ в конечном продукте, равного 1.0, 3.0 и 5.0 ат. % от содержания ионов иттрия. После их растворения в раствор вносили нитрат алюминия "х. ч.". Навеску нитрата алюминия рассчитывали исходя из соотношения ионов иттрия и алюминия, равного 3 : 5. Раствор нагревали до кипения. При комнатной температуре испаряли растворитель до образования гелеобразной массы. Полученную смесь нагревали в муфельной печи на воздухе при температуре 800°С в течение 4, 8 и 12 ч. В результате получены белые кристаллические порошки.

Исследование проведено методами рентгенофазового анализа (**РФА**) на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4; электронной и колебательной спектроскопии на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC и ИК-Фурье-спектрометре InfralumFT 801 по методикам [26, 27]. Электронные фотографии поверхности порошков зарегистрированы на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) VEGA3 TESCAN.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры трифторацетатов иттрия и европия приведены в работе [29]. В спектрах присутствуют полосы валентных колебаний О-Н-групп молекул кристаллизационной воды ($>3000 \text{ см}^{-1}$), карбоксильных групп (1700-1600 см⁻¹), связей C-F (1200-1100 см⁻¹), а также полосы деформашионных колебаний трифторацетат-ионов. В ИК-спектрах продуктов синтеза, как и в [26, 27], зарегистрированы малоинтенсивные полосы в области 1600-1000 см⁻¹. Они обусловлены остаточными C=O, C-O и C-F-связями на поверхности частиц [23]. Интенсивность этих полос уменьшается при увеличении времени синтеза. Наличие в спектрах низкочастотных полос (<1000 см⁻¹) объясняется колебаниями связей Y-F, Al-O и Y-O во фторидах, оксифторидах и оксидах металлов. Структурирование полос при увеличении времени синтеза объясняется формированием более однородной структуры продуктов и увеличением их кристалличности [24].

На электронных фотографиях поверхности порошков, зарегистрированных в прямом (рис. la) и отраженном (рис. lб) потоках электронов, наблюдаются агломерированные структуры, образованные сферическими частицами диаметром несколько десятков нанометров. По виду изображение соответствует данным, приведенным в работе [27].

На рентгенограммах композитов (рис. 2–4) присутствуют рефлексы, указывающие на образование смесей продуктов, включающих в качестве основных фаз фторид иттрия, оксифториды иттрия YOF и $Y_7O_6F_9$, оксиды иттрия и алюминия. При увеличении времени синтеза на рентгенограммах продуктов наблюдается исчезновение


Рис. 2. Рентгенограмма порошка композита и штрихрентгенограммы компонентов: $C_{\text{Eu}} = 3.0$ ат. %, $t = 800^{\circ}$ С, $\tau = 4$ ч.

ряда рефлексов. По общему виду рентгенограмм можно сделать вывод об улучшении однородности структуры фаз. Зарегистрированные изменения связаны с изменением фазового состава композитов при увеличении времени синтеза. Отмечено уменьшение доли фазы Eu(OH)₃ в составе продуктов при синтезе в течение 8 ч и ее практически полное отсутствие после 12-часового синтеза.

Параметры кристаллических решеток продуктов синтеза значительно отличаются от параметров "чистых" фаз (табл. 1). Отмечено присутствие фазы оксида европия моноклинной модификации (пр. гр. C2/m) с сильно искаженными параметрами и плотностью фазы (табл. 1). С учетом малой концентрации ионов Eu^{3+} и значительного искажения параметров решеток образование европийсодержащих фаз (Eu_2O_3 , Eu_2OF_4 , $Eu(OH)_3$) можно связать с внедрением ионов Eu^{3+} в структуры фторидных, оксидных и оксифторидных фаз матрицы, например с образованием ($Y_{1-x}Eu_x$) F_3 , ($Y_{1-x}Eu_x$)OF, ($Y_{1-x}Eu_x$) $_7O_6F_9$, ($Y_{1-x}Eu_x$) $_2O_3$, ($Y_{1-x}Eu_x$) $_2O_3$.

В спектрах люминесценции композитов наблюдаются полосы ${}^{5}D_{0,1} \rightarrow {}^{7}F_{j}$ -электронных переходов в ионах Eu³⁺. Уширение полос связано с образованием близких по симметрии активаторных центров, образующихся в смеси сильно взаимодействующих фаз. Данное заключение подтверждается отсутствием структуры синглетной полосы электронного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$. Ее регистрация и интенсивность связаны с активаторными центрами низкой симметрии, а структура, в случае





Рис. 3. Рентгенограмма порошка композита и штрихрентгенограммы компонентов: $C_{\text{Eu}} = 3.0$ ат. %, $t = 800^{\circ}$ С, $\tau = 8$ ч.

ее возникновения, — с их неэквивалентностью. С увеличением времени синтеза более полно проявляется штарковская структура полос электронных переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1,2,4}$, приближаясь к максимальному значению в спектрах образцов, синтезированных в течение 12 ч (рис. 5, спектр *3*). Например, полоса электронного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ проявляется в максимальной мультиплетности в виде триплета с максимумами 588, 592 и 600 нм, а в полосе электронного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ из пяти про-



Рис. 4. Рентгенограмма порошка композита и штрихрентгенограммы компонентов: $C_{\rm Eu} = 3.0$ ат. %, $t = 800^{\circ}$ С, $\tau = 12$ ч.

Фаза (пр. гр.)	Время синтеза, ч	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	Углы α, β, γ, град	<i>V</i> , Å ³	Число формульных единиц Z	р, г/см ³
	4	10.71, 10.71, 10.71		1230		4.879
Y ₂ O ₃	8	10.65, 10.65, 10.65		1207	16	4.970
(Іа3, куб.)	12	10.64, 10.64, 10.64	90, 90, 90	1204	10	4.985
		10.61, 10.61, 10.61*		—		4.85*
	4	3.821, 3.821, 19.09		241.3		5.116
YOF	8	3.803, 3.803, 19.04	00 00 120	238.5	6	5.176
(<i>R</i> 3 <i>m</i> , гекс.)	12	3.799, 3.799, 18.86	90, 90, 120	235.7	0	5.238
		3.827, 3.827, 18.97*		—		5.18*
NOF	4	5.413, 38.73, 5.554		1164		5.073
$Y_7 O_6 F_9$	8	5.434, 38.56, 5.540	90, 90, 90	1161	Число формульных единиц Z 16 6 4 4 6 6 6 6	5.088
(Abm2)	12	5.393, 37.66, 5.485		1114		5.302
YF ₃ (Pnma)	4	6.376, 6.873, 4.405		193.0	4	5.020
	8	6.275, 6.814, 4.500	90, 90, 90	192.4		5.037
	12	6.341, 6.830, 4.429		191.8		5.052
		6.367, 6.859, 4.394*		_		5.06*
	4	14.16, 3.613, 8.836		445.0	6	7.879
Eu ₂ O ₃	8	14.07, 3.592, 8.783	00 100 00	437.1		8.022
(<i>C</i> 2/ <i>m</i> , монокл.)	12	14.14, 3.610, 8.826	90, 100, 90	443.6		7.905
		14.08, 3.604, 8.778*		рад V, А ³ формульных единиц Z р, г/с. 1230 4.87 1207 16 4.97 1204 4.87 - 4.85 20 238.5 6 235.7 5.170 20 235.7 5.170 20 235.7 6 - 5.180 - 5.180 1164 5.07 0 1164 5.07 0 1164 5.03 1114 5.30 1114 5.03 0 192.4 4 5.03 5.02 0 191.8 4 5.05 - 5.06 - 5.06 7.90 125.2 - - 125.2 - - 20 125.2 - 124.9 - - 20 255.4 6 3.97 3.97 <tr< td=""><td>7.96*</td></tr<>		7.96*
	4	6.361, 6.361, 3.573		125.2		_
Eu(OH) ₃	8	6.329, 6.329, 3.600	00 00 120	124.9		
(Р63/т, гекс.)	12	6.310, 6.310, 3.581	90, 90, 120	123.5		
		6.352, 6.352, 3.653*		_		
	4	4.766, 4.766, 13.01		255.9		3.970
Al_2O_3	8	4.765, 4.765, 12.99	00 00 120	255.4	6	3.978
(R3c, гекс.)	12	4.755, 4.755, 12.97	90, 90, 120	254.0	0	4.00
		-		_		3.99*
	4	4.995, 4.995, 13.639		294.6		3.448
Al ₂ O ₃ (корунд)	8	5.043, 5.043, 13.772	00 00 120	303.4		3.349
(<i>R</i> 3 <i>c</i> , гекс.)	12	5.033, 5.033, 13.745	90, 90, 120	301.6	o	3.369
		-	1	_		3.9-4.1*

Таблица 1. Результаты РФА продуктов, полученных термическим разложением смесей $Y(CF_3COO)_3 + Al(NO_3)_3 + Eu(CF_3COO)_3 + этилацетат, C_{Eu} = 3.0 at. %, t = 800°C$

* Параметры и плотность фаз.

являются четыре компоненты с максимумами 611, 615, 623 и 630 нм. Отмечено незначительное смещение максимумов относительно данных, приведенных в работах [26, 27]. Соотношение пиковых интенсивностей наиболее интенсивных компонент сверхчувствительного электро-дипольного электронного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и магнитно-дипольного электронного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, не чувствительного к симметрии окружения ионов



Рис. 5. Спектры люминесценции ($\lambda_{\rm B} = 394$ нм) порошков композитов, синтезированных в течение 4 (*1*), 8 (*2*) и 12 ч (*3*) ($C_{\rm Eu} = 5.0$ ат. %, Y^{3+} : $Al^{3+} = 3 : 5$, $t = 800^{\circ}$ С, ширина щелей монохроматора 3–1.5).

Еu³⁺, составляет 2.42, 2.45, 2.45 в спектрах *1, 2, 3* соответственно (рис. 5). Теоретическое значение соотношения интенсивностей данных полос, соответствующее нахождению ионов Eu³⁺ в центрах симметрии C_2 и C_{3i} в оксидных матрицах, равно 3 [30]. Нахождение ионов Eu³⁺ в центрах с меньшей симметрией соотносится с результатами РФА, показывающими сложный фазовый состав композитов с искаженными параметрами элементарных ячеек. При уменьшении температуры синтеза композитов отмечено выравнивание интенсивностей полос электронных переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ и далее обратное соотношение $I_{592} > I_{611}$ аналогично [27].

В спектрах возбуждения люминесценции композитов при длинах волн больше 300 нм наблюдаются полосы, совпадающие с полосами собственного поглощения ионов Eu³⁺ при переходе электронов из основного электронного состояния ${}^{7}F_{0}$ (рис. 6). В области длин волн меньше 320 нм зарегистрирована широкая полоса. Ее длинноволновые компоненты (>280 нм) связаны с переносом колебательной энергии оксоанионных групп кислородсодержащей матрицы на уровни ионов Eu³⁺ [12]. Изменение положения максимумов и перераспределение интенсивностей компонент в этой части спектра связаны с искажением кислородного окружения ионов Eu³⁺ при внедрении атомов фтора в состав активаторных центров. Коротковолновые компоненты полосы (<280 нм) связаны с переходом электронов с полностью заполненной 2*p*-орбитали ионов О²⁻ на частично заполненную 4*f*-орбиталь ионов Eu^{3+} ($Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}$ -переход) [31, 32]. Пиковые интенсивности в максимумах полос (I₂₅₈ и I₃₉₄) близки (рис. 6). Высокая

интенсивность полос электронных переходов ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2 \ (\lambda_{\rm max} = 466 \ {\rm HM}), {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1 \ {\rm u} \ {}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1 \ (>520 \ {\rm HM})$ соответствует нахождению ионов Eu³⁺ в составе оксифторидных активаторных центров [12, 30]. Уменьшение интенсивности полос в спектрах люминесценции (рис. 5) и возбуждения люминесценции (рис. 6) в ряду спектров 1-2-3 объясняется смещением соответствующих максимумов в спектрах в результате изменения состава и симметрии активаторных центров при изменении фазового состава продуктов с увеличением времени синтеза.

С увеличением в составе композитов концентрации ионов Eu³⁺ изменяется соотношение интенсивностей отдельных компонент в полосах электронных переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2, 4}$ (рис. 7). Изменения в спектрах связаны с увеличением в составе активаторных центров доли атомов фтора, соответствующем увеличению концентрации трифторацетат-ионов в исходных реакционных смесях.

Пиковая интенсивность в максимумах наиболее интенсивных компонент полос электронных переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1, 2, 4}$ при приведении к одинаковой ширине щелей монохроматора линейно увеличивается с увеличением концентрации ионов Eu³⁺. Это подтверждает достаточно равномерное распределение ионов Eu³⁺ в матрице. В соответствующих спектрах возбуждения ($\lambda_{\pi} = 615$ нм) зарегистрировано перераспределение интенсивности компонент сложной полосы в области <320 нм.

При сопоставлении спектров люминесценции композитов ($\lambda_{\rm B} = 394$ нм), содержащих ионы Y³⁺ и Al³⁺ в соотношениях 3 : 5 (рис. 8, спектры *1* и *2*)



Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\pi} = 615$ нм) порошков композитов, синтезированных в течение 4 (*1*), 8 (*2*) и 12 ч (*3*) ($C_{\text{Eu}} = 5.0$ ат. %, Y^{3+} : Al³⁺ = 3 : 5, $t = 800^{\circ}$ С, ширина щелей монохроматора 3–1.5).



Puc. 7. Спектры люминесценции ($\lambda_{\rm B}$ = 394 нм) порошков композитов, содержащих ионы Eu³⁺ в концентрации 1.0 (*1*), 3.0 (*2*) и 5.0 ат. % (*3*) (Y³⁺ : Al³⁺ = 3 : 5, τ = 12 ч, *t* = 800°C), ширина щелей монохроматора: 3–3 (*I*), 3–1.5 (*2* и *3*).

и 1 : 1 (рис. 8, спектры 3 и 4) [33], отмечено перераспределение интенсивности компонент электронных переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1,2}$ с увеличением соотношения Y : Al для образцов, синтезированных в течение 12 ч.

На рис. 9 приведены спектры люминесценции образца, зарегистрированные при возбуждении излучением с длинами волн 240 и 394 нм. Различия в спектрах объяснены исходя из данных РФА и природы процессов, приводящих к образованию возбужденных состояний ионов Eu³⁺. В области меньше 320 нм возбуждение связано с кислородом оксоанионных групп и их искажением под влиянием атомов фтора. Возбуждение излучением с длиной волны 394 нм происходит при непосредственном поглощении ионами Eu³⁺ энергии источника. При таком возбуждении проявляется штарковская структура полос люминесценции, близкая к максимальной.

В спектрах возбуждения люминесценции, соответствующих максимумам различных компонент электронного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (610 и 615 нм) зарегистрированы полосы с различным соотношением интенсивностей $I_{394}/I_{466,>520}$ (рис. 10). Из-



Puc. 8. Спектры люминесценции ($\lambda_{\rm B}$ = 394 нм) порошков композитов, содержащих ионы Y³⁺ и Al³⁺ в соотношении 3 : 5 (1, 2), 1 : 1 (3, 4), время синтеза 8 (1, 3), 12 ч (2, 4), ширина щелей монохроматора 3–1.5 (1, 3, 4), 3–3 (2) ($C_{\rm Eu}$ = 1.0 at. %, t = 800°C).



Рис. 9. Спектры люминесценции порошков композитов, зарегистрированные при возбуждении излучением с длиной волны 240 (*1*) и 394 нм (*2*) ($C_{Eu} = 1.0$ ат. %, Y^{3+} : $Al^{3+} = 3 : 5$, $\tau = 12$ ч, $t = 800^{\circ}$ С, ширина щелей монохроматора 3–3).



Рис. 10. Спектры возбуждения люминесценции порошков композитов, зарегистрированные для люминесценции 610 (*I*) и 615 нм (*2*) ($C_{Eu} = 1.0$ ат. %; Y³⁺ : Al³⁺ = 3 : 5, $\tau = 12$ ч, $t = 800^{\circ}$ C), ширина щелей монохроматора 3–1.5 (*I*), 3–3 (*2*).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

менение соотношения интенсивностей полос, связанных с оксидным и оксифторидным окружением ионов Eu^{3+} , объясняется участием активаторных центров оксидных и оксифторидных фаз различного O/F-состава в возбуждении отдельных компонент электронного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическим разрушением гелеобразных смесей, содержащих соли иттрия, алюминия и европия, синтезированы порошки сложного состава на основе фторированного оксида иттрия и оксида алюминия, содержащие 1, 3 и 5 ат. % ионов европия. Увеличение соотношения Y^{3+} : Al^{3+} до 3 : 5 и внедрение атомов фтора в состав оксоанионного окружения ионов Eu³⁺ приводят к изменению штарковской структуры и интенсивностей отдельных компонент полос сверхчувствительных электронных переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2,4}$, а также к изменению интенсивностей полос возбуждения. Выявленные изменения происходят прогнозируемо. Они связаны с изменением фазового состава продуктов при увеличении времени синтеза в ряду $(Y_{1-x}Eu_x)F_3 - (Y_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot Al_2O_3$, которое подтверждено данными РФА.

Полученные результаты дополняют опубликованные ранее данные, показывают возможность синтеза композитов сложного состава с прогнозируемыми спектральными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием научного оборудования межрегионального центра коллективного пользования НИ "Томский государственный университет".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Maciel Glauco S., Rakov N., Zanon R.A. de S. et al.* Red Photoluminescence in NdAlO₃ Crystalline Ceramic Powders Prepared by Combustion Synthesis // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 465. P. 258–260. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.062
- 2. Pavasaryte L., Katelnikovas A., Momot A. et al. Eu^{3+} -Doped Ln₃Al₅O₁₂ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu) Garnets: Synthesis, Characterization and Investigation of Structural and Luminescence Properties // J. Lumin. 2019. V. 212. P. 14–22.

https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.005

- Jiang N., Zhao Y., Ge L. et al. Fabrication and Kw-Level Mopa Laser Output of Planar Waveguide YAG/ Yb:YAG/YAG Ceramic Slab // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 4. P. 1758–1767. https://doi.org/10.1111/jace.16040
- Jusza A., Piramidowicz R., Lipińska L. et al. Short Wavelength Emission Properties of Tm³⁺ and Tm³⁺+Yb³⁺ Doped LaAlO₃ Nanocrystals and Polymer

Composites // Opt. Mater. 2019. V. 97. P. 109365 https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109365

- Yin D., Wang J., Tang D. et al. Fabrication and Microstructural Characterizations of Lasing Grade Nd:Y₂O₃ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 12. P. 7462–7468. https://doi.org/10.1111/jace.16671
- Boyarintseva Y., Neicheva S., Zhmurin P. et al. Optical Study of Y_{3-x}Gd_xAl₅O₁₂:Ce Crystals Grown From the Melt // Opt. Mater. 2019. V. 96. P. 109283 https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109283
- Panahibakhsh S., Bahramian R., Jaberi M., Jelvani S. Control of Defects and their Luminescence Properties in Nd:YAG Crystals by Laser Irradiation // J. Luminescence. 2020. V. 218. P. 116813. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116813
- Chaika M., Tomala R., Strek W. et al. Upconversion Luminescence in Cr³⁺:YAG single Crystal under inerared excitation // J. Luminescence. 2020. V. 226. P. 117467. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117467
- Zhang Z., Goldner P., Ferrier A. et al. Tailoring the ³F₄ Level Lifetime in Tm³⁺:Y₃Al₅O₁₂ by Eu³⁺ Co-Doping for Signal Processing Application // J. Lumin. 2020. V. 222. P. 117107. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117107
- 10. Иванов М.Г., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б. и др. Лазерная керамика ИАГ и Y₂O₃ из неагломерированных наноразмерных порошков // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 1028–1036. https://doi.org/10.7868/S0002337X14090048
- Feng Y., Toci G., Pirri A. et al. Fabrication, Microstructure, and Optical Properties of Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ Transparent Ceramics with Different Doping Levels // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 1. P. 224–234. https://doi.org/10.1111/jace.16691
- Уклеина И.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь: СтГУ, 2005. 158 с.
- Rakov N., Maciel G.S. Comparative Study of Er³⁺ and Tm³⁺ Co-Doped YOF and Y₂O₃ Powders as Red Spectrally Pure Up-Converters // Opt. Mater. 2013. № 35. P. 2372–2375. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.06.037
- Tian Y, Chen B., Hua R. et al. Fabrication and Luminescent Enhancement of Eu³⁺-Doped Y₂O₃@YOF Core–Shell Nanocrystals // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. № 11. P. 9631–9635. https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5312
- Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и композиты на их основе // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193– 1211.
- Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А. и др. Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ:Nd, полученных из карбонатных прекурсоров // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 890–899. https://doi.org/10.7868/S0002337X17080152
- Garskaite E., Lindgren M., Einarsrud M.-A., Grande T. Luminescent Properties of Rare Earth (Er, Yb) Doped Yttrium Aluminium Garnet thin Filmsand Bulk Samples Synthesized by an Aqueous Sol-Gel Technique // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 7. P. 1707–1715. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.001

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

- Mamonova D.V., Kolesnikov I.E., Manshina A.A. et al. Modified Pechini Method for the Synthesis of Weakly-Agglomerated Nanocrystalline Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 189. P. 245–251. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.025
- *Zhang J., Zhang Z., Tang Z. et al.* Luminescent Properties of Y₂O₃:Eu Synthesized by Sol-Gel Processing // J. Mater. Process. Technol 2002. V. 121. № 2–3. P. 265–268. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01263-8
- Chong M.K., Pita K., Kam C.H. Photoluminescence of Y₂O₃:Eu³⁺ thin Film Phosphors by Sol–Gel Deposition and Rapid Thermal Annealing // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. № 1. P. 213–217. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.09.016
- Cho J.Y., Ko K.Y., Do Y.R. Optical Properties of Sol– Gel Derived Y₂O₃:Eu³⁺ Thin-Film Phosphors for Display Applications // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 7–8. P. 3373–3379. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.029
- Back M., Massari A., Boffelli M. et al. Optical Investigation of Tb³⁺-Doped Y₂O₃ Nanocrystals Prepared by Pechini-Type Sol-Gel Process // J. Nanopart. Res. 2012. V. 14. P. 792. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0792-x
- 23. Wen T., Luo W., Wang Y. et al. Multicolour and Up-Conversion Fluorescence of Lanthanide Doped Vernier Phase Yttrium Oxyfluoride Nanocrystals // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. № 10. P. 1995–2001. https://doi.org/10.1039/c3tc00642e
- 24. Помелова Т.А., Баковец В.В., Корольков И.В. и др. Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора Y₂O₃:Eu³⁺ // ФТТ. 2014. Т. 56. № 12. С. 2410–2419.
- Rakov N., Guimarãaes R.B., Lozano W., Maciel G.S. Structural and Spectroscopic Analyses of Europium Doped Yttrium Oxyfluoride Powders Prepared by Combustion Synthesis // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 043517. https://doi.org/10.1063/1.4816623

- 26. *Смагин В.П., Худяков А.П.* Влияние условий синтеза на люминесценцию европийсодержащих композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 67–79. https://doi.org/10.1134/S0002337X19010147
- 27. Смагин В.П., Худяков А.П. Фотолюминесценция европийсодержащих композиций на основе фторированных оксидов иттрия и алюминия // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1095-1106. https://doi.org/10.31857/S0002337X20100140
- Худяков А.П., Смагин В.П., Стручева Н.Е., Затонская Л.В. Неводный синтез и люминесценция композиций (YF₃ - Y₂O₃):Eu³⁺ // Ползуновский вестн. 2019. № 2. С. 106-112. https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.021
- Смагин В.П., Мокроусов Г.М. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. 258 с. (http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/ read.7book?sequence=1)
- Манаширов О.Я., Зверева Е.М., Воробьев В.А. Сравнительное исследование различных классов люминофоров, активированных ионами Yb³⁺, при ИК возбуждении // Вестн. Южного науч. центра РАН. 2012. Т. 8. С. 38–49.
- 31. *Ćirć A., Stojadinović S.* Structural and Photoluminescence Properties of Y₂O₃ and Y₂O₃:Ln³⁺ (Ln = Eu, Er, Ho) Films Synthesized by Plasma Electrolytic Oxidation of Yttrium Substrate // J. Lumin. 2020. V. 217. P. 116762. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116762
- Alarćon-Flores G., García-Hipólito M., Aguilar-Frutis M. et al. Synthesis and Fabrication of Y₂O₃:Tb³⁺ and Y₂O₃:Eu³⁺ thin Films for Electroluminescent Applications: Optical and Structural Characteristics // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 149–150. P. 34–42. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.09.020
- Смагин В.П., Худяков А.П., Бирюков А.А. Люминесценция ионов Eu³⁺ в матрице фторированной алюмоиттриевой композиции // ФТТ. 2020. Т. 62. № 2. С. 274–280.

https://doi.org/10.21883/FTT.2020.02.48879.566

УДК 621.762:621.777+620.178.15+544.45

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОГО ТіВ₂ МЕТОДОМ СИЛОВОГО СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. Ю. В. Богатов¹, В. А. Щербаков^{1, *}, О. Д. Боярченко¹

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

> **e-mail: vladimir@ism.ac.ru* Поступила в редакцию 17.03.2021 г. После доработки 19.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследовано влияние механической активации в шаровой мельнице на свойства порошков титана и бора, параметры горения и характеристики консолидированной керамики из диборида титана TiB₂. Методом силового CBC-компактирования синтезирован керамический материал с относительной плотностью 95% и твердостью HV = 28.3 ГПа.

Ключевые слова: CBC-компактирование, механическая активация, скорость и температура горения, керамика из ${\rm TiB}_2$

DOI: 10.31857/S0002337X21100018

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из диборида титана ТіВ2 обладает уникальными свойствами: высокими температурой плавления, микротвердостью и электропроводностью, а также хорошей коррозионной стойкостью и стойкостью в расплавах цветных металлов. Эти свойства определяют достаточно широкий спектр областей применения материалов и композитов на основе TiB₂ [1-3]. Наличие сильной ковалентной связи предопределяет трудности получения высокоплотных материалов из диборида титана обычным спеканием, поэтому применяют методы горячего прессования [3, 4], спекания под высоким давлением (1-8 ГПа) [5, 6], искровогоплазменного спекания (Spark Plasma Sintering) [7] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [8]. Пока лучшие результаты по получению плотных образцов относятся к классическим методам горячего прессования и спекания под высоким давлением. Однако у метода спекания под высоким давлением существенным недостатком является ограничение по размерам образцов (10-12 мм [5]), а для горячего прессования – большие времена выдержки под давлением при высоких температурах (до 60 мин [4]), что приводит к росту зерен до 20 мкм.

Одним из перспективных методов для получения изделий из тугоплавких соединений является метод силового CBC-компактирования [9]. В работах [10, 11] рассмотрены вопросы получения компактных цилиндрических образцов из диборида титана методом СВС-компактирования. В работе [11] были получены образцы из диборида титана диаметром 48 и толщиной 7–10 мм с относительной плотностью 93%. Настоящая работа является продолжением исследований с целью получения изделий из керамических материалов на основе диборида титана методом СВС-компактирования при использовании механической активации (МА) реагентов на стадии подготовки порошковых смесей Ті + В [10-12]. МА реакционных порошковых смесей обеспечивает повышение скорости реакции, расширяет концентрационные пределы горения, понижает температуру воспламенения, изменяет дисперсность структуры и фазовый состав металлокерамических композитов [13, 14].

Цель настоящей работы — исследование влияния МА порошковых смесей Ti + 2B на характеристики горения, структуру и свойства компактных образцов, а также получение керамического материала из TiB_2 с минимальной пористостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционные смеси титана с бором состава 31 мас. % В + 69 мас. % Ті готовили с использованием порошков титана марки ПТМ и аморфного технического бора (ТУ 113-12-132-83) с содержанием бора не менее 93%.

Порошок (смесь)	Ti (ПТМ)	В	Смесь 1	Смесь 2
Содержание, мас. %	97.0	93	Ti + 2B	$Ti_{MA} + 2B_{MA}$
Насыпная плотность (θ_0)	0.33	0.16	0.30	0.35
Плотность утряски (θ _y)	0.36	0.21	0.44	0.46
Скорость горения U_{Γ} , см/с	_	_	22	50
Температура горения $t_{\rm r}$, °С	-	-	2350	2650

Таблица 1. Характеристики исходных порошков и смесей Ті + 2В

МА и смешивание исходных порошков проводили в шаровой мельнице объемом 2.5 л при скорости вращения барабана 60 об./мин. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр – 25 мм. Для приготовления смесей использовали как исходные, так и предварительно активированные порошки. Смесь 1 состоит из исходных порошков титана и бора (Ti + 2B), которые смешивали в шаровой мельнице при массовом соотношении шихты и шаров 1:4 в течение 20 ч. Для приготовления смеси 2 порошок титана предварительно подвергали МА в шаровой мельнице при массовом соотношении шихты и шаров 1:15 в течение 45 ч, затем смешивали с бором при соотношении шихты и шаров 1:10 в течение 20 ч. Смесь 1 состояла из порошков титана и бора Ті + 2В без МА компонентов. В смеси 2 оба реагента механически активированы Ti_{MA} + 2B_{MA}. Методика активации и изменение характеристик порошка титана в процессе МА подробно рассмотрены в работах [14, 15].

Насыпную плотность порошковых смесей (θ_o) определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94. Плотность утряски определяли в соответствие с ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3–5 проб. Относительную плотность рассчитывали, используя значения плотностей титана – 4.5 г/см³ и бора – 1.8 г/см³. Расчетная теоретическая плотность смеси Ti + 2B – 3.01 г/см³.

Исходные реакционные смеси массой 20 г предварительно прессовали в пресс-форме диаметром 30 мм под давлением 15-70 МПа до относительной плотности 0.60-0.75. Электросопротивление измеряли двухконтактным методом с помощью универсального цифрового вольтметра В7-40/4. Максимальную температуру и среднюю скорость горения измеряли с помощью вольфрамрениевых термопар диаметром 200 мкм внутри реакционной пресс-формы по методике [11]. Сигналы термопар регистрировались с помощью аналого-цифрового преобразователя и обрабатывались на компьютере. Частота регистрации – 1 кГц. Полученные значения скоростей (U_{r}) и температур (t_{r}) горения усреднялись по результатам трех экспериментальных измерений. Ошибка измерений не превышала 3%.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

Компактные образцы из TiB_2 синтезировали из предварительно спрессованных из смесей *1* и *2* образцов по технологии CBC-компактирования [9]. Плотность компактных образцов из диборида титана определяли методом гидростатического взвешивания.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием монохроматического Си K_{α} -излучения. Микроструктура образцов и элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT. Микроструктуру изломов компактных образцов из TiB₂ исследовали с помощью методик количественной металлографии [16] по выборке не менее 150 зерен. Измерения среднего размера зерен (R_{cp}) проводили методом хорд. Микротвердость синтезированного материала измеряли на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства реакционных смесей. Основными технологическими характеристиками порошков и реакционных смесей являются насыпная плотность (θ_0), плотность утряски (θ_y), уплотняемость и др., которые в основном зависят от размера, формы, состояния поверхности частиц, примесного состава [17]. Значения θ_0 и θ_y представлены в табл. 1. Для смеси 2 с более интенсивной обработкой размольными телами (массовое отношение шихта : шары 1 : 10) насыпная плотность и плотность утряски выше по сравнению со смесью *1*.

На рис. 1 представлены кривые уплотнения и зависимости удельного электросопротивления смесей *1* и *2* от относительной плотности. Видно, что при высоких давлениях (70 МПа) прессуемость смеси *1* лучше, чем смеси *2*, поскольку она уплотняется до более высоких значений (0.73 для смеси *1* и 0.71 для смеси *2*). Это может быть связано с образованием поверхностных дефектов на частицах титана после МА, повышением их твердости и прочности, вследствие чего повышается уровень внешнего давления, после которого на-



Рис. 1. Кривые уплотнения (сплошные линии) и зависимости удельного электросопротивления (пунктирные линии) смесей 1 и 2 от плотности.

чинается их пластическая деформация. При низких давлениях (15–25 МПа) плотность прессовок из смеси 2 выше, чем из смеси 1, что обусловлено более высоким значением насыпной плотности у смеси 2: 0.35 по сравнению с 0.30 у смеси 1.

Другим важным фактором является однородность реакционных смесей. Специфика метода СВС-компактирования не позволяет применить классический подход к оценке качества смешивания по распределению основного компонента [18]. Анализируемые по химическому составу смеси имеют объемы, на 1-2 порядка превосходящие элементарный реакционной объем, в котором протекает реакция СВС. При этом перемешивание как в ступке, так и в шаровой мельнице может создать условия, необходимые для взаимодействия компонентов смесей в режиме СВС. Условия приготовления смесей оказывают существенное влияние на параметры горения и структуру образцов [14]. В работе [12] было предложено использовать в качестве критерия однородности электропроводность прессовок из смесей Ті + В. Поскольку аморфный порошковый бор не проводит электрический ток в отличие от титанового порошка, то чем выше электросопротивление прессовок, тем больше контактная поверхность между частицами титана и бора и, следовательно, тем более однородной является смесь. Как видно из рис. 1, кривая электросопротивления для смеси 2 расположена выше кривой 1. В соответствии с предложенным критерием однородности смесь 2 является более однородной.

Исследование структуры реакционных смесей 1 и 2 с помощью электронной микроскопии показало, что в процессе активированного смешения на поверхности титановых частиц в порошковой смеси 2 образовался слой ("шуба") толщиной до 5 мкм из аморфных частиц бора (рис. 2в). Сформированная прослойка на основе бора, являющегося диэлектриком, увеличивает удельное электросопротивление при комнатной температуре во всем исследованном диапазоне плотности прессовок. На рис. 2а-2в показано изменение морфологии титановых частиц в процессе приготовления реакционной смеси 2. Видно, что изначально титановые частицы имеют разветвленную форму и гладкую поверхность (рис. 2а). После МА порошка титана частицы округляются, деформируются и приобретают множество поверхностных дефектов (рис. 2б).

В процессе активированного смешения титана с бором структура порошка бора также изменяется. Изначально порошок бора представляет из себя агломераты размером 1–2 мкм из частиц бора с размерами 0.1–0.3 мкм (рис. 3а). В процессе взаимодействия с размольными телами агломераты из частиц бора разрушаются (рис. 3б). В процессе смешивания измельченные агломераты бора сформировали оболочку ("шубу") на поверхности частиц титана (рис. 2в). Как показал микро-



Рис. 2. Микрофотографии порошка титана: а – исходного, б – после МА, в – после совместного активированного смешения с порошком бора (смеси 2).



Рис. 3. Микрофотографии порошка бора: а – исходного, б – после активированного смешения.

структурный анализ, размер титановых частиц после активированного смешивания с порошком бора не изменялся.

Горение реакционных смесей. Основными характеристиками процесса горения реакционных порошковых смесей являются скорость и максимальная температура горения. Именно эти параметры определяют основные технологические характеристики СВС-компактирования [9]. На рис. 4 представлены зависимости скорости и максимальной температуры горения образцов из смесей 1 и 2 в зависимости от их относительной плотности.

Видно, что температура и скорость горения достигают максимальных значений для смеси 1 при плотности прессовок 0.62, а для смеси 2 – при 0.67. Это обусловлено влиянием нескольких факторов: изменением реакционной поверхности между частицами титана и бора, ростом теплопроводности образца и изменением условий отвода примесных газов [11]. Скорость и температура горения прессовок из смеси 2 выше по сравнению со смесью 1 (рис. 4). Это однозначно указывает на то, что МА порошков титана и бора повышает реакционную способность смесей, увеличивает скорость и температуру горения. Основным фактором, повышающим параметры горения, является увеличение контактной поверхности между частицами титана и бора. Из рис. 1 следует, что при одинаковой плотности у прессовок из смеси 2 электросопротивление выше. Это указывает на бо́льшую величину контактной поверхности между частицами титана и бора, что и обеспечивает более высокую температуру горения прессовок из смеси 2.

Структура и свойства компактных образцов из TiB_2 . Полученные результаты позволили определить оптимальные параметры изготовления компактных образцов из диборида титана с минимальной пористостью. Синтез проводили для прессованных образцов из смесей 1 и 2, температуры горения которых соответствовали максимальным значениям (рис. 2).

Как видно из табл. 2, из смеси 2 получены компактные образцы диборида титана с относительной плотностью 95% и HV = 28.3 ГПа. Для образцов из смеси I из-за высокой пористости и малого размера зерен (по сравнению с размером индентора) измерения микротвердости не проводились. Основной причиной более высокой плотности образцов 2 является более высокая температура горения и, соответственно, горячего прессования, позволяющая обеспечить более высокие параметры горения были обеспечены за счет МА реагентов в смеси 2.



Рис. 4. Зависимости скорости (сплошные кривые) и температуры горения (пунктирные кривые) от плотности прессовок из смесей 1 и 2 (диаметр образцов 30 мм, масса 20 г).



Рис. 5. Микрофотографии изломов образцов TiB_2 , полученных из смесей 1 (a) и 2 (б).

РФА показал, что синтезированный материал состоит из однофазного TiB₂. Локальный рентгеноспектральный анализ подтвердил однородный химический состав зерен TiB₂. На рис. 5 представлены характерные микроструктуры поверхностей изломов синтезированных керамических образцов из TiB₂. Синтезированный из смеси *1* керами-

ческий образец состоит в основном из округлых зерен TiB_2 размером от 2 до 10 мкм (рис. 5а) и обладает пористостью до 15%. На изломе образца видны характерные поверхности хрупкого разрушения по границам зерен TiB_2 . Межзеренный характер разрушения образца *1* (рис. 5а) связан с тем, что разрушение проходило по контактам

Образец	θ_{np}	$U_{_{\Gamma}}$, см/с	$t_{\Gamma}, ^{\circ}\mathrm{C}$	θ_{κ}	<i>R</i> _{ср} , мкм	<i>HV</i> , ГПа
1	0.62	12	2650	0.85	3.0	—
2	0.67	40	3000	0.95	2.8	28.3

Таблица 2. Характеристики компактных образцов TiB₂

Примечание. θ_{np} и $\theta_{\kappa}-$ относительные плотности прессовок и компактных образцов.

спайности зерен TiB₂, низкая прочность которых объясняется высокой пористостью и широкой дисперсностью.

Микроструктура образца, синтезированного из смеси 2 ($Ti_{MA} + 2B_{MA}$), плотная с низкой остаточной пористостью и заметно отличается от образца, синтезированного из смеси *I*. Зерна TiB_2 на рис. 5б имеют ярко выраженную кристаллографическую огранку. Поверхность излома образца имеет четко выраженный характер внутризеренного хрупкого разрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние МА на свойства реакционных смесей Ti + 2B, параметры горения, структуру и микротвердость керамических образцов из диборида титана. Показано, что реакционные смеси, полученные в режиме активированного смешивания, являются более однородными и обладают более высокими значениями скорости и температуры горения. Получены керамические образцы TiB₂ с относительной плотностью 95% и микротвердостью HV = 28.3 ГПа. Показано, что условием получения более плотного диборида титана является MA реагентов порошковых смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 591 с.
- 2. *Киффер Р., Бенезовский Ф*. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968. 384 с.
- Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
- Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan. Influence of Hot-Pressing Sintering Temperature and Time on Microstructure and Mechanical Properties of TiB₂ Ceramics. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 1045–1049.
- Урбанович В.С., Копылов А.В., Кукареко В.А. Физико-механические свойства порошка диборида титана, спеченного под высоким давлением // Физика и техника высоких давлений. 2011. Т. 21. № 4. С. 77–85.

- 6. Bhaumik S.K., Divakar C., Singh A.K., G.S. Upadhyaya G.S. Synthesis and Sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC Composite under High Pressure // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 279. № 1-2. P. 275-281.
- 7. Schmidt J., Boehling M., Burkhardt U., Grin Y. Preparation of Titanium Diboride TiB₂ by Spark Plasma Sintering at Slow Heating Rate // Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. № 8. P. 376–382.
- 8. *Мержанов А.Г.* Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
- Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах // Сб. науч. статей. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.
- 10. Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Блинова Т.В., Питюлин А.Н. Технологические аспекты получения компактного диборида титана методом СВС // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 3. С. 51–55.
- 11. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана // Перспективные материалы. 2020. № 3. С. 50–60. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60
- 12. Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние режимов смешения порошков Ті и В на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композитов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. №. 4. С. 44–54. https://doi.org/10.17073/1997-308X2020-4-44-54
- 13. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.
- Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Effect of the Time of Mechanical Activation of a Ti + 2B Mixture on Combustion of Cylindrical Samples and Thin Foils // Combust. Explos. Shock Waves. 2015. V. 51. P. 467–471.
- 15. Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Forced SHS Compaction of Ti–B Blends: Influence of Mixing Conditions and Sample Mass // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. № 2. P. 100–103. https://doi.org/10.3103/S106138622002003X
- 16. *Чернявский К.С.* Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. 279 с.
- 17. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
- 18. *Макаров Ю.И*. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973. 216 с.

УДК 666.762.52

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

© 2021 г. К. Б. Подболотов^{1, 2, 3,} *, Н. А. Хорт¹, А. Ю. Изобелло¹

¹Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, ул. Купревича, 10, Минск, 220141 Беларусь ²НИТУ Московский институт стали и сплавов, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия ³Белорусская государственная академия авиации, ул. Уборевича, 77, Минск, 220096 Беларусь

*e-mail: k.podbolotov@yahoo.com Поступила в редакцию 28.03.2021 г. После доработки 21.05.2021 г. Принята к публикации 20.06.2021 г.

Диоксид циркония получен методом экзотермического синтеза из растворов с применением нитратов и глицин-карбамидного восстановителя. Установлены зависимости фазового состава и соотношения полиморфных модификаций диоксида циркония от количества и типа оксида-стабилизатора, а также температуры последующей термообработки. Показана возможность получения материала с частичной стабилизацией тетрагональной модификации (содержание 50–70%) при введении кальция и иттрия до 5%, а также полной стабилизации тетрагональной модификации. Синтезированный диоксид циркония представлен хлопьевидными макрочастицами различного размера, состоящими из нанокристаллических частиц округлой формы с размером до 100 нм, при этом размер кристаллитов составляет 10–20 нм.

Ключевые слова: диоксид циркония, экзотермический синтез, нанокристаллические материалы, полиморфные модификации, оксиды-стабилизаторы

DOI: 10.31857/S0002337X21100110

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе диоксида циркония нашли широкое применение в различных отраслях техники, медицины, энергетики и др. Из них изготавливаются огнеупоры [1–5], тигли для плавки металлов [6–8], режущий инструмент [9–11], твердотопливные элементы [12– 14], эндопротезы [15–17], катализаторы [18–20], люминофоры [21, 22] и др.

Известны три кристаллические модификации ZrO_2 : моноклинная (*M*), тетрагональная (*T*) и кубическая (*C*), фазовые переходы обратимы и при нагревании реализуются в последовательности: ($M^{1160^{\circ}C} T^{2370^{\circ}C}$ *C*) [1–6, 23–26]. С практической

точки зрения при создании высокопрочной керамики интерес представляет тетрагональная модификация ZrO_2 , однако она не стабильна и при нормальной температуре превращается в моноклинную, что сопровождается резким увеличением объема (около 4%) и приводит к разрушению изделий из ZrO_2 .

Стабилизация тетрагональной или кубической фазы ZrO₂ достигается путем допирования раз-

личными катионами (например, Y³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ce³⁺ и др.) [24–26], а также уменьшением размера частиц менее 30 нм [27]. Для внедрения стабилизирующих ионов в кристаллическую решетку диоксида циркония за счет диффузии требуются сравнительно высокие температуры (более 1300°С). На практике для получения технической керамики из стабилизированного диоксида циркония термодиффузионный метод стабилизации применяется редко ввиду высоких энергозатрат на гомогенизацию, термическую обработку и диспергирование.

В настоящее время для получения керамики на основе стабилизированного нанокристаллического диоксида циркония используются различные методы: осаждение, золь-гель, термическое разложение, гидротермальная обработка и др. [27–33]. Активно развивается перспективное направление получения диоксида циркония с применением метода горения растворов (Solution Combustion Synthesis) [34–38]. Длительность реакции при этом составляет порядка нескольких секунд с разогревом до температур 500–1500°С. Высокая температура способствует формированию кристаллических материалов без дополнительной термообработки. Наиболее важным яв-

Обозначение	Содержание, %*					
состава	ZrO ₂	CaO	MgO	Y_2O_3		
Z-0	100	_	_	_		
Z-C5	95	5	—	_		
Z-C10	90	10	—	_		
Z-C15	85	15	—	—		
Z-M15	85	_	15	—		
Z-Y5	95	_	—	5		

Таблица 1. Оксидный состав исходных смесей

* Здесь и далее по тексту мас. %.

ляется то, что при горении растворов выделяется большое количество газообразных соединений, что способствует формированию наноразмерных продуктов.

Целью настоящей работы является исследование экзотермического синтеза диоксида циркония, в том числе с добавками ионов-стабилизаторов высокотемпературных модификаций (Ca^{2+} , Mg^{2+} и Y^{3+}), и структурно-фазовых превращений в полученных материалах при их термообработке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов применялись: нитрат цирконила (CAS 13746-89-9), нитрат кальция (ГОСТ 4142), нитрат магния (ГОСТ 11088), нитрат иттрия (ТУ 6-09-4676-83), азотная кислота (ГОСТ 4461) и органические соединения – глицин (ГОСТ 5860), карбамид (ГОСТ 6691).

Процесс синтеза в общем случае можно описать следующими уравнениями реакций ($M - ZrO^{2+}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+}):

$$\begin{split} \mathbf{M}^{\vartheta}(\mathbf{NO}_{3})_{\vartheta} + & \left(\frac{5}{6}\vartheta\phi\right)\mathbf{CH}_{4}\mathbf{N}_{2}\mathbf{O} + \\ & + \vartheta\frac{5}{4}(\varphi-1)\mathbf{O}_{2} = \mathbf{M}^{\vartheta}\mathbf{O}_{\frac{\vartheta}{2}} + \left(\frac{5}{6}\vartheta\phi\right)\mathbf{CO}_{2} + \qquad (1) \\ & + \vartheta\left(\frac{5\varphi+3}{6}\right)\mathbf{N}_{2} + \left(\frac{10}{6}\vartheta\phi\right)\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}, \\ & \mathbf{M}^{\vartheta}(\mathbf{NO}_{3})_{\vartheta} + \left(\frac{5}{9}\vartheta\phi\right)\mathbf{C}_{2}\mathbf{H}_{5}\mathbf{NO}_{2} + \\ & + \vartheta\frac{5}{4}(\varphi-1)\mathbf{O}_{2} = \mathbf{M}^{\vartheta}\mathbf{O}_{\frac{\vartheta}{2}} + \left(\frac{10}{9}\vartheta\phi\right)\mathbf{CO}_{2} + \qquad (2) \\ & + \vartheta\left(\frac{5\varphi+9}{18}\right)\mathbf{N}_{2} + \left(\frac{25}{18}\vartheta\phi\right)\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}, \end{split}$$

где ф – отношение восстановителя к окислителю.

Для реализации процесса синтеза экзотермическим методом готовили раствор, включающий нитраты цирконила и металлов — окислители и органическую составляющую — глицин и карба-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

мид в качестве восстановителя. Для приготовления раствора компоненты взвешивали и переносили при одновременном перемешивании в термостойкий стакан с водой, которая подогревалась для улучшения растворения до температуры 50– 60°С. После этого осуществлялась гомогенизация раствора путем его перемешивания в течение 25– 30 мин.

Количественное содержание компонентов для приготовления раствора рассчитывали исходя из условия получения 30 г порошка заданного состава (табл. 1) с учетом использования смеси восстановителей глицин : карбамид и стехиометрии реакций (1) и (2) при $\phi = 1.25$.

Процесс горения инициировали, помещая раствор в термостойком стакане в нагретую до 600°С печь. После окончания синтеза полученную агломерированную массу измельчали в ступке и исследовали. Также проводили термическую обработку полученных порошков на воздухе при 800–1200°С с выдержкой 1 ч.

Порошки полученных образцов исследовали методами рентгенофазового и полнопрофильного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), сканирующей электронной микроскопии.

Запись профилей горения проводилась на самодельной установке, состояшей из вертикальной печи с микроконтроллерным управлением температурой; держателя, совмещенного с термопарами ХА; модуля аналогового ввода ОВЕН МВ110-224.8А, подключенного к компьютеру. Регистрация велась двумя термопарами: первая располагалась внутри раствора около дна, но не касалась его; вторая погружалась на 1 мм ниже уровня поверхности раствора. Объем раствора для исследования составлял 15 ± 1 мл. Регистрация сигнала в координатах температура-время начиналась после помещения раствора в тигле в нагретую до 600°С печь и завершалась после окончания процесса горения, общая выдержка составляла около 10 мин.

Дифференциальная сканирующая калориметрия образцов выполнялась на приборе DSC 404 F3 NETZSCH в диапазоне температур 20–1500°С. Были проведены два цикла нагрев–охлаждение образца в платиновом тигле с регистрацией ДСКсигнала: первый цикл – 20–1300–100°С, скорость изменения температуры 10°С/мин, продувка воздухом 50 мл/мин; второй цикл – 100–1500–200°С, скорость изменения температуры 10°С/мин, продувка аргоном 50 мл/мин.

Запись дифрактограмм проводилась на установке AL-27 mini при использовании Cu K_{α} -катода. Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека PDF-2004. Расчет размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния (**OKP**)), микронапряжений и обработ-



Рис. 1. Кривая нагревания при горении для образца без добавок нитратов ионов-стабилизаторов.

ка данных проводилась при помощи пакета программ HighScore Plus 3.0.

Микроструктуру изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max Oxford Ins.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В случае синтеза с использованием карбамида реакция горения протекает чрезвычайно активно с воспламенением и большим уносом получаемого материала с выделяющимися газами. Материал представлен достаточно прочными пористыми агрегатами неизометрической формы размерами до 2 мм, имеет белый цвет, что говорит об отсутствии углерода или невыгоревших органических включений.

При использовании глицина реакция горения проходит в спокойном режиме, пламени и уноса материала не наблюдается. Образуется высокопористый пеноподобный материал, имеющий цвет от темно-коричневого до черного, что связано с наличием углерода и невыгоревших органических включений.

Для снижения экзотермичности и активности процесса с использованием карбамида, который обуславливает не только высокий унос материала с выделяющимися газами, но и спекание образующихся кристаллитов в прочные агрегаты, в качестве восстановителя использовали смесь глицина и карбамида в мольном соотношении 1 : 1 при $\varphi = 1.25$. Это позволило получить пеноподоб-

ный высокопористый продукт с малой долей включений остаточного углерода и неразложившихся органических соединений.

Кривые нагревания при горении для составов без модификаторов (рис. 1) и с добавлением ионов-стабилизаторов Ca²⁺ и Y³⁺ в виде нитратов показали, что добавки не влияют на ход процесса. Максимальная температура горения для всех образцов 450-500°С. Из кривой нагревания следует, что после установки раствора в нагретую печь первоначально идут разогрев раствора (0-80 с), испарение воды (80-200 с). Далее (200-300 с) наблюдаются повышение температуры и, вследствие этого, разложение нитрата цирконила и органических восстановителей (карбамида и глицина) с образованием газообразных соединений (вода, аммиак, оксиды углерода и азота) и полимерных высокомолекулярных комплексов, которые вспучиваются выделяющимися газами. При лостижении температуры воспламенения (180°С) наблюдается резкий полъем температуры. связанный с инициированием процесса горения (сильноэкзотермический процесс). При этом визуально наблюдается пламенное горение, что говорит о взаимодействии преимущественно в газовой фазе выделяющихся при разложении органических веществ монооксида углерода, аммиака и низкомолекулярных соединений (углеводородов и т.п.) с оксидами азота, образующимися при термическом разложении нитратов. После окончания процесса горения идет дальнейший плавный тепловой разогрев твердых продуктов реакции.

По данным рентгенофазового анализа (РФА), полученные после процесса горения образцы



Рис. 2. Дифрактограммы диоксида циркония, полученного методом горения растворов при отсутствии добавок (а) и с 5% CaO (б) при различных температурах термообработки.



Рис. 3. Дифрактограммы диоксида циркония, полученного методом горения растворов при 10 (а) и 15% CaO (б) при различных температурах термообработки.

имеют кристаллическое строение. Данные РФА представлены на рис. 2–4.

При синтезе в смесях без введения ионов-стабилизаторов наблюдается формирование преимущественно моноклинной модификации диоксида циркония. Повышение температуры отжига полученного материала приводит к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов тетрагональной фазы, что говорит о ее переходе в моноклинную.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021



Рис. 4. Дифрактограммы диоксида циркония, полученного методом горения растворов при 5% Y₂O₃ (a) и 15% MgO (б) при различных температурах термообработки.

При добавлении оксида-стабилизатора CaO в количестве 5% происходит стабилизация тетрагонального диоксида циркония и его количество возрастает. При дальнейшем повышении содержания CaO до 10% наблюдается формирование тетрагональной модификации с небольшой примесью кубического цирконата кальция. Температура отжига практически не оказывает влияния на фазовый состав продуктов. При 15% CaO наблюдается формирование тетрагональной модификации диоксида циркония, а также кубической и орторомбической модификаций цирконата кальция.

При введении иона иттрия (Y^{3+}) образуются тетрагональная и моноклинная фазы, кроме того, наблюдается примесь оксида иттрия. При термообработке рефлексы оксида иттрия исчезают, что, вероятно, объясняется растворением его в диоксиде циркония.

Введение 15% MgO позволяет получить тетрагональную форму диоксида циркония, однако при повышении температуры отжига наблюдается переход в моноклинную модификацию.

Микроструктура полученных после горения образцов на основе диоксида циркония, стабилизированного различным количеством кальция, представлена на рис. 5, а после их термообработки при 1000°С – на рис. 6.

Видно, что структура образца, полученного после горения, представлена хлопьевидными макрочастицами различного размера, состоящими из нанокристаллических частиц округлой формы с размером до 100 нм. После обжига при 1000°С макроструктура практически не меняется, наблюдается рост частиц до \approx 200 нм.

Соотношения кристаллических фаз диоксида циркония, размеры кристаллитов и микронапряжения представлены в табл. 2. Из приведенных данных следует, что при отсутствии стабилизаторов наблюдается преимущественное формирование моноклинной модификации с небольшой (12-20%) долей тетрагональной. Стабилизация тетрагональной модификации диоксида циркония, получаемого при горении растворов, наблюдается при введении 5% СаО, после горения продукт содержит до 68% тетрагональной модификации, а при последующем обжиге материала ее доля плавно возрастает до 98% и более. При введении 10% СаО после горения наблюдается формирование продукта с долей тетрагональной фазы около 89%, при обжиге которого уже при 800°С моноклинная фаза полностью исчезает. При увеличении содержания оксида кальция до 15% формируется только тетрагональная модификация диоксида циркония, однако при этом наблюдается большое количество (до 36%) цирконата кальция.

При добавлении 5% Y_2O_3 происходит формирование частично стабилизированного диоксида циркония. Количество тетрагональной фазы составляет около 60—68%. В продукте после синтеза наблюдается до 1—2% примеси оксида иттрия, которая при термообработке исчезает, что связа-



Рис. 5. Электронные микрофотографии образцов на основе диоксида циркония, стабилизированного различным количеством кальция, полученных горением растворов: Z-0 (а, б), Z-C5 (в, г), Z-C10 (д, е).

но с формированием его твердого раствора в диоксиде циркония.

При введении 15% MgO наблюдается противоположная зависимость: после горения продукт состоит из тетрагональной модификации, а после нагревания наблюдается переход в моноклинную фазу, содержание которой увеличивается до 59%. Это связано с большим количеством оксида магния, который не растворяется в решетке диоксида циркония, при этом формируется цирконат магния, в результате чего при повышении темпе-

ратуры происходят обеднение твердого раствора диоксид циркония—оксид магния и дестабилизация тетрагональной модификации.

Размер кристаллитов образцов, рассчитанный на основе дифрактограмм, колеблется в пределах 15–30 нм. Микронапряжения в кристаллической решетке составляют от 2.5 до 0.6% (от модуля упругости материала) в синтезированном продукте и снижаются при темрообработке до 0.9–0.3%, что связано с релаксацией напряжений и уменьшением дефектности решетки.



Рис. 6. Электронные микрофотографии образцов на основе диоксида циркония, стабилизированного различным количеством кальция, полученных горением растворов, после обжига при 1000°С: а–е – см. подпись к рис. 5.

Результаты ДСК синтезированных образцов на основе диоксида циркония, без добавки и стабилизированного 10% CaO, приведены на рис. 7. При первичном нагреве образцов при температурах 900–1150°С на воздухе наблюдается эндоэффект, связанный, видимо, с завершением процесса фазообразования в материале. Формируется более совершенная кристаллическая структура, снижается уровень напряжений, укрупняются кристаллиты, что подтверждается данными РФА (дифракционные максимумы становятся более интенсивными и узкими). В диапазоне температур 1150–1180°С идет процесс перехода моноклинной модификации в тетрагональную, а также завершается формирование твердого раствора иона-стабилизатора в диоксиде циркония. При охлаждении в отсутствие стабилизирующей добавки наблюдается экзотермический эффект с началом при 1018°С, связанный с обратным переходом тетрагональной модификации в моноклинную, при этом при наличии стабилизатора на кривой ДСК эффекты отсутсвуют. Отмечено, что температуры прямого перехода моноклинной модификации в тетрагональную при нагреве и

Образец	Температура обжига, °С	Содержание, %	Размер кристал- литов, Å	Микронап- ряжения, %	Содержание, %	Размер кристал- литов, Å	Микронап- ряжения, %
			<i>M</i> -ZrO ₂			<i>T</i> -ZrO ₂	·
Z-0	_	87.5	420	0.35	12.5	156	0.95
2 0	800	81.0	470	0.33	19.0	155	0.96
	1000	85.2	500	0.30	14.8	150	0.95
	1200	82.0	320	0.45	18.0	152	0.9
7-05	_	43.2	158	0.95	56.8	172	0.85
2 05	800	31.5	140	1.10	68.5	255	0.5
	1000	9.6	200	0.7	90.4	180	0.8
	1200	_	—	_	98.7	350	0.35
Z-C10	_	11.0	165	0.85	89.0	100	2.5
	800	_	—	_	83.9	155	0.9
	1000	_	_	_	76.8	260	0.5
	1200	_	—	_	100.0	500	0.25
7 C15	_	_	—	_	64.6	285	0.5
LCIJ	800	_	_	_	62.3	300	0.45
	1000	_	_	_	63.6	340	0.4
	1200	_	_	_	58.3	280	0.46
Z-Y5	_	31.6	110	1.05	67.4	175	0.78
2 10	1000	41.1	380	0.55	58.9	240	0.32
	1200	34.6	250	0.55	65.4	300	0.34
Z-M15	_	_	_	_	80.1	305	0.64
L-1VI 1.J	800	20.4	250	0.55	55.3	250	0.6
	1000	28.9	290	0.5	40.6	300	0.5
	1200	59.4	217	0.6	13.0	210	0.46

Таблица 2. Содержание кристаллических фаз диоксида циркония и их параметры в зависимости от состава и режима получения



Рис. 7. ДСК-кривые образцов на основе диоксида циркония без введения добавки (а) и стабилизированного 10% СаО (б): *I* – цикл нагрев–охлаждение на воздухе, *2* – повторный цикл нагрев–охлаждение в атмосфере аргона.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

обратного при охлаждении не совпадают (разница составляет порядка 150°С). На кривых второго цикла нагрева—охлаждения тепловые эффекты, отвечающие полиморфным переходам, наблюдаются только при отсутствии добавки стабилизатора (CaO).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность экзотермического синтеза материалов на основе ZrO_2 с различным фазовым составом. В качестве восстановителя для синтеза использовалась смесь глицина и карбамида в мольном соотношении 1 : 1 при отношении восстановителя к окислителю 1.25. Это позволяет получить пеноподобный высокопористый продукт с малой долей включений остаточного углерода и неразложившихся органических соединений. Съемка кривых нагревания показала, что максимальная температура горения для всех составов 450—500°С.

Установлено, что при горении растворов в смесях без введения стабилизирующего оксида наблюдается формирование преимущественно моноклинной модификации диоксида циркония. При добавлении CaO, Y2O3, MgO происходит стабилизация тетрагональной фазы диоксида циркония. Для получения материала с частичной стабилизацией тетрагональной модификации (содержание 50-70%) наиболее эффективно введение кальция и иттрия с содержанием их в виде оксидов около 5%. Показано, что при увеличении содержания кальция происходит практически полная стабилизация тетрагональной модификации, однако также наблюдается повышенное образование цирконата кальция. Установлена зависимость фазового состава полученных материалов от температуры термообработки в диапазоне 800-1200°С.

Структура материала, полученного после горения, представлена хлопьевидными макрочастицами различного размера, состоящими из нанокристаллических частиц округлой формы с размером до 100 нм. После обжига при 1000°С макроструктура практически не меняется, наблюдается рост частиц до ≈200 нм.

Полученные нанокристаллические материалы на основе диоксида циркония могут быть использованы для высокопрочных керамических изделий и покрытий технического, медицинского и других функциональных назначений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Балкевич В.Л. Техническая керамика : уч. пособие для вузов. М.: Стройиздат, 1984. С. 256.
- Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л, Беляков А.В. и др. / Под общ. ред. Гузмана И.Я. Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов. М.: РИФ "Стройматериалы", 2003. С. 496.

- 3. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, 1978. С. 376.
- 4. *Boch P., Nièpce J.-C.* Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. N.Y.: Wiley-ISTE, 2007. P. 592.
- Barry C.C., Grant N.M. Ceramic Materials: Science and Engineering // Springer Ser. Chem. Phys. 2007. P. 716.
- 6. *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю.* Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. С. 136.
- 7. Примаченко В.В. и др. Высокоогнеупорные тигли из стабилизированного диоксида циркония для индукционной плавки металлов платиновой группы, изготовленные методом вибролитья // Литье и металлургия: научно-производственный журн. 2012. № 3(67). С. 166–168.
- Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под общ. ред. Головина Ю.И. М.: ТЕХНО-СФЕРА, 2018. С. 358.
- Sornakumar T. Advanced Ceramic Composite Tool Materials for Metal Cutting Applications // Key Eng. Mater. 1996. V. 114. P. 173–188.
- Dow Whitney E., Vaidyanathan N. Engineered Ceramics for High Speed Machining // ASM Int. Conf. Proc. 1987. P. 77–82.
- Charles W. Ceramic Cutting Tools Update // Manuf. Eng. 1988. V. 100. P. 81–86.
- Mahato N., Gupta A., Balani K. Doped Zirconia and Ceria-based Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells: a Review // Nanomater. Energy. 2012. V. 1. № 1. P. 27–45.
- Zhou X.-D., Singhal S.C. Fuel Cells. Solid Oxide Fuel Cells: Overview // Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. 2009. P. 1–16.
- Seongkook Oh, Junsuk Park, Jeong Woo Shin, Byung Chan Yang. High Performance Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Atomic Layer Deposited-Yttria Stabilized Zirconia Embedded Thin Film Electrolyte // J. Mater. Chem. A. 2018. P. 7401–7408.
- Ossama Saleh Abd El-Ghany, Ashraf Husein Sherief. Zirconia Based Ceramics, Some Clinical and Biological Aspects: Review // Future Dent. J. 2016. V. 2. P. 55–64.
- Chevalier J., Gremillard L. Ceramics for Medical Applications: A Picture for The Next 20 Years // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 7. P. 1245–1255.
- 17. *Dearnley P.A.* A Review of Metallic, Ceramic and Surface-Treated Metals Used for Bearing Surfaces in Human Joint Replacements // Proc. Inst. Mech. Eng. Part H-J Eng. Med. 1999. V. 213. № 2. P. 107–135.
- Kauppi E.I., Rönkkönen E.H., Airaksinen S.M.K. et al. Influence of H₂S on ZrO₂-Based Gasifcation Gas Clean-Up Catalysts: Meoh Temperature-Programmed Reaction Study // Appl. Catal. B: Environ. 2012. № 111–112. P. 605–613.
- Zhang X., Su H., Yang X., Zhang X. Catalytic Performance of a Threedimensionally Ordered Macroporous Co/ZrO₂ Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2012. № 360. P. 16–25.

- 20. Signoretto M., Menegazzo F., Contessotto L. et al. Au/ZrO₂: an Efficient and Reusable Catalyst for the Oxidative Esterifcation of Renewable Furfural // Appl. Catal. B: Environ. 2013. № 129. P. 287–293.
- Никифоров С.В., Кортов В.С., Киряков А.Н., Конев С.Ф., Меньшенина А.А. Повышение выхода люминесценции диоксида циркония // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 23. С. 55–61.
- Kiisk V., Puust L., Utt K., Maaroos A., Mandar H., Viviani E., Piccinelli F., Saar R., Joost U., Sildos I. Photo-, Thermo- and Optically Stimulated Luminescence of Monoclinic Zirconia // J. Lumin. 2016. V. 174. P. 49–55.
- Горелов В.П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO₂ // Физика твёрдого тела. 2019. Т. 61. Вып. 7. С. 1342–1346.
- Заводинский В.Г. Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 5–9.
- 25. Оковитый В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий // Наука и техника. 2015. № 5. С. 26–32.
- Fenech J., Viazzi C., Bonino J-P. et al. Morphology and Structure of YSZ Powders: Comparison between Xerogel and Aerogel // Ceram. Int. 2009. V. 35. P. 3427– 3433.
- 27. Кривцов И.В., Устименко А.В, Илькаева М.В., Авдин В.В. Синтез наночастиц диоксида циркония путем термического разложения комплекса циркония с лимонной кислотой // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2013. Т. 5. № 4. С. 38–41.
- Huang W., Yang J., Meng X., Cheng Y., Wang C., Zou B., Khan, Z., Zhen W., Cao X. Effect of the Organic Additions on Crystal Growth Behavior of ZrO₂ Nanocrystals Prepared Via Sol-Gel Process // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. P. 1360–1368.

- Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Du S.W., Wong B.K. Flame Spray Synthesis of ZrO₂ Nano-Particles Using Liquid Precursors // Mater. Sci. Eng., B-Adv. 2006. V. 130. P. 114–119.
- Duran C., Jia Y., Sato K., Hotta Y., Watari K. Hydrothermal Synthesis of Nano ZrO₂ Powders // Key Eng. Mater. 2006. V. 317–318. P. 195–198.
- Liao J., Zhou D., Yang B., Liu R., Zhang Q. Sol-Gel Preparation and Photoluminescence Properties of Tetragonal ZrO₂: Y³⁺, Eu³⁺ Nanophosphors // Opt. Mater. 2012. № 35. P. 274–279.
- Wang S., Zhai Y., Li X., Yang L., Wang K. Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped ZrO₂ Nano Powder // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. № 89. P. 3577–3581.
- Nogami M., Tomozawa M. ZrO₂-Transformation-Toughened Glass-Ceramics Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides // J. Mater. Sci. Lett. 2010. № 69. P. 99–102.
- Purohit a R.D., Saha a S., Tyagi A.K. Combustion Synthesis of Nanocrystalline ZrO₂ Powder: XRD, Raman Spectroscopy and TEM Studies // Mater. Sci. Eng., B. V. 130. 2006. P. 57–60.
- Jafari Ayoub Z., Jafar Tafreshi M., Fazli M. Effect of Calcination Temperature on the Alumina-Zirconia Nanostructures Prepared by Combustion // Synth. JNS. 2013. V. 2. P. 457–461.
- 36. Boobalan K., Vijayaraghavan R., Chidambaram K., Mudali U., Mudali K., Raj B. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Zirconia Powders by the Glowing Combustion Method // JACS. 2010. V. 93. № 11. P. 3651–3656.
- Denisova E.I., Ustyuzhaninova I.A., Kartashov V.V., Volkovich V.A., Chernetskiy I.V., Vlasov A.V. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of ZrO₂-Y₂O₃ Nanopowders // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1103 P. 37–43.
- Mimani T., Patil K.C. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and Their Composites // Mater. Phys. Mech. 2001. № 4. P. 134–137.

УДК 621.762.05669.018.95

СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА НИОБИЯ ПРЯМОЙ КАРБИДИЗАЦИЕЙ НИОБИЯ

© 2021 г. Г. П. Кочанов¹, А. Н. Рогова², И. А. Ковалев^{1, *}, С. В. Шевцов¹, А. И. Ситников¹, А. В. Костюченко³, С. Н. Климаев¹, А. А. Ашмарин¹, С. С. Стрельникова¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

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

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

³Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2021 г. После доработки 18.05.2021 г. Принята к публикации 20.05.2021 г.

Прямой карбидизацией металлического проката ниобия в атмосфере газовой смеси аргона и этилена синтезированы образцы стехиометрического карбида ниобия NbC заданной формы. Формирование керамики происходит в результате взаимодействия металла с газообразным этиленом и при поглощении углерода, выделяющегося на поверхности образца в момент разложении этилена. В процессе полной карбидизации образуется анизотропная внутренняя полость, отражающая исходную форму образца, формирование которой характерно для керамики, синтезированной окислительным конструированием. Охарактеризованы субструктура, сверхпроводящие свойства, дана оценка механических свойств NbC, синтезированного в процессе высокотемпературной карбидизации ниобиевой фольги.

Ключевые слова: карбидизация, ниобий, карбид ниобия, высокотемпературный синтез, керамика, микроструктура, сверхпроводимость

DOI: 10.31857/S0002337X21100055

введение

Тугоплавким карбидам металлов подгруппы ванадия свойственны химическая стойкость в агрессивных средах, высокие значения электропроводности, твердости, износостойкости. Керамика на их основе находит применение в металлургической промышленности, машиностроении и ядерной технике [1–4], что вызывает интерес к созданию керамических материалов на их основе и изделий из них. Традиционные способы создания керамических изделий базируются на компактировании и спекании соответствующих порошков [2, 5, 6]. Ранее авторами был предложен эффективный способ получения керамических изделий посредством полной нитридизации металлических заготовок заданной формы [7, 8].

Цель настоящей работы — синтез высокотемпературной тугоплавкой керамики на основе карбида ниобия прямой карбидизацией ниобиевых заготовок с применением подхода окислительного конструирования [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез карбида ниобия проводили резистивным нагревом ленты длиной 60 мм, сечением 3.0 × 0.3 мм, изготовленной из ниобиевой фольги марки Нб-1Пл (ГОСТ 16099-80). Карбидизацию металла проводили в атмосфере из смеси этилена (ГОСТ 20448-90) и аргона высокой чистоты (ГОСТ 10157-79) в интервале температур до 2100°С. В реакционную камеру, заполненную аргоном, пропущенным через нагретую до 450°С муфельную печь с циркониевой стружкой, подавали этилен в количестве, на 30% большем, чем необходимо для синтеза стехиометрического карбида. Этилен вводили в реактор во время нагревания образца до заданной температуры. По достижении заданной температуры подачу этилена прекращали и карбидизированный образец выдерживали в атмосфере аргона в течение 40 мин. Нагрев и охлаждение проводили в течение 50 мин. Температуру образца контролировали оптическим пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO.

Исследование морфологии поверхности поперечных сколов и локальный элементный анализ

Спектр	C, %	Nb, %
1	76.61	23.39
2	78.87	21.13
3	78.92	21.08
4	64.63	35.37
5	65.01	34.99
6	56.23	43.77

Таблица 1. Содержание углерода и ниобия в объемном слое полученного материала

проводили на растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) LEO 1420, Carl Zeiss с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford).

Микроструктуру керамики исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте.

Фазовый состав приповерхностного слоя (глубиной ~7 мкм) и порошковых проб образцов определяли на вертикальном рентгеновском θ – 2 θ -дифрактометре XRD-6000, Shimadzu в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [10]. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к $\theta = 90^{\circ}$ функцией Нельсона–Райли и аппроксимации их прямой по методу наименьших квадратов; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла 0.00005 нм.

Механические свойства карбидизированного Nb исследовали методом измерительного наноиндентирования (Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments) поверхности скола. Максимальная величина нагрузки на индентор (алмазная пирамида Берковича) составляла 10.0 мН. Для всех измерений использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора; время нагружения составляло 45 с, выдержки при максимальной нагрузке – 1 с, разгрузки – 30 с. В каждой области проводили не менее 5 измерений. Значения твердости по Мейру, Виккерсу, модуль Юнга и долю упругой деформации в работе индентирования для образцов определяли по методу Оливера и Фара [11] согласно ГОСТ Р 8.748-2011. Математическую обработку результатов проводили с помощью программы Indentation, прилагаемой к нанотвердомеру.

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние образцов керамики на основе NbC измеряли на сверхпроводящем магните 16T CFMS (Cryogenic LTD) по 4-точечной схеме при температурах от 2 до 300 К. Характерные величины измерительных токов применялись в диапазоне от 1 мкА до 5 мА. Перед каждым измерением происходил подбор оптимального измерительного тока путем съема вольтамперных характеристик и подбора токов, которые не приводят к смещению сверхпроводящего перехода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с фазовой диаграммой системы Nb-C [12, 13] при температурном срезе 2100°С могут образовываться фазы NbC_{1-x}, а также NbC_{1-x} + С при отношении C/Nb \geq 0.7. Дифрактограммы, характеризующие исходную структуру металлического проката ниобия и синтезированную керамику карбида ниобия, приведены на рис. 1. Из них следует, что в рамках данного анализа после завершения процесса поверхность и объем керамики состоят из высшего карбида ниобия – NbC (дифрактограммы 2 и 3).

На рис. 2 представлена морфология поверхности скола и зеренная структура керамического карбида ниобия. Результаты анализа элементного состава фаз представлены в табл. 1.

Анализ РЭМ-изображений и результатов локального элементного анализа (табл. 1) поперечного скола образца в объеме материала позволяет выявить два карбидных слоя различных состава и морфологии (рис. 2). Внешний слой (рис. 3, I) имеет поликристаллическую структуру с наибольшим содержанием углерода с размером зерен 6–10 мкм. Толщина слоя ограничена 20 мкм. Кристаллиты внутреннего слоя (рис. 3, II) призматической формы достигают размеров 50–80 мкм, при этом их размер наибольший вблизи центра образца (рис. 3, III).

Изображения поверхности поперечного шлифа керамики с использованием оптического микроскопа представлены на рис. 3 и 4. Карбидизация ниобия прошла по всей толщине образца. Металлическая фаза не обнаружена. Выявлены поры со средним размером ~1 мкм (рис. 2 и 3), расположенные в равной степени как по границам зерен, так и в объеме. Количество пор и их размер возрастают вблизи центра образца. По центру располагаются макропоры с размерами в десятки микрон, формируя полости и щели шириной 60–90 мкм.

Из рис. 4 видно, что толщина образца составляет около 531 мкм, также наблюдается локализованная в центральной области образца цепь каверн диаметром до 90 мкм. Это может быть результатом транспорта Nb к свободной поверхности в процессе его карбидизации.

На рис. 5 приведены усредненные по результатам серии измерений диаграммы нагрузка (*P*) – глубина отпечатка (*h*), отражающие общий характер процесса деформации при наноиндентировании образца NbC на расстоянии от свободной поверхности 10 и 200 мкм. Диаграммы



Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых образцов: *1* – исходный ниобий, *2* – порошковая проба карбида ниобия, *3* – поверхность карбида ниобия.



Рис. 2. РЭМ-изображения морфологии поверхности поперечного скола карбида ниобия: а – приповерхностная область, б – область определения элементного состава фаз, в – объем образца.



Рис. 3. Поверхность поперечного шлифа образца карбида ниобия в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте: І – внешний слой, ІІ – внутренний слой, ІІІ – центральная область образца.



Рис. 4. Изображение шлифа образца карбида ниобия в поляризационном свете оптического микроскопа.

P-*h*, полученные при индентировании на расстоянии от свободной поверхности 20, 30, 70 и 100 мкм, практически полностью совпадают с диаграммой, полученной на расстоянии 200 мкм. Как показывает кривая разгрузки, деформация образцов имеет обратимую и необратимую компоненты. Их доли практически равны.

В табл. 2 представлены глубина проникновения индентора h_c , твердость по Мейру H, твердость по Виккерсу HV, модуль Юнга E, доли упругой деформации в работе индентирования η, полученные при индентировании скола образца керамики NbC на расстоянии от свободной поверхности 10–200 мкм. Видно, что прочностные характеристики, полученные по всему объему образца, соответствуют известным из литературы для NbC [14, 15].

В объеме образца на глубине от 20 до 200 мкм прочностные характеристики H, HV и η практически постоянны, что указывает на диффузион-



Рис. 5. Диаграммы *P*–*h*, построенные при индентировании поперечного скола образца NbC на расстоянии от поверхности 10 (*I*) и 200 мкм (*2*).

ный транспорт углерода и образование твердого раствора карбида ниобия во всем объеме образца. Приповерхностному слою толщиной до 10 мкм свойственна несколько более высокая твердость (в среднем на 15%) по сравнению с объемом, что можно связать с малой подвижностью дислокаций в карбиде. На снижение пластичности этого слоя указывает наблюдаемое в нем повышенное по сравнению с объемом значение η.

Модуль Юнга равномерно снижается от поверхности к центру образца на 10%. Поскольку модули упругости компактных материалов определяются в первую очередь химическими связя-



Рис. 6. Фрагмент температурной зависимости продольного сопротивления *R* керамики NbC при нулевом магнитном поле в области температур 4.2–290 К.

ми, наблюдаемое изменение *E* можно объяснить незначительным изменением состава твердого раствора карбида ниобия по глубине образца.

На рис. 6 приведена температурная зависимость продольного сопротивления R NbC при нулевом магнитном поле в области температур 4.2–290 К.

Образец показывает относительно резкий сверхпроводящий переход при $T_c = 11.3$ К с шириной $\Delta T_c = T_{on} - T_{end} = 2.1$ К. Здесь важно отметить, что в работах [16–18] для образцов, состав кото-

70 100 Расстояние от свободной поверхности, мкм 10 20 30 200 38.7 32.5 32.6 33.3 33.0 32.6 среднее Н, ГПа 34.4 28.8 31.7 32.3 31.7 31.1 мин. 46.6 37.8 33.7 35.1 34.7 33.9 макс. 3588 3010 3017 3083 3059 3019 среднее HV3182 2667 2933 2993 2878 2936 мин. 4314 3504 3125 3247 3215 3139 макс. 493 487 491 469 459 среднее 485 Е, ГПа 469 467 473 481 446 434 мин. 491 517 510 501 490 483 макс. среднее 60 53 52 55 56 55 η, % мин. 52 49 51 54 54 53 69 59 56 58 57 57 макс. 97 106 105 104 105 104 среднее 98 103 102 101 88 h_c , HM мин. 103 макс. 112 107 108 107 106 102

Таблица 2. Сводная таблица прочностных характеристик керамики NbC

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

рых близок к составу исследуемого образца, диапазон изменения температуры перехода находится в области от 8 до 12 К, что согласуется с полученными результатами ($T_c = 11.3$ К). Небольшое расхождение в сверхпроводящем переходе может быть связано с неоднородностью структуры образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эффективный способ синтеза керамики на основе карбида ниобия. Показана двухстадийность процесса: на первой стадии на поверхности металла происходит образование углерода, вступающего в реакцию с металлом и диффундирующего в объем образца, на второй стадии происходит образование карбида. Оценены морфология поверхности, зеренная структура, электропроводность и твердость синтезированной керамики. Подтверждены результаты по переходу в сверхпроводящее состояние.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 076-00328-21-00 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Woydt M., Huang S., Vleugels J., Mohrbacher H., Cannizza E. Potentials of Niobium Carbide as Cutting Tools and for Wear Protection // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 72. P. 380–387.
- Wei B., Wang Y., Zhao Y., Wang D., Song G., Fu Y., Zhou Y. Effect of NbC Content on Microstructure and Mechanical Properties of W-NbC Composites // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 70. P. 66–76.
- Woydt M., Mohrbacher H. The Use of Niobium Carbide (NbC) as Cutting Tools and for Wear Resistant Tribosystems // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. V. 49. P. 212–218.
- Chebanenko M.I., Danilovich D.P., Lobinsky A.A., Popkov V.I., Rempel A.A., Valeeva A.A. Novel High Stable Electrocatalyst Based on Non-Stoichiometric Nanocrystalline Niobium Carbide Toward Effective Hydrogen Evolution // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16907–16916.
- 5. *Huang S.G., Vleugels J., Mohrbacher H., Woydt M.* NbC Grain Growth Control and Mechanical Properties of Ni Bonded NbC Cermets Prepared by Vacuum Liquid

Phase Sintering // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 72. P. 63–70.

- Chevacharoenkul S., Davis R.F. Hot Isostatic Pressing of Niobium Carbide // Mater. Sci. Eng. 1982. V. 55. P. 289–292.
- 7. Шокодько А.В., Шворнева Л.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение нитридов ниобия одностадийным методом // Перспективные материалы. 2012. № 3. С. 87–91.
- Шевцов С.В., Ковалев И.А., Огарков А.И., Канныкин С.В., Просвирнин Д.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структура и твердость керамики, синтезируемой в процессе высокотемпературной нитридизации титановой фольги // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 311–316. https://doi.org/10.7868/S0002337X18030144
- 9. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Докл. Академии Наук. 2001. Т. 378. № 4. Р. 492–499.
- 10. The International Centre for Diffraction Data, 2003.
- Oliver W., Pharr G. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583.
- Zhaoa X., Togarub M., Guob Q., Weinbergerc C.R., Lambersona L., Thompsonb G.B. Carbon Influence on Fracture Toughness of Niobium Carbides // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 16. P. 5167–5173.
- Smith J.F., Carlson O.N., De Avillez R.R. The Niobium– Carbon System // J. Nucl. Mater. 1987. V. 148. № 1. P. 1–16.
- Balko J., Csanadi T., Sedlak R., Vojtko M., Koval'cikova A., Koval K., Wyzga P., Naughton-Duszova A. Nanoindentation and Tribology of VC, NbC and ZrC Refractory Carbides // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 14. P. 4371–4377.
- 15. Muchiri P.W., Mwalukuku V.M., Korir K.K., Amolo G.O., Makau N.W. Hardness Characterization Parameters of Niobium Carbide and Niobium Nitride: A First Principles Study // Mater. Chem. Phys. 2019. № 229. P. 489– 494.
- Bhattacharjee K., Pati S.P., Maity A. High Critical Field NbC Superconductor on Carbon Spheres // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 2016. V. 18. № 22. P. 15218– 15222.
- 17. *Geerk J., Langguth K.G.* Implantation and Diffusion of Carbon into Niobium Carbide Single Crystals // Solid State Commun. 1977. V. 23. № 1. P. 83–87.
- Geerk J. The Superconducting Transition Temperature of Niobium Carbide Single Crystals after Implantation of Light Elements // Radiat Eff., 1980. V. 48. № 1–4. P. 35–36.

УДК 661.8

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКОВОГО ОГНЕГАСЯЩЕГО АГЕНТА НА ОСНОВЕ СТРУВИТА

© 2021 г. А. В. Пьянкова^{1, *}, Н. Б. Кондрашова¹, И. В. Вальцифер¹, А. Ш. Шамсутдинов¹, Э. Ю. Бормашенко²

¹Институт технической химии УрО Российской академии наук — филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО Российской академии наук, ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013 Россия ²Ариэльский университет, Факультет химической технологии, Ариэль, 407000 Израиль

> **e-mail: pyankova.a@itcras.ru* Поступила в редакцию 12.04.2021 г. После доработки 28.05.2021 г. Принята к публикации 04.06.2021 г.

Дана оценка возможности применения струвита как компонента огнетушащего порошкового состава. Синтезирован мелкодисперсный кристаллогидрат (струвит) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в присутствии различных поверхностно-активных веществ. Установлены оптимальные условия получения мелкодисперсного кристаллогидрата, позволяющие исключить операцию измельчения и сохранить его кристаллическую структуру. Определено, что процесс термического разложения кристаллогидратов, синтезированных в присутствии поверхностно-активных веществ, сопровождается существенным эндотермическим эффектом, что будет способствовать снижению температуры очага возгорания.

Ключевые слова: струвит, кристаллогидрат, огнетушащий порошковый состав, поверхностно-активные вещества, эндотермический эффект

DOI: 10.31857/S0002337X21100122

введение

Поиск и исследование новых эффективных и экологически чистых огнетушащих порошковых составов (**OIIC**), а также повышение эффективности существующих являются одними из приоритетных задач области пожаротушения [1, 2].

Повысить удельную эффективность ОПС можно за счет добавления в качестве их компонентов кристаллогидратов, в процессе термического разложения которых происходит дегидратация, сопровождаемая поглощением тепла [2, 3]. Это приводит к снижению температуры в зоне горения, а также к образованию негорючих газообразных соединений (паров воды), которые снижают концентрацию горючих газов, в результате чего обеспечивается высокая эффективность тушения [4].

В качестве кристаллогидрата в данной работе рассматривается 6-водный фосфат магния-аммония (МАФ, струвит) MgNH₄PO₄ · 6H₂O, т.к. доступность получения струвита из сточных вод позволяет создать на его основе дешевые и экологически безопасные ОПС [4–6].

Тушение очага возгорания с использованием в качестве активного компонента струвита происходит в результате химического ингибирования пламени [7]. Термолиз струвита, сопровождающийся существенным эндотермическим эффектом, приводит к выделению большого количества газообразных продуктов, которые взаимодействуют с активными центрами пламени и газообразными веществами [8, 9]. Таким образом, поверхность огнетушащего компонента может выступать в качестве адсорбента, временно уводящего активные центры пламени из реакционной зоны [10, 11]. При этом эффективность описанных процессов возрастает с уменьшением размера частиц тушащего компонента [12]. Однако механическое измельчение кристаллогидрата до нужного размера может привести к деформации кристаллической решетки и потере кристаллизационной воды [13, 14].

В этой связи целесообразным становится исследование возможности исключения операции измельчения фосфатов (кристаллогидрата) при приготовлении ОПС. В частности, перспективным представляется регулирование размеров частиц пожаротушащего компонента в процессе его синтеза посредством введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) [15, 16].

Поэтому целью работы явились разработка методики получения мелкодисперсного 6-водного $MA\Phi$ (MgNH₄PO₄ · 6H₂O), исследование влияния различных ПАВ на процессы зародышеобразования и роста частиц кристаллогидрата. В работе также дана сравнительная оценка охлаждающего эффекта при термолизе образцов, полученных с использованием различных ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для получения струвита использовали 6-водный хлорид магния (MgCl₂ · 6H₂O, "х. ч.", АО "Вектон"), гидрофосфат аммония (NH₄)₂HPO₄, АО "Вектон"). рН среды устанавливали гидроксидом аммония (NH₄OH, 25%-ный "ч. д. а.", АО "Вектон").

Рост кристаллогидратов и размер частиц регулировали введением в процессе синтеза различных ПАВ: анионного – додецилсульфата натрия $NaC_{12}H_{25}SO_4$ (SDS, 98%, Aldrich), катионного – бромида цетилтриметиламмония $C_{19}H_{42}BrN$ (СТАВ, 98%, Aldrich) и неионогенного – Tween 80 $C_{64}H_{124}O_{26}$ (98%, Aldrich).

Синтез струвита осуществляли по следующей схеме: готовили растворы солей: 6-водного хлорида магния 0.1 М и гидрофосфата аммония 0.1 М, добавляли раствор аммиака до рН 9.5, растворы смешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 25°С в течение 5 мин. Затем добавляли ПАВ в концентрации 0.01 М. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 25°С в течение суток. Процесс получения 6-водного МАФ (струвита) описывается уравнением [17]

$$Mg^{2+} + NH^{4+} + HPO_4^{2-} + 6H_2O \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow + H^+.$$
(1)

Свойства синтезированных образцов были исследованы с применением различных физико-химических методов анализа.

Наблюдение за процессом роста кристаллов в присутствии различных ПАВ, а также определение размера частиц струвита и распределения их по размерам осуществляли на приборе OLYMPUS BX53M (Olympus, Japan) с системой цифровой фотомикроскопии с программным обеспечением для обработки оптических образов ImageScope M (Япония).

Структуру образцов изучали методами рентгенофазового анализа (**РФА**) и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании Си K_{α} -излучения ($\lambda_{cp} = 1.54$ Å). Сканирование проводилось в угловых интервалах $2\theta = 1.4^{\circ} - 10^{\circ}$ и $10^{\circ} - 80^{\circ}$ с шагом $0.01^{\circ} - 0.005^{\circ}$, время накопления сигнала 1.5-2 с. Спектры идентифицировали с использованием картотеки JSPDS. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Селякова– Шеррера: $d = K\lambda/(\beta cos\theta)$, где K = 0.89; $\lambda = 1.54056$ Å;

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

 β – полуширина рефлекса 100, рад.; θ – дифракционный угол рефлекса, град. ИК-спектры регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ на ИК-Фурье-спектрометре IFS – 66/S (фирмы Bruker, Германия).

Текстурные свойства частиц гексагидрата фосфата магния-аммония определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Місготегіtics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 60°С в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ($S_{\rm EЭT}$) и общий объем пор (V_{tot}) определяли методом БЭТ, распределение пор по размерам — по изотермам десорбции, используя метод ВЈН в интервале размеров пор 1.7–300 нм.

Термическое поведение синтезированных образцов исследовали методами термогравиметрического анализа (**TГА**) и дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) с помощью термогравиметрического анализатора TGA/DSC1 (METTLER-TOLEDO) на воздухе при скорости нагревания 10°С/мин в интервале температур 25– 800°С.

Морфологию частиц струвита исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе FEI Quanta FEG650 (ThermoFisher Scientific, Нидерланды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения мелкодисперсного струвита без применения механического измельчения в работе предложено в процессе синтеза использовать различные ПАВ. Из литературных источников известно, что характер кристаллизации в присутствии ПАВ отличается от обычного процесса получения кристаллогидратов в водной среде [17]. При введении ПАВ в реакционную смесь скорость зародышеобразования кристаллов увеличивается с уменьшением поверхностного натяжения (б) на границе твердое тело—жидкость, что способствует образованию большого числа субмикронных частиц [18].

Исследование процесса кристаллизации проводили с помощью оптического микроскопа. На предметное стекло наносились смеси исходных реагентов в соотношениях, указанных выше. Время выдержки варьировалось от 1 до 30 мин. Были получены 4 серии образцов кристаллогидрата MgNH₄PO₄ · 6H₂O: синтезированного без применения ПАВ (А), синтезированного в присутствии анионного SDS (Б), синтезированного в присутствии катионного СТАВ (В), синтезированного в присутствии неионогенного Tween 80 (Г). Результаты экспериментов приведены на рис. 1.

Как следует из рис. 1, введение ПАВ оказывает влияние как на процесс зародышеобразования и начальной кристаллизации (рис. 1a, 1b, 1д, 1ж),



Рис. 1. Процесс роста частиц кристаллогидрата $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде (образец A) (а, б), в присутствии SDS (Б) (в, г), в присутствии CTAB (B) (д, е), в присутствии Tween 80 (Г) (ж, з), время кристаллизации 1 (а, в, д, ж), 30 мин (б, г, в, з).

так и на последующий рост кристаллов (рис. 16, 1г, 1е, 1з). Так, микрофотография образца A соответствует процессу медленной кристаллизации и характеризуется появлением кристаллов в форме трапеций и призм. Из микрофотографий образцов Б, В и Г следует, что процесс кристаллизации MgNH₄PO₄ · 6H₂O протекает значительно быстрее и сопровождается образованием кристаллов в форме звездочек и дендритов. Из представленных снимков видно, что характер кристаллизации струвита в присутствии ионогенных (SDS и CTAB) и неионогенного ПАВ (Tween 80) различается.

Средний размер частиц образцов MgNH₄PO₄ \cdot 6H₂O, полученных в присутствии ПАВ, составил 20 мкм, что в ~4 раза меньше размера частиц (агрегатов частиц) кристаллогидрата (~80 мкм), полученного по стандартной методике (рис. 2А, 2Б). Измерение размера и подсчет количества частиц осуществлялись с помощью оптического микроскопа автоматически (рис. 2).

Известно, что в силу анизотропии поверхностной энергии адсорбционное давление на различных гранях кристалла различается, в результате чего грани кристалла растут с разной скоростью [19]. ПАВ, адсорбируясь на поверхности кристаллов, могут изменять скорости образования и роста кристаллов как вследствие изменения поверхностной энергии на границе раздела фаз, так и вследствие торможения процесса массопередачи к поверхности кристалла.

На рис. 3 представлены СЭМ-снимки исследуемых образцов. Кристаллы струвита имеют клиновидную (рис. 3б) и короткопризматическую формы (рис. 3в). Можно наблюдать, что при введении ПАВ в процессе синтеза MgNH₄PO₄ · 6H₂O кристаллические частицы обособляются, особенно в



Рис. 2. Распределение частиц по размерам в образцах А-Г.



Рис. 3. СЭМ-изображения образцов A (а), Б (б), В (в), Γ (г).

образцах полученных в присутствии ионогенных ПАВ (рис. 36, 3в). В образце А, полученном традиционным способом, присутствуют агрегаты кристаллических структур (рис. 3а).

Влияние ПАВ на структуру кристаллогидрата $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ оценивали методами ИК-спектроскопии и РФА.

В ИК-спектрах синтезированных кристаллогидратов присутствуют все связи, характерные для структуры струвита независимо от присутствия и типа ПАВ.

Более информативным методом исследования влияния ПАВ на структурные особенности синтезированных образцов является РФА. На рентгенограммах (рис. 4) образцов в присутствии всех рассматриваемых ПАВ, помимо основной фазы струвита, наблюдаются малоинтенсивные рефлексы при $2\theta = 10.15^{\circ}$ и 18.88°, соответствующие фазе моноводного фосфата магния-аммония. Бо-

Таблица 1. Текстурно-структурные свойства образцов $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

Образец	$S_{\rm БЭТ}$, м ² /г	$V_{tot}, \mathrm{cm}^3/\mathrm{r}$	<i>D</i> , нм (BJH)	<i>d</i> , нм
А	24	0.020	3.5	72
Б	15	0.013	3.6	65
В	26	0.019	3.2	66
Г	15	0.012	3.3	63

Примечание. *V*_{tot} – общий объем пор, *D* – средний диаметр пор, *d* – размер частиц.

лее выраженные рефлексы, характерные для $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$, наблюдаются в образцах, синтез которых осуществлялся в присутствии ионогенных ПАВ (рис. 46, 4в), особенно в присутствии катионогенного СТАВ (рис. 4в).

Согласно данным табл. 1, средний размер кристаллитов, определенный методом Селякова— Шерера, снижается при синтезе струвита в присутствии ПАВ, при этом от типа ПАВ, используемого в процессе синтеза кристаллогидратов, зависит незначительно.

Текстурные свойства кристаллогидратов, синтезированных в присутствии различных ПАВ, определенные методом низкотемпературной сорбции азота, приведены на рис. 5 и в табл. 1.

На рис. 5а, 5б можно видеть, что изотермы сорбшии всех исследуемых образнов имеют форму IV в соответствии с классификацией IUPAC, характерную для мезопористых структур, с выраженной областью капиллярной конденсации азота в области относительных давлений 0.25-0.4. Незначительный гистерезис в образцах кристаллогидратов Б и В, полученных с применением ионогенных ПАВ–SDS (рис. 5а) и СТАВ (рис. 5б), можно объяснить, согласно данным РФА, присутствием нецелевой фазы - моноводного фосфата магния-аммония (рис. 4б, 4в). В литературе гистерезис на кривых сорбции, а также бимодальное распределение пор по размерам (в нашем случае с максимумами при $D_1 = 2.8 - 3$ нм и $D_2 = 3.8 - 3.9$ нм) связывают с наличием конусовидных пор типа "чернильницы", имеющих ши-



Рис. 4. Рентгенограммы образцов MgNH₄PO₄ · 6H₂O: A (а), Б (б), В (в), Г (г).

рокое основание и узкое "горло". Из-за разницы размеров основания и "горлышка" процесс десорбции происходит с некоторой задержкой [20]. Возможно, формированию такого типа пор в исследуемых образцах способствует орторомбическая сингония кристаллов струвита.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что наибольшая удельная поверхность (26 м²/г) наблюдается в образце В, полученном в присутствии катионного СТАВ. Скорее всего, в этом случае имеет место адсорбция за счет электростатического взаимодействия ионогенного ПАВ и растущих граней кристалла, что является дополнительным сдерживающим фактором роста частиц [21]. На рис. 2 показано, что в образце В, полученном в присутствии СТАВ, распределение частиц по размерам определяется в наиболее узком диапазоне (до 25 мкм), в то время как в образцах Б и Γ интервал распределения частиц по размерам значительно шире (до 35 мкм).

Сравнительную оценку суммарного содержания воды, сорбированной и кристаллизационной (%), а также охлаждающего эффекта в процессе термического разложения исследуемых кристаллогидратов провели методами ТГА и ДСК (рис. 6, табл. 2).

Термическая деструкция образца А, согласно кривой ТГА, протекает ступенчато. На кривой ДСК этого образца отчетливо определяются 2 эндоэффекта с максимумами при ~111 и ~250°С. Процесс терморазложения в этом случае можно представить схемой:

Образец	Общая потеря массы, %	Начальная з эффен	гемпература кта, °С	Конечная температура эффекта, °С		Тепловой эффект, Дж/г	
A 41.3	I ст.	II ст.	I ст.	II ст.	I ст.	II ст.	
	41.5	47	171	173	323	-384	-710
Б	49.8	52		191.1		-1280.6	
В	52.1	52		191.1		-1313.6	
Γ	51.9	45		194.2		-1361.9	

Таблица 2. Данные термических испытаний образцов $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$



Рис. 5. Изотермы сорбции (a, б), распределение пор по размерам (в, г) в образцах: A (*I*), Б (*2*), В (*3*), Г (*4*).

$$\begin{split} MgNH_4PO_4\cdot 6H_2O &\rightarrow MgNH_4PO_4 + 6H_2O^{\uparrow} \quad I \text{ ступень}, \\ 2MgNH_4PO_4 &\rightarrow Mg_2P_2O_7 + H_2O^{\uparrow} + 2NH_3^{\uparrow} \quad II \text{ ступень}. \end{split}$$

Процесс термолиза образцов Б, В и Г, полученных при введении в процессе их синтеза различных ПАВ, значительно отличается от термодеструкции образца А. В этом случае термодеструкция кристаллогидратов протекает одностадийно:

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow Mg_2P_2O_7 + 7H_2O\uparrow + 2NH_3\uparrow.$$

На кривых ДСК образцов струвита, полученных с использованием ПАВ, определяется по 1 эндоэффекту (рис. 66–6г) в диапазоне температур ~50–194°С (табл. 2). Количество поглощаемого тепла при этом в образцах Б, В и Г существен-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 10 2021

но (на 12, 15 и 19% соответственно) превышает тепловой эффект, определенный при разложении образца $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, полученного без применения ПАВ (табл. 2).

Также на кривых ДСК всех рассматриваемых образцов (рис. 6, кривые 2) можно наблюдать фазовый переход из аморфного состояния $Mg_2P_2O_7$ в кристаллическое при температурах ~681–695°С (рис. 7, результаты РФА приведены на примере образца А). Температуры кристаллизации образцов струвита, полученных в присутствии ПАВ, ниже (образца Б – 691°С, В – 681°С, Г – 683°С),



Рис. 6. Результаты термических испытаний образцов A (а), Б (б), В (в), Γ (г): $1 - T\Gamma A$, 2 - ДCK.



Рис. 7. Рентгенограммы образца А, выдержанного при температуре 350 (1), 700°С (2).

чем образца А, полученного традиционным способом (695°С).

Стоит отметить, что эндотермический эффект при разложении аммофоса, наиболее часто применяемого в средствах пожаротушения в настоящее время, значительно ниже (~900 Дж/г), чем у 6-водного МА Φ , причем его разложение начинается при более высокой температуре (рис. 8).

Таким образом, кристаллогидраты МАФ с повышенной охлаждающей способностью могут


Рис. 8. Результаты термических испытаний образца аммофоса: 1 – ТГА, 2 – ДСК.

рассматриваться как перспективные компоненты огнетушащих порошковых составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние введения различных ПАВ в процессе синтеза струвита на его структурнотекстурные свойства.

Показано, что введение ПАВ в маточный раствор способствует увеличению числа зародышей кристаллической фазы, а также повышению скорости кристаллизации. При этом размер образующихся агломератов частиц струвита (MgNH₄PO₄ \cdot 6H₂O) уменьшается в ~4 раза.

Методом СЭМ определено, что ПАВ препятствуют сращиванию кристаллов струвита.

Методом ИК-спектроскопии определено, что связи, характерные для структуры струвита, определяются во всех исследуемых образцах $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, независимо от присутствия и типа ПАВ в процессе их синтеза.

С помощью РФА продемонстрировано, что в образцах кристаллогидратов, полученных в присутствии всех рассматриваемых ПАВ, помимо основной фазы струвита, определяется фаза моноводного фосфата магния-аммония. Средний размер кристаллитов в образцах, синтезированных в присутствии ПАВ, ниже, чем в образце $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, полученном традиционным способом.

Методом низкотемпературной сорбции азота определены текстурные свойства кристаллогидратов. Показано, что изотермы сорбции исследуемых образцов имеют форму, характерную для организованных мезопористых структур, наблюдается узкое распределение пор по размерам.

Исследование термического поведения образцов продемонстрировало, что введение ПАВ в процессе синтеза струвита способствует увеличению количества поглощаемого тепла при его термодеструкции на 12–19% по сравнению с образцом, полученным традиционным способом, и на ~30% по сравнению с аммофосом.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта "Огнетушащий порошковый состав комбинированного газогенерирующего воздействия" 18.03.2021 № С-26/543.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Исследования материалов и вещества" ПФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lapshin D.N., Kunin A.V., Semenov A.D. Influence of Chemical Impurities in Ammonium Phosphate and Ammonium Sulfate on the Properties of Abce Fire Extinguishing Dry Powders // Russian J. General Chem. 2016. V. 86. № 2. P. 439–449. https://doi.org/10.1134/S1070363216020444
- Xiaomin N., Chow W.K., Guangxuan L. Discussions on Applying Dry Powders to Suppress Tall Building Fires // J. Appl. Fire Science. 2009. V. 18. № 2. P. 155–191. https://doi.org/10.2190/AF.18.2.d
- 3. *Kuang K., Huang X., Liao G.* A Comparison between Superfine Magnesium Hydroxide Powders and Commercial

Dry Powders on fire Suppression Effectiveness // Process Safety Environ. Protection. 2008. V. 86. № 3. P. 182–188.

https://doi.org/10.1016/j.psep.2007.11.002

Zhang S., Shi H.-S., Huang S.-W., Zhang P. Dehydration Characteristics of Struvite-K Pertaining to magnesium potassium phosphate cement System in Non-Isothermal Condition // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. № 1. P. 35–40.

https://doi.org/10.1007/s10973-011-2170-9

- Shih K., Yan H. The Crystallization of Struvite and its Analog (K-struvite) from Waste Streams for Nutrient Recycling // Environ. Mater. Waste. 2016. P. 665–686. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00026-3
- 6. Siciliano A., Limonti C., Curcio G.M., Molinari R. Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater // Sustainability. 2020. V. 12. № 18. P. 1–36. https://doi.org/10.3390/su12187538
- 7. *Bichall J.D.* On the Mechanism of Flame Inhibition by Alkali Metal Salts // Combust. Flame. 1970. V. 14. P. 85–96.

https://doi.org/10.1016/S0010-2180(70)80013-X

- Yan H., Shih K. Effects of Calcium and Ferric Ions on Struvite Precipitation: A new Assessment Based on Quantitative X-ray Diffraction Analysis // Water Res. 2016. V. 95. P. 310–318. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.032
- Haiqiang L., Ruowena Z., Jiaxina G., Siuming L., Yuana H. A Good Dry Powder to Suppress High Building Fires // APCBEE Proc. 2014. V. 9. P. 291–295. https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.052.
- Gurchumelia L., Tsarakhov M., Machaladze T., Tkemaladze S., Bejanov F., Chudakova O. Elaboration of New Types, Environmentally Safe Fire-Extinguishing Powders and Establish the Conditions of Extinguish Optimum and Effective Use of Such Powders // Modern Chemistry & Applications. 2018. V. 6, № 2. P. 257–266. https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000257
- 11. Dewitte M., Vrebosh J., Van Tiggelen A. Inhibition and Extinction of Premixed Flames by Dust Particle // Combust. flame. 1984. V. 18. № 4. P. 257–266. https://doi.org/10.1016/0010-2180(64)90079-3

- Kunin A.V., Lapshin D.N., Il'in A.P., Smirnov S.A., Semenov A.D. Technology Development for the Production of Abce Fire Extinguishing Dry Powders // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 2. P. 450–459. https://doi.org/10.1134/S1070363216020456
- 13. *Song X.D.* Applications of dry powder system // Fire Tech. Prod. Inform. 2002. V. 9. P. 3–6.
- 14. Krasnyansky M. Studies of Fundamental Physical-Chemical Mechanisms and Processes of Flame Extinguishing by Powder Aerosols // Fire Mater. 2008. V. 32.
 № 1. P. 27–37. https://doi.org/10.1002/fam.951
- 15. Sharma C., Desai M.A., Patel S.R. Effect of Surfactants and Polymers on Morphology and Particle Size of Telmisartan in Ultrasound – Assisted Anti – Solvent Crystallization // Chem. Papers. 2019. V. 73. № 7. P. 1685–1694.

https://doi.org/10.1007/s11696-019-00720-1

- Doyle J.D., Parsons S.A. Struvite Formation, Control and Recovery // Water Res. 2002. V. 36. P. 3925–3940. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00126-4
- Chetan S., Meghal A.D., Sanjaykumar R.P. Effect of Surfactants and Polymers on Morphology and Particle Size of Telmisartan in Ultrasound-Assisted Anti-Solvent Crystallization // Chem. Papers. 2019. V. 73. № 7. P. 1685–1694.

https://doi.org/10.1007/s11696-019-00720-1

- Hövelmann J., Stawski T.M., Freeman H.M., Besselink R., Mayanna S., Perez J.P., Hondow N.S., Benning L.G. Struvite Crystallisation and the Effect of Co²⁺ ions // Minerals. 2019. V. 9. № 9. P. 450–459. https://doi.org/10.3390/min9090503
- Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A., Zelenev A.S. Interfaces between Condensed Phases // Wetting Stud. Interface Sci. 2001. V. 12. P. 165–259.
- Sing K. The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterization of Porous Materials // Colloids Surf., A. 2001. V. 187. P. 3–9. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4
- Fuerstenau D.W. The Adsorption of Surfactants at Solid/Water Interfaces // Chem. Biosurf. 1971. V. 1. P. 143–150. https://doi.org/10.1021/j100794a021

УДК 544.971.266.017662.2.035

АБРАЗИВНЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИЗНОСОСТОЙКОЙ И МАГНИТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩИМИ

© 2021 г. М. В. Михеев^{1, *}, А. В. Болоцкая¹, А. М. Столин¹, П. М. Бажин¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия *e-mail: mixeev777@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.03.2021 г. После доработки 27.05.2021 г. Принята к публикации 27.05.2021 г.

Получены порошковые материалы на основе TiC-Fe методом CBC-измельчения. Показано, что, меняя тип деформирующего устройства (конус, фреза), можно варьировать размер частиц порошка, их форму, а также повысить долю частиц более мелкой фракции. Представлены результаты анализа структуры поверхности и фазового состава полученных порошковых материалов, распределение порошковых частиц по фракциям в зависимости от используемого деформирующего устройства.

Ключевые слова: ферроабразивный порошок, CBC-измельчение, сдвиговое деформирование, синтез в режиме горения

DOI: 10.31857/S0002337X21100080

введение

Развитие технологии магнитно-абразивной обработки характеризуется поиском новых методов получения и путей совершенствования структуры и эксплуатационных свойств материалов. Одним из таких методов может стать энергоэффективный метод СВС-измельчения, сочетающий синтез в режиме горения с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов синтеза в одну технологическую стадию, при этом измельчение до порошкового состояния происходит в горячем пластичном состоянии. При деформировании синтезированный материал претерпевает сильные структурные изменения, измельчается, повышаются его твердость и прочность. Преимущества выбранного метода заключаются в возможности варьировать технологические параметры (интенсивность деформирования, время воздействия, тип деформирующего устройства), которые оказывают существенное влияние на структурообразование материала, размер зерен, гранулометрический состав и морфологию [1-3].

Цель настоящей работы — создание абразивных порошковых материалов с износостойкой и магнитной составляющими энергоэффективным методом CBC-измельчения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На сегодняшний день в мире наблюдается тенденция к увеличению энергоэффективности про-

цессов на производстве, в частности, для изготовления деталей (точечное литье и штамповка). Однако поверхность получаемых деталей не всегда соответствует высоким требованиям по степени чистоты [4–6]. Механическая обработка функциональных поверхностей деталей определяет их эксплуатационные свойства, работоспособность и надежность, в связи с чем все большее внимание уделяется малоотходным процессам обработки деталей, в том числе отделочным операциям (шлифование, полирование, доводка) [7, 8]. Для получения высокой чистоты поверхности простых и сложно-профильных деталей широкое распространение получил метод магнитно-абразивной финишной обработки (МАФО). Данный метод основывается на применении магнитноабразивных порошковых материалов, играющих роль режушего инструмента в процессе обработки детали. Такие материалы одновременно обладают и магнитными, и абразивными свойствами [9-12].

Эффективность МАФО деталей напрямую зависит от качества применяемых порошковых материалов. Порошковые магнитно-абразивные материалы классифицируются по характеру расположения абразивной составляющей в структуре отдельных частиц. Наиболее благоприятным считается расположение более мелких частиц абразивной составляющей по всей поверхности магнитной частицы, т.е. ее полное обволакивание [13]. Важными эксплуатационными характе-

Компонент	Содержание, мас. %	Марка порошка	Содержание основного вещества не менее, мас. %	Размер частиц основной фракции, мкм
Ti	56	ПТОМ-1	98.8	45
С	14	ПМ-15ТС	99.1	1
Fe	30	P-10	97	25

Таблица 1. Характеристики исходных порошковых компонентов

ристиками магнитно-абразивных материалов являются форма частиц, микротвердость абразивной составляющей, химическая активность к обрабатываемому материалу.

В настоящее время для изготовления магнитно-абразивных материалов используют методы порошковой металлургии, реже – распыление из жидкой фазы. Одним из распространенных методов порошковой металлургии является механоактивация смеси порошков железа с абразивной составляющей. Механоактивация смеси оксилов железа с инертной добавкой алюминия проводится в планетарной мельнице с водяным охлаждением в течение 30-60 мин в различных средах (воздух, аргон). Таким способом получают ультрадисперсные композиты. Для обеспечения необходимых магнитных свойств композитов проводится дальнейшая их активация с дополнительным железом до достижения общего содержания железа ~50 об. % [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследовались порошковые смеси Ti + C + Fe. Состав смеси подбирался из расчета получения конечных продуктов после синтеза в соотношении 70 мас. % TiC + 30 мас. % Fe. Состав и характеристики порошков, используемых в работе, представлены в табл. 1.

Первоначальным этапом работы являлось приготовление шихтовых смесей выбранных составов. Для этого предварительно выдержанные в сушильном шкафу порошковые компоненты просеивались через сито и дозировались на электронных весах CAS MWP-300 согласно расчетам. После взвешивания порошки и размольные шары помещались в барабан шаровой мельницы при соотношении 1 : 3.5 соответственно. В течение 4 ч при атмосферном давлении и комнатной температуре порошки смешивались, частота вращения барабана составляла 0.56 об./с. По завершении процесса смешения шихта просеивалась через сито и помещалась в сушильный шкаф для удаления остаточной влажности.

Эксперименты по CBC-измельчению проводились с использованием заранее спрессованных цилиндрических шихтовых заготовок. Для прессования шихтовых заготовок применялась гидравлическая машина сжатия с регулируемым уровнем давления прессования для обеспечения оптимальной относительной плотности. Прессование проводилось в металлической пресс-форме. Масса засыпаемой шихты составляла 20 г, диаметр заготовок равен 25 мм при относительной плотности 0.6 от плотности компакта. Для лучшей теплоизоляции во время синтеза шихтовые заготовки оборачивались асбестовой тканью толщиной 2 мм, верхний и нижний торцы оставались без теплоизоляции.

Установка СВС-измельчения с реактором смешения закрытого типа, схема которой представлена на рис. 1а. состоит из стального стакана с отверстием для подвода вольфрамовой проволоки, соединенной с лабораторным трансформатором и сверлильным станком с регулируемым количеством оборотов. К станку прикрепляется деформирующее устройство, находящееся над помещаемой в стакан шихтовой заготовкой. В качестве деформирующего устройства выступает ротор в виде конуса или фрезы (рис. 1б), приводимый в движение сверлильным станком. Инициирование реакции синтеза происходит вольфрамовой спиралью. Сразу после прохождения фронта горения в режиме СВС вращающийся ротор опускается на горячий и еще подлающийся пластической деформации образец. Время нахождения образца под давлением вращающегося ротора составляло 30 с.

Фазовый состав образцов определяли с использованием дифрактометра ДРОН-3М. Анализ микроструктуры и морфологии полученных материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 VP Carl Zeiss. Для определения гранулометрического состава полученные порошки просеивали через набор сит с различными размерами ячеек (500, 400, 160, 50 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных серий экспериментов с использованием в качестве деформирующих устройств конуса и фрезы были получены порошковые материалы исследуемого состава. Рентгенофазовый анализ показал, что порошковый материал независимо от используемого деформиру-



Рис. 1. Схема установки СВС-измельчения с реактором закрытого типа (а), внешний вид деформирующих устройств (б).



Рис. 2. Дифрактограммы порошков, полученных с использованием деформирующего устройства в виде конуса (а) и фрезы (б).

ющего устройства состоит из двух фаз: карбида титана и железа (рис. 2).

На рис. 3 представлен характерный вид поверхности порошка, полученного в ходе CBC-измельчения с использованием деформирующего устройства в виде конуса. Установлено, что синтезированный порошок представляет собой агломераты мелких частиц (1–5 мкм) карбида титана и частиц железа. Частицы порошка преимущественно имеют неправильную скругленную форму.

На рис. 4 представлен характерный вид поверхности порошка, полученного в ходе CBC-измельчения с использованием деформирующего устройства в виде фрезы. Установлено, что морфология порошкового материала сильно отличается от морфологии порошков, полученных с помощью ротора в виде конуса. Форма частиц становится оскольчатой. Предполагается, что это связано в первую очередь с повышением интенсивности деформации при использовании фрезы. Это объясняется тем, что в ходе процесса СВСизмельчения происходит более интенсивный размол и перемешивание неостывших продуктов синтеза, состоящих из частиц карбида титана и железа. Как показывают результаты СЭМ, представленные на рис. 3 и 4, тип деформирующего устройства оказывает сильное влияние на морфологию частиц к продукта.

При воздействии магнитным полем от постоянного магнита все частицы выстраивались вдоль линий намагниченности, что свидетельствует о



Рис. 3. Морфология и структура поверхности частиц порошка при использовании конуса.



Рис. 4. Морфология и структура поверхности частиц порошка при использовании фрезы.



Рис. 5. Распределение частиц порошка по фракциям при использовании конуса (а) и фрезы (б).

ферромагнитной природе полученного порошкового материала.

В ходе проведения экспериментов по СВС-измельчению было замечено, что 30 мас. % заготовки составлял неизмельченный спек синтезированного материала, находящийся снизу, в месте контакта заготовки и реактора. Это связано с тем, что инициирование реакции горения происходит с нижнего торца заготовки и, пока фронт горения доходит до противоположного конца, его нижняя часть успевает остыть, а расплавленное железо закристаллизоваться; второй причиной является повышенный теплоотвод в месте контакта заготовки и дна реактора. По мере разогрева реактора от теплоты, выделяемой при синтезе заготовок, количество неизмельченного спека уменьшается и составляет 10–15%. На рис. 5 представлены гистограммы распределения частиц измельченных порошков по фракциям в зависимости от применяемого деформирующего устройства: конуса (рис. 5а) или фрезы (рис. 5б).

Как можно заметить, при использовании ротора в виде конуса основная фракция порошкового материала (33 мас. %) приходится на размер частиц от 160 до 400 мкм, затем следует фракция (23 мас. %) частиц размером от 50 до 160 мкм. На долю частиц размером менее 50 мкм приходится 16 мас. %. При использовании деформирующего устройства в виде фрезы основной фракцией (35 мас. %) являются частицы размером от 50 до 160 мкм, при этом доля частиц менее 50 мкм увеличивается до 21 мас. %. Из полученных данных можно сделать вывод, что тип используемого деформирующего устройства влияет на гранулометрический состав получаемого порошкового материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате CBC-измельчения были получены порошковые материалы на основе карбида титана с 30 мас. % железной составляющей. Полученные материалы обладали ферромагнитными свойствами.

Показано, что в зависимости от используемого деформирующего устройства (конуса или фрезы) изменяется гранулометрический состав и морфология получаемых порошковых материалов. При использовании конуса основная фракция порошкового материала (33%) приходится на размер частиц от 160 до 400 мкм, затем следует фракция (23%) частиц размером от 50 до 160 мкм. На долю частиц размером менее 50 мкм приходится 16%. Преимущественно частицы порошка обладали неправильной скругленной формой. При использовании деформирующего устройства в виде фрезы основной фракцией (35%) являются частицы размером от 50 до 160 мкм, при этом доля частиц менее 50 мкм увеличивается до 21%. В случае использования фрезы в полученных порошковых материалах преобладала доля частиц оскольчатой формы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование полученных порошковых материалов проводилось с использованием оборудования Распределительного центра коллективного пользования ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бажин П.М., Столин А.М., Михеев М.В., Ковалев И.Д. Синтез порошкового материала на основе MoSi₂ в условиях воздействия давления со сдвигом // Новые огнеупоры. 2018. №. 10. С. 65–67. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-10-65-67
- 2. Бажин П.М., Столин А.М., Михеев М.В., Алымов М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом // Докл. Академии наук. 2017. Т. 473. № 5. С. 568–571.
- 3. *Михеев М.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе дисилицида молибдена в условиях давления со сдвигом: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.17.Черноголовка. 2018. 141 с.
- Shulga G.I., Kolesnichenko A.O., Scherbakov I.N., Lebedinsky I.Y. Forming Surface Quality During Deep Extraction of Products from Sheet Steels under Conditions of Combined Mechanical-Physical-Chemical Exposure // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2188. № 1. P. 020018. https://doi.org/10.1063/1.5138392
- Asnafi N., Alveflo A. 3D Metal Printing of Stamping Tools & Dies and Injection Molds // The 11th Tooling Conference and Exhibition (TOOLING 2019). Aachen. (May 12–16). 2019.
- Кубанова А.Н., Сергеев А.Н., Добровольский Н.М., Гвоздев А.Е., Медведев П.Н., Малий Д.В. Особенности материалов и технологий аддитивного производства изделий // Чебышевский сборник. 2019. Т. 20. № 3(71). https://doi.org/10.22405/226-8383-2019-20-3-453-477
- 7. Иноземцев В.Е., Крукович М.Г. Обеспечение качества поверхности металлических изделий при комплексных методах обработки // Вестн. Брянского гос. техн. ун-та. 2018. № 7(68).
- Kim U.S., Park J.W. High-Quality Surface Finishing of Industrial Three-Dimensional Metal Additive Manufacturing Using Electrochemical Polishing // Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol. 2019. V. 6. № 1. P. 11–21. https://doi.org/10.1007/s40684-019-00019-2
- Singh P., Singh L., Singh S. Manufacturing and Performance Analysis of Mechanically Alloyed Magnetic Abrasives for Magneto Abrasive Flow Finishing // J. Manuf. Processes. 2020. V. 50. P. 161–169. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.12.033
- Акулович Л.М. Ферроабразивные порошки для магнитно-абразивной обработки металлических поверхностей. Минск: БГАТУ, 2015. 284 с.
- Gao Y., Zhao Y., Zhang G., Zhang G., Yin F. Polishing of Paramagnetic Materials Using Atomized Magnetic Abrasive Powder // Mater. Manuf. Processes. 2019. V. 34. № 6. P. 604–611. https://doi.org/10.1080/10426914.2018.1532087

- Майборода В.С., Слободянюк И.В., Джулий Д.Ю. Магнитно-абразивная обработка деталей сложной формы. Житомир: "Рута", 2017. 272 с.
- 13. Акулович Л.М., Сергеев Л.Е., Лебедев В.Я. Основы магнитно-абразивной обработки металлических поверхностей. Минск: БГАТУ, 2012. 316 с.
- 14. Kovaliova S., Sepelak V., Grigoreva T., Zhornik V., Kiseleva T., Khomich M., Lyakhov N. Mechanosynthesis of Composites in Chemically Non-reacting and Exothermically Reacting Systems for Magnetic Abrasive

Media // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13560– 13572. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2463-5

 Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Ковалева С.А., Ворсина И.А., Анчаров А.И., Восмериков С.В., Ляхов Н.З. Получение композитов железо/α-оксид алюминия для приготовления магнитно-абразивных материалов // Упорядочение в минералах и сплавах. 2016. С. 75–78.