

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 12, 2021

| | |
|--|------|
| Фазовые равновесия в системе Cd–Ga–As–Te <i>Г. Д. Нипан</i> | 1281 |
| Твердые растворы $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{V}_x$, излучающие в ближнем ИК-диапазоне <i>А. В. Благин, Л. В. Благина, Л. С. Лунин, И. Г. Попова</i> | 1286 |
| Одностадийный синтез нанокompозитов на основе CdSe и исследование их проводимости <i>М. Н. Кокорина, А. К. Корытцева, Е. В. Зайцева, А. В. Будруев, В. В. Карзанов, Е. В. Сулейманов, А. Е. Баранчиков</i> | 1292 |
| Синтез и дефекты структуры, обусловленные получением алмаза в двойных системах графит–М (М – Sn, Pb) <i>Е. А. Екимов, М. В. Кондрин, С. Г. Ляпин, Ю. Б. Лебедь, П. В. Энкович, Р. А. Хмельницкий</i> | 1306 |
| Влияние температуры отжига на структуру и свойства поверхности пористого TiNi <i>К. М. Дубовиков, А. С. Гарин, Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, А. А. Шишелова, М. А. Ковалёва</i> | 1314 |
| Фотохимическое конструирование полиоксометаллатных комплексов молибдена в алюмосиликатных матрицах и их термопревращение <i>В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова, И. П. Кажуро</i> | 1322 |
| Ультратонкая рентгеновская эмиссионная и инфракрасная спектроскопии в исследовании функциональных наноразмерных пленок на InP <i>И. Я. Миттова, К. А. Барков, В. А. Терехов, Б. В. Сладкопечев, А. А. Самсонов, Е. В. Томина, А. Н. Лукин</i> | 1330 |
| Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе K^+ , $\text{Ba}^{2+}\ \text{Vg}^-$, MoO_4^{2-} <i>Е. Г. Данилушкина, И. К. Гаркушин, Н. С. Тарасова</i> | 1337 |
| Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, активированных магнием и бором <i>С. М. Маслובהва, И. Н. Ефремов, И. В. Бирюкова, М. Н. Палатников</i> | 1344 |
| Особенности передачи энергии в нанокompозитах оксида цинка с оксидами эрбия и иттербия <i>И. О. Собина, В. Ю. Тимошенко, С. В. Савилов, А. Ю. Стеблянко, А. Н. Баранов</i> | 1352 |
| Изоморфное замещение неодима на висмут в молибдате $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ <i>К. А. Чебышев, Л. В. Пасечник, Н. И. Селикова, Т. С. Бережная, А. А. Заболотный, А. В. Игнатов</i> | 1359 |
| Получение и свойства предкерамических олигоборсилазанов <i>С. В. Жукова, П. А. Стороженко, О. Г. Рыжова, А. И. Драчев, М. Г. Кузнецова, П. А. Тимофеев</i> | 1365 |
| Высокотемпературный синтез материалов в системе Cr–Mo–Al–C <i>В. А. Горшков, Д. Ю. Ковалев, О. Д. Боярченко, А. Е. Сычев</i> | 1373 |
| Получение крупнокристаллических сплавов на основе вольфрама методом бестигельной электронно-лучевой плавки <i>Н. П. Бобырь, А. В. Голубева, Н. Н. Преснякова, В. А. Степанов, Д. И. Кочетов, Р. А. Федосеев, В. А. Барсук, А. А. Медников, А. В. Спицын</i> | 1380 |
| Поправка | 1390 |

УДК 548.3548.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cd–Ga–As–Te

© 2021 г. Г. Д. Нипан*

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

*e-mail: nipan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 11.08.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принята к публикации 01.09.2021 г.

Изотермическая x – y – z -субсолидусная диаграмма, блок-схема невариантных равновесий и модель p – T -проекции p – T – x – y – z -фазовой диаграммы системы Cd–Ga–As–Te построены методом топологического моделирования на основе p – T - x -фазовых диаграмм шести бинарных систем, а также фрагментарных сведений о T – x – y -диаграммах четырех тройных систем (изотермические сечения, проекции поверхностей ликвидуса и политермические разрезы). Проанализированы фазовые равновесия с участием расплава и пара. Показано, что композит Cd_3As_2 –CdTe–GaAs может находиться в равновесии как с паром кадмия, так и с паром мышьяка. Предложено использование, наряду с композитом, твердого раствора $Ga(Cd)_2Te(As)_3$, обладающего сравнительно низкой летучестью.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, фазовые равновесия

DOI: 10.31857/S0002337X21120125

ВВЕДЕНИЕ

Возрождение интереса к давно известному арсениду кадмия Cd_3As_2 связано с тем, что дираковский полуметалл Cd_3As_2 может рассматриваться как трехмерный аналог графена [1]. Однако получение гомогенной кристаллической фазы заданного состава осложняется нестехиометрией и полиморфизмом Cd_3As_2 [2], а соотношение парциальных давлений Cd и As_4 при нанесении пленки Cd_3As_2 заметно влияет на физические свойства получаемого материала, например гетероструктуры $Cd_3As_2/CdTe/GaAs$ [3].

При выборе условий воспроизводимого использования гетероструктуры представляют интерес термодинамическая стабильность композита Cd_3As_2 –CdTe–GaAs и фазовые превращения, которые с ним происходят при изменении температуры. Решение этих задач предполагает подробный анализ фазовых равновесий с участием кристаллических фаз, расплава и пара в системе Cd–Ga–As–Te.

Сведения о p – T – x – y – z -фазовой диаграмме системы Cd–Ga–As–Te ограничиваются p – T - x -диаграммами бинарных систем Cd–As [4], Cd–Te [5], Ga–As [6] и Ga–Te [7], в которых образуются стабильные кристаллические фазы на основе Cd_3As_2 , $CdAs_2$, CdTe, GaAs, GaTe и Ga_2Te_3 . Вырожденная эвтектическая T – x -диаграмма Cd–Ga [8] и преимущественное парциальное давление Cd по сравнению с Ga [9] позволяют построить p – T - x -диаграмму Cd–Ga. Кристаллическая фаза

As_2Te_3 , образующаяся в системе As–Te, инконгруэнтно плавится [10] и сублимируется [11]. В результате на p – T -проекции p – T - x -диаграммы As–Te линии дивариантных равновесий As_2Te_3 –пар располагаются между моновариантными линиями As_2Te_3 –As–пар и As_2Te_3 –Te–пар [11], которые экспериментально совпадают с линиями сублимации As и Te [12, 13]. В системе Cd–Ga–As тройные соединения не образуются, поверхность первичной кристаллизации GaAs занимает большую часть концентрационного треугольника [14] и в паре находятся кадмий и мышьяк. Подобным образом, при отсутствии тройного соединения, в системе Cd–As–Te значительная часть треугольника составов принадлежит поверхности кристаллизации CdTe [15], но в паре присутствуют все компоненты. Согласно [16], в системе Ga–As–Te образуется протяженный твердый раствор $(Ga_2Te_3)_{1-x}(GaAs)_x$ ($0 < x \leq 0.67$). Существование твердого раствора $(Ga_2Te_3)_{1-x}(CdTe)_x$ ($0 < x \leq 0.25$) и нестехиометрической фазы на основе тройного соединения $CdGa_2Te_4$ в системе Cd–Ga–Te подтверждается всеми авторами [17–20], но описание фазовых равновесий с участием твердого раствора $(CdTe)_{1-y}(Ga_2Te_3)_y$ различается. Авторы [18] выделяют две отдельные изоструктурные фазы – α ($0 \leq y \leq 0.1$) и β ($0.23 \leq y \leq 0.27$, $570 \leq t \leq 870^\circ C$), а по мнению авторов [20], твердый раствор ($0 < y \leq 0.25$) расслаивается в узком интервале концентраций и температур.

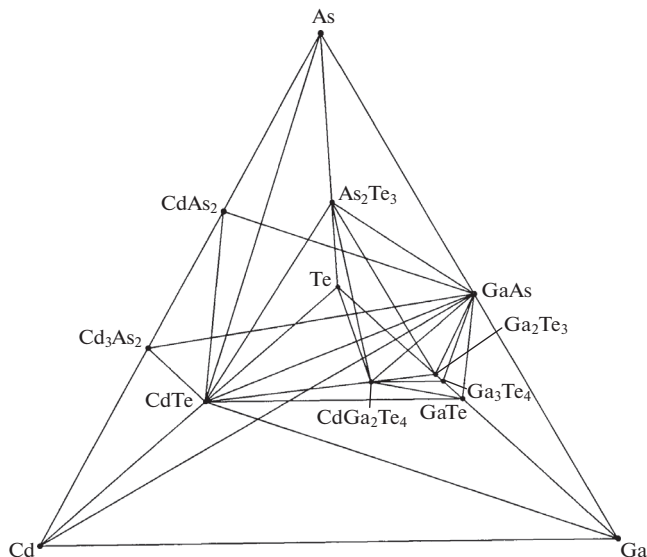


Рис. 1. Изотермическая x - y - z -субсолидусная фазовая диаграмма системы Cd–Ga–As–Te.

В настоящей работе проанализированы фазовые равновесия с участием кристаллических фаз, расплава и пара в четверной системе Cd–Ga–As–Te с помощью проекций p - T - x - y - z -диаграммы. Особенное внимание обращено на композит Cd₃As₂–CdTe–GaAs, представляющий интерес для полупроводникового материаловедения.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА СУБСОЛИДУСНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Cd–Ga–As–Te

На рис. 1 приведен изотермический концентрационный тетраэдр фазовых равновесий системы Cd–Ga–As–Te ($T \leq 300$ K) без поверхностей пара, которые практически принадлежат грани Cd–As–Te. Кристаллические фазы на основе соединений представлены стехиометрическими фигуративными точками и твердые растворы не рассматриваются. В таком приближении в результате тетрангуляции выделяются тринадцать тетраэдров, отвечающих равновесиям между четырьмя кристаллическими фазами и паром (V). Треугольник композита Cd₃As₂–CdTe–GaAs заключен между тетраэдрами Cd–Cd₃As₂–CdTe–GaAs и Cd₃As₂–CdAs₂–CdTe–GaAs. Давление насыщенного пара в соответствующих равновесиях задают фазовые смеси Cd–Cd₃As₂ и Cd₃As₂–CdAs₂, и пар над композитом Cd₃As₂–CdTe–GaAs может изменять состав от практически 100 ат. % Cd до 3 ат. % Cd–97 ат. % As [21].

БЛОК-СХЕМА НОНВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Cd–Ga–As–Te

Использование тетраэдра для описания фазовых равновесий с участием расплава (L) не пред-

ставляется возможным, и на рис. 2 представлена блок-схема неинвариантных равновесий в системе Cd–Ga–As–Te. Символами обозначены неинвариантные равновесия: кристалл–расплав–пар (SLV) для чистых компонентов – O_{Cd} , O_{Ga} , O_{As} и O_{Te} ; кристалл(1–2)–расплав–пар ($SSLV$) в бинарных системах e_1 – e_{13} ; кристалл(1–2–3)–расплав–пар ($SSSLV$) в тройных системах E_1 – E_{20} и кристалл(1–2–3–4)–расплав–пар ($SSSSLV$) в четверной системе N_1 – N_{12} . Стабильные равновесия с участием кристаллической фазы Ga₃Te₄ при температурах появления расплава не обнаружены [7] и на блок-схеме не рассматриваются. Стрелки соответствуют моновариантным равновесиям с участием расплава и пара, подходящим к неинвариантным равновесиям и связывающим системы разной компонентности.

p - T -ПРОЕКЦИЯ p - T - x - y - z -ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Cd–Ga–As–Te

Блок-схема не содержит сведений о давлении и температуре, при которых реализуется неинвариантное равновесие, и на рис. 3 представлена модель p - T -проекции p - T - x - y - z -фазовой диаграммы системы Cd–Ga–As–Te. Отдельно приведены p - T -проекции одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентных систем из-за наложения линий моновариантных равновесий и практического совпадения точек вырожденных неинвариантных равновесий с участием кадмия и галлия. Для упрощения не рассматриваются расщепление в расплаве или твердом растворе, а также полиморфные превращения. Тройная точка галлия O_{Ga} и точки неинвариантных равновесий с его участием вынесены за пределы экспериментально исследованной (p , T)-области.

Линии сублимации кристаллов и испарения расплавов кадмия, галлия, мышьяка и теллура на рис. 3а отмечены как I –4 и I' –4'. Моновариантные линии в двойных, тройных и четверной системах (рис. 3б–3г) с участием кристаллических Cd, Ga, As и Te практически совпадают с линиями I –4. В системах Cd–As и Ga–Te появляются моноварианты Cd₃As₂–CdAs₂– V (рис. 3б, линия 5) и GaTe–Ga₂Te₃– V (рис. 3б, линия 9), с которыми совпадают моноварианты тройных и четверной систем, отвечающие равновесиям с участием Cd₃As₂–CdAs₂ и GaTe–Ga₂Te₃ (рис. 3в, 3г, линии 5 и 9). Для бинарных систем существуют линии условно моновариантных равновесий, соответствующие конгруэнтной сублимации кристаллических фаз на основе Cd₃As₂ (рис. 3б, линия 6), CdTe (рис. 3б, линия 7), GaTe (рис. 3б, линия 8) и, вероятно, GaAs. В тройной системе Cd–Ga–Te появляется моноварианта сублимации трех кристаллических фаз CdTe–GaTe–CdGa₂Te₄– V (рис. 3в, линия 12), на которую в четверной системе накладывается линия CdTe–GaAs–GaTe–CdGa₂Te₄– V (рис. 3г, линия 12).

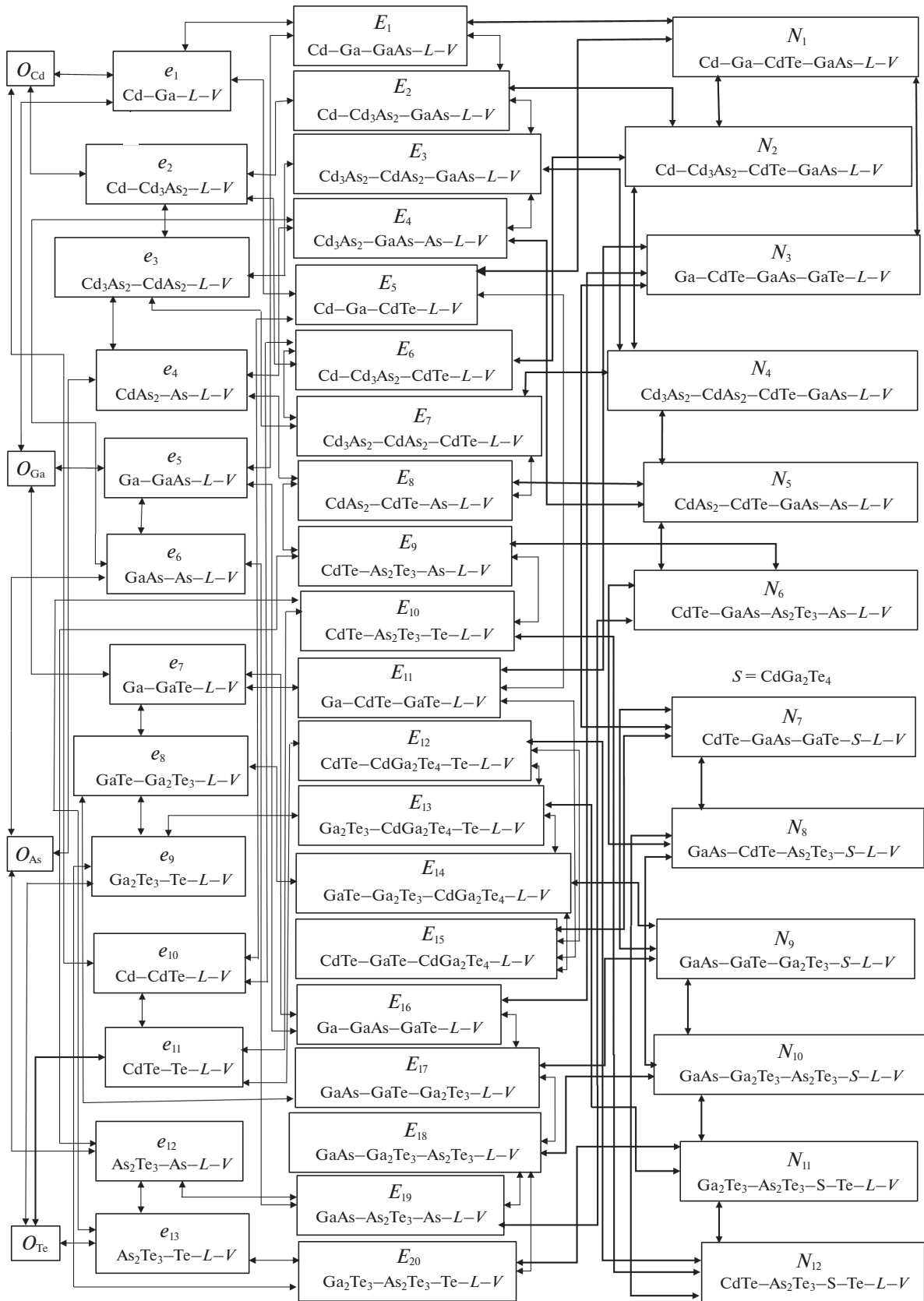


Рис. 2. Блок-схема невариантных равновесий в системе Cd–Ga–As–Te.

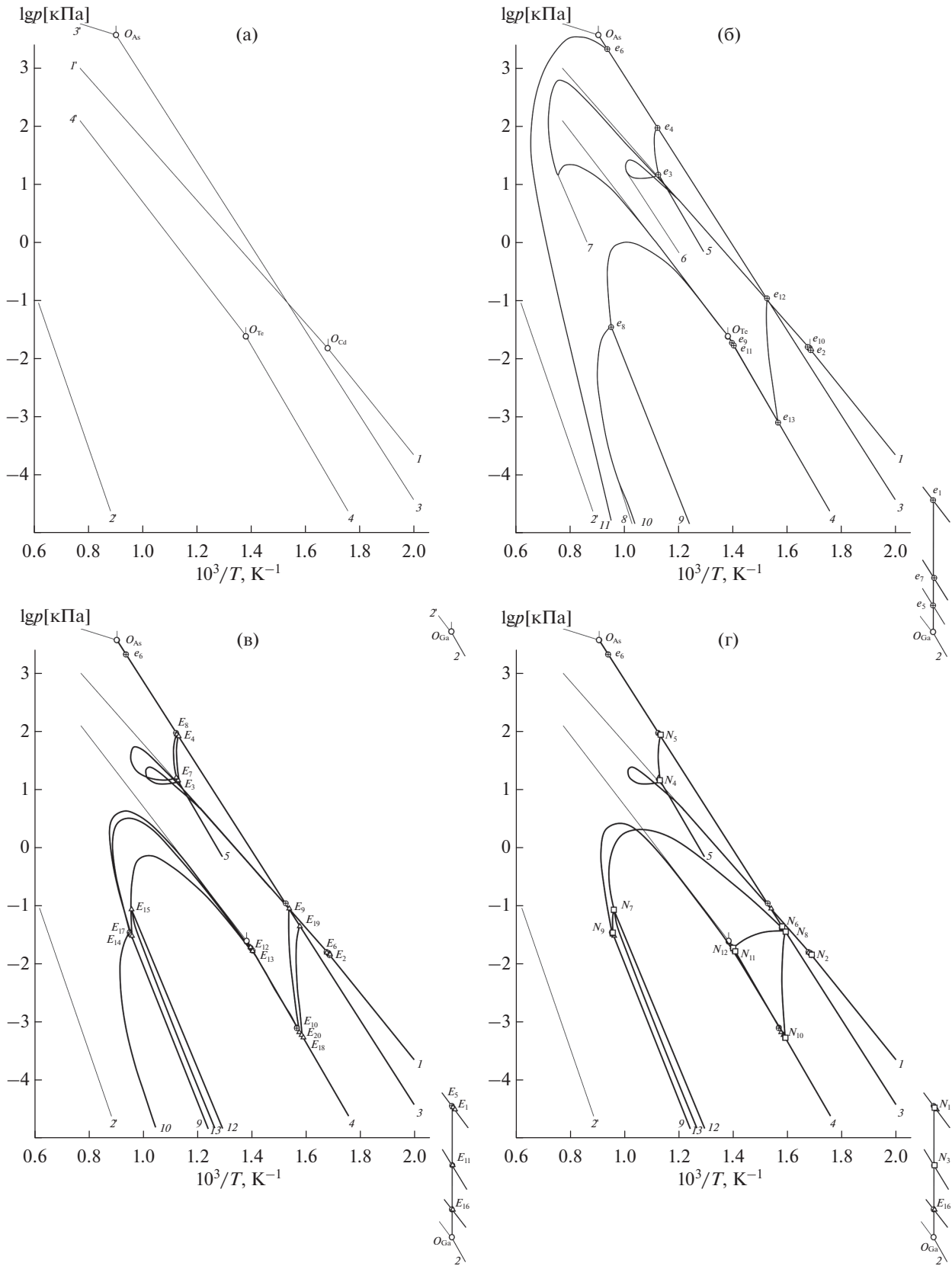


Рис. 3. Модель p - T -проекция p - T - x - y - z -фазовой диаграммы системы Cd-Ga-As-Te: а – однокомпонентные системы, б – двухкомпонентные системы, в – трехкомпонентные системы, г – четырехкомпонентная система.

p–T-Область дивариантного равновесия Cd_3As_2 –CdTe–GaAs–*V* располагается между новариантами Cd– Cd_3As_2 –CdTe–GaAs–*V* (рис. 3, линия 1– N_2), Cd_3As_2 –CdAs₂–CdTe–GaAs–*V* (рис. 3, линия 5– N_4) и Cd_3As_2 –CdTe–GaAs–*L–V* (рис. 3, кривая N_2 – N_4). Получение при заданной температуре композита Cd_3As_2 –CdTe–GaAs с воспроизводимым составом фаз предполагает подбор парциальных давлений легколетучих кадмия и мышьяка. Возможно, твердый раствор на основе Ga_2Te_3 с заданным содержанием Cd и As, обладающий меньшей летучестью из-за преимущественного содержания в насыщенном паре теллура (рис. 3, линия 4), окажется более перспективным для полупроводникового материаловедения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом топологического моделирования на основе *p–T–x*-фазовых диаграмм бинарных систем и *T–x–y*-диаграмм тройных систем построены изотермическая *x–y–z*-субсолидусная диаграмма, блок-схема новариантных равновесий и модель *p–T*-проекции *p–T–x–y–z*-фазовой диаграммы системы Cd–Ga–As–Te. Проанализированы равновесия с участием кристаллических фаз, расплава и пара. Показано, что получение при заданной температуре композита Cd_3As_2 –CdTe–GaAs с воспроизводимым составом фаз определяется парциальными давлениями кадмия и мышьяка.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grasse I., Sankar R., Lee W.-L., Akrap A., Orlita M. 3D Dirac Semimetal Cd_3As_2 : A Review of Materials Properties // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2. № 12. P. 120303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.120302>
2. Нунан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование сублимации Cd_3As_2 // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 2. С. 325–328.
3. Zhang S.X., Zhang J., Wu Y., Kang T.T., Li N., Qiu X.F., Chen P.P. Effect of Cd/As Flux Ratio and Annealing Process on the Transport Properties of Cd_3As_2 Films Grown by Molecular Beam Epitaxy // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. № 10. P. 106405. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abc048>
4. Нунан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Геометрическая модель *p–T–x*-фазовой диаграммы системы Cd–As // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1987. Т. 23. № 9. С. 1423–1428.
5. Guskov V.N., Izotov A.D. Thermodynamic Principles of the Synthesis of CdTe, ZnTe, and CdZnTe Solid Solutions // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 13. P. 1409–1433. <https://doi.org/10.1134/S0020168508130025>
6. Давыдов А.В., Зломанов В.П. Оптимизация термодинамических свойств и фазовой диаграммы системы Ga–As // *Неорган. материалы.* 1994. Т. 30. № 3. С. 325–332.
7. Зломанов В.П., Новоселова А.В. *P–T–x*-Диаграммы состояния систем металл–халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
8. Mozer Z., Dutkiewicz J., Gasior W., Salawa J. The Cd–Ga (Cadmium–Gallium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1988. V. 9. № 6. P. 691–694. <https://doi.org/10.1007/BF02883170>
9. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500 K // *Can. Metall. Quart.* 1984. V. 23. P. 309–313. <https://doi.org/10.1179/cmq.1984.23.3.309>
10. Okamoto H. As–Te (Arsenic–Tellurium) // *J. Phase Equilib. Diff.* 2010. V. 31. № 2. P. 207. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9658-z>
11. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. Torsion Vapour Pressure and Sublimation Enthalpies of Arsenic Triselenide and Tritelluride // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. № 1. P. 24–29. <https://doi.org/10.1021/je060083k>
12. Goksen N.A. The As (Arsenic) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. V. 10. № 1. P. 11–21. <https://doi.org/10.1007/BF02882166>
13. Brebrick R.F. The Cd–Te Phase Diagram // *CALPHAD: Comput. Coupling. Phase Diagrams Thermochem.* 2010. V. 34. P. 434–440. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.011>
14. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Бабиевская И.З., Пашкова О.Н. Фазовые равновесия в тройной системе Cd–Ga–As // *Неорган. материалы.* 1987. Т. 23. № 8. С. 1241–1246.
15. Лакиза С.Н., Олексеюк И.Д. Взаимодействие фаз в системе Cd–As–Te // *Журн. неорган. химии.* 1977. Т. 22. № 7. С. 1925–1931.
16. Panish M.B. The Ternary Condensed Phase Diagram of the Ga–As–Te System // *J. Electrochem. Soc.* 1967. V. 114. № 1. P. 91–95. <https://doi.org/10.1149/1.2426516>
17. Демина Т.В., Дерид О.П. Диаграмма состояния системы кадмий–галлий–теллур // *Физика сложных полупроводниковых соединений.* Кишинев: Штиинца, 1979. С. 118–127.
18. Дерид О.П., Демина Т.В., Маркус М.М., Радауцан С.И. Диаграмма состояния системы CdTe– Ga_2Te_3 // *Изв. АН Молд.ССР. Сер. физ., техн. и мат. наук.* 1976. № 2. С. 56–59.
19. Bredol M., Leute V. Solid State Reactions in the Quasi-binary System $Ga_2Te_3/CdTe$ // *J. Solid State Chem.* 1985. V. 60. № 1. P. 29–40. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90160-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90160-4)
20. Leute V., Bolwin V. Ordering and Demixing in the System $In_2Te_3/Ga_2Te_3/Cd_3Te_3$ // *Solid State Ionics.* 2001. V. 141–142. P. 279–287. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00762-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00762-7)
21. Нунан Г.Д., Аронов А.Н. Расщепление полиэдра халькопирита в изотермическом тетраэдре Zn–Cd–Ge–As // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 119–124. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020141>

УДК 538.915

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$, ИЗЛУЧАЮЩИЕ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

© 2021 г. А. В. Благин¹, Л. В. Благина², Л. С. Лунин³, И. Г. Попова¹, *

¹Донской государственный технический университет, пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, 344000 Россия

²Московский государственный технический университет гражданской авиации,
Кронштадтский бул., 20, Москва, 125993 Россия

³Южно-Российский политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: inna111109@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 06.08.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

Обсуждаются процессы формирования твердых растворов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$ с изовалентным легированием (Bi) в условиях метода зонной перекристаллизации градиентом температуры. Рассмотрены физико-технологические аспекты роста слоев твердых растворов и кинетические параметры процесса. Предложен механизм формирования дислокационной структуры исследуемых материалов. Изучены структура, электрофизические и оптические свойства твердых растворов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaSb}$. Выявлены закономерности формирования энергетического спектра материалов, не наблюдаемые для бинарных составляющих твердого раствора, в частности, расширение диапазона составов с прямыми переходами. Рассмотрены возможности приборного применения исследуемых многокомпонентных материалов.

Ключевые слова: ближний ИК-диапазон, светоизлучающие твердые растворы, зонная перекристаллизация градиентом температуры

DOI: 10.31857/S0002337X21120010

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрастает интерес к материалам ближнего ИК-диапазона (от 0.8 до 3 мкм) [1–3]. Создаются новые устройства на их основе, с помощью которых проводятся важные исследования в области медицины, экологии, а также в сфере безопасности жизнедеятельности. Участок спектра 1.8–2.5 мкм важен для решения задач лазерной спектроскопии газов и телеметрии [3, 4], а также низкотемпературной пирометрии [5]. Для анализа атмосферных загрязнений удобна полоса 2.3–2.5 мкм (в этом окне имеет место существенное поглощение излучения молекулами метана, угарного газа и оксида азота [1]). Поэтому сохраняется актуальность исследования материалов ближнего ИК-диапазона. В их числе – многокомпонентные твердые растворы, выращиваемые на подложках GaSb [1, 6, 7].

В настоящее время отмечается растущий интерес к антимонидным и висмутосодержащим полупроводниковым системам [8–15]. Это связано с тем, что в них возможно формирование непрерывного ряда твердых растворов, что существен-

но расширяет диапазон электрофизических параметров приборов на их основе.

Особый интерес представляет возможность изменять состав твердого раствора и получать необходимые спектральные характеристики, что реализуется при формировании мезоструктуры и/или легировании изовалентными примесями (для традиционно используемых соединений это, например, Al, N, Bi) [14, 15]. В работах [16–18] показано, что обогащение расплава, из которого осуществляется рост эпитаксиального слоя, висмутом способствует стабилизации состава и морфологии поверхности материала.

Целью настоящей работы является исследование процессов формирования и электрофизических свойств новых материалов – четырехкомпонентных твердых растворов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaSb}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Из работ [14, 19] следует, что в случае сопряжения бинарных составляющих с заметным различием постоянных решетки и термодинамических характеристик требуется модификация стандарт-

ной модели регулярных растворов, учитывающая формирование и распад ассоциатов на стадии роста. Начальное описание равновесия расплава и твердой фазы может быть осуществлено с использованием коэффициентов активности γ_{ij} и их значений γ_i^{CT} в жидкой фазе стехиометрического состава согласно уравнениям [17]

$$\frac{4\gamma_A\gamma_C}{\gamma_A^{\text{CT}}\gamma_C^{\text{CT}}} x_A x_C \exp\left\{\frac{\Delta S_{\text{пл}AC}}{RT} [T_{\text{пл}AC} - T]\right\} = \gamma_{AC}^S x_{AC}^S, \quad (1)$$

$$\frac{4\gamma_B\gamma_C}{\gamma_B^{\text{CT}}\gamma_C^{\text{CT}}} x_B x_C \exp\left\{\frac{\Delta S_{\text{пл}BC}}{RT} [T_{\text{пл}BC} - T]\right\} = \gamma_{BC}^S x_{BC}^S.$$

Эти коэффициенты связаны с параметрами взаимодействия и концентрациями компонентов уравнением для компонентов расплава [12]

$$RT \ln(\gamma_i) \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \alpha_{ij} x_j^2 + \sum_{\substack{k=1 \\ k > j}}^m \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq ik \neq i}}^m x_k x_j (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} + \alpha_{kj}). \quad (2)$$

Активности бинарных составляющих твердого раствора считаются равными единице, поэтому значения γ_i твердого вещества берутся из экспериментов по определению поверхностей раздела фаз (см., например, [10]). Оптимальное решение задачи, учитывающее ассоциирование в жидкой фазе, было предложено авторами [20, 21]. Предложенная в работе модель многокомпонентного расплава на основе т. н. избыточных термодинамических потенциалов (EFLCP) была использована нами при создании модуля для вычисления равновесных составов в общем случае N -компонентного твердого раствора ($N \leq 5$).

Для пятикомпонентной системы общее уравнение равновесия имеет вид:

$$RT \ln(\gamma_i) = \sum_{j \neq i}^n \alpha_{ij} x_j^2 + \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq i}^n (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) \times$$

$$\times x_j x_k + \left(2x_i - \frac{1}{2}\right) \sum_{j \neq i}^n \beta_{ij} x_j^2 + \quad (3)$$

$$+ \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq i}^n x_j x_k [(x_j - x_k) \beta_{kj} +$$

$$+ x_j (\beta_{ij} + \beta_{ik}) + (1 - 2x_j) \psi_{ijk}],$$

где R – газовая постоянная; x_i – концентрация i -го компонента в жидкой фазе; α_{ij} , β_{ij} , ψ_{ijk} – параметры модели EFLCP ($\alpha_{AB} = F_{AB} - (F_A + F_B)$, где F_A и F_B – энергии Гиббса компонентов A и B соответственно, F_{AB} – то же для их смеси), рассчитанные по химпотенциалам компонентов жидкой фазы [1, 16] $\alpha_{ij} = 2(\mu_{ij}^{0l} - \mu_i^{0l} - \mu_j^{0l} + RT \ln 4)$.

$$\mu_i^{0l} = H_i^0(T) - TS_i^0 = H_{i,298}^0 +$$

$$+ \int_{298}^{T_{\text{пл},i}} C_{p,i}^S dT + \Delta H_{\text{пл},i} + \int_{T_{\text{пл},i}}^T C_{p,i}^l dT - \quad (4)$$

$$- T \left(S_{i,298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{пл},i}} \frac{C_{p,i}^S}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл},i}}{T_{\text{пл},i}} + \int_{T_{\text{пл},i}}^T \frac{C_{p,i}^l}{T} dT \right),$$

где $H_{i,298}^0$, $S_{i,298}^0$, $C_{p,i}^S$, $C_{p,i}^l$, $T_{\text{пл},i}$, $\Delta H_{\text{пл},i}$ – теплота и энтропия плавления, теплоемкости кристалла и расплава при постоянном давлении, температура плавления и избыточная энтропия. Данные по твердым растворам, в состав которых входит висмут, взяты из [17, 18]. Вторая группа констант (“бета-коэффициенты”) – значения приращений свободной энергии при образовании двойных (типа AB) ассоциатов, определяемых по диаграммам плавкости бинарных и квазибинарных соединений,

$$\beta_{ij} = \frac{9}{2} (\mu_{ij}^0 - \mu_i^0 + \mu_j^0 + \mu_{ij}^0).$$

Коэффициенты Ψ_{ijk} представляют собой приращение свободной энергии при образовании тройных ассоциатов $A-B-C$:

$$\Psi_{ijk} = 9 \left(\mu_{ijk}^0 - \frac{2}{3} (\mu_{ij}^0 + \mu_{ik}^0 + \mu_{jk}^0) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{3} (\mu_i^0 + \mu_j^0 + \mu_k^0) + RT \ln \left(\frac{16}{27} \right) \right),$$

где μ_{ij}^0 – химпотенциал i - j -пар твердого раствора.

Показатели бинарного взаимодействия α_{AB} , α_{CD} , α_{CE} и α_{DE} определялись регрессией по сечениям концентрационных поверхностей. Избыточные потенциалы 6 бинарных составляющих $A^{III}B^V$ пятикомпонентной системы были рассчитаны по исходным параметрам μ^0 :

$$\mu_{ij}^l = \mu_{ij}^{0l} + RT [\ln(x_i x_j) + \ln(\gamma_i \gamma_j)].$$

Указанные составляющие AD , AE , BD , BE , CD , CE обуславливают возможность твердофазных превращений трех типов (попарно друг с другом), что приводит к выравниванию химпотенциалов. Постоянная решетки слоя рассчитывается по закону Вегарда [1, 17], для вычисления параметров активности γ используется аппроксимация квазихимического приближения. Влияние упругих напряжений учитывается функциями δ_{ij}^{mut} , рассчитываемыми по упругим постоянным пар $A^{III}-B^V$. Таким образом, твердая фаза системы $A-B-C-D-E$ описывается системой уравнений

Таблица 1. Составы жидкой фазы (концентрации компонентов X_i^L) и твердого раствора (x, y) $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($T = 903 \text{ K}$)

| № | x | y | X_{Ga}^L | X_{Sb}^L | X_{Bi}^L | X_{In}^L |
|---|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 0.002 | 0.018 | 0.26 | 0.15 | 0.48 | 0.11 |
| 2 | 0.002 | 0.022 | 0.24 | 0.17 | 0.50 | 0.09 |
| 3 | 0.003 | 0.015 | 0.20 | 0.14 | 0.58 | 0.08 |
| 4 | 0.003 | 0.012 | 0.18 | 0.17 | 0.57 | 0.08 |
| 5 | 0.007 | 0.022 | 0.14 | 0.15 | 0.64 | 0.07 |
| 6 | 0.007 | 0.022 | 0.14 | 0.12 | 0.66 | 0.08 |

$$\begin{cases} \delta_{AD}^{mut} = y_B y_E (\delta_1^{reac} - \delta_1^{def}) + y_C y_E (\delta_2^{reac} - \delta_2^{def}), \\ \delta_{AE}^{mut} = y_B y_D (-\delta_1^{reac} + \delta_1^{def}) + y_C y_D (-\delta_2^{reac} + \delta_2^{def}), \\ \delta_{BD}^{mut} = y_A y_E (-\delta_1^{reac} + \delta_1^{def}) + y_C y_E (-\delta_2^{reac} + \delta_2^{def}), \\ \delta_{BE}^{mut} = y_A y_D (\delta_1^{reac} - \delta_1^{def}) + y_C y_D (-\delta_3^{reac} + \delta_3^{def}), \\ \delta_{CD}^{mut} = y_A y_E (-\delta_2^{reac} + \delta_2^{def}) + y_B y_E (-\delta_3^{reac} + \delta_3^{def}), \\ \delta_{CE}^{mut} = y_A y_D (\delta_2^{reac} - \delta_2^{def}) + y_B y_D (\delta_3^{reac} - \delta_3^{def}). \end{cases} \quad (5)$$

Решаются любые 4 уравнения системы (5) (пятое уравнение линейно зависит от них [16]) при заданных температуре и концентрациях компонентов A и D . Затем определяется искомым состав жидкой фазы, т.е. x_A, x_B, x_C и x_D . Также решалась контрольная обратная задача: по составу расплава x_A, x_B, x_C, x_D рассчитывали температурное поле и концентрации компонентов твердой фазы. Необходимые для расчета данные (константы взаимодействия пар $A^{III}-B^V$ в твердой и жидкой фазах) были взяты из [12, 15, 17].

В табл. 1 приведены расчетные значения содержаний компонентов жидкой фазы (x_i обозначены здесь для наглядности как $X_{\text{Ga}}^L, X_{\text{Sb}}^L, X_{\text{In}}^L$ и X_{Bi}^L), равновесной с заданной твердой (вместо y_A и y_B введены обозначения: $x \rightarrow \text{Bi}$ и $y \rightarrow \text{In}$).

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительные эксперименты показали, что низкая растворимость Bi в GaSb может быть повышена при использовании тройных твердых растворов InGaSb .

Для выбора температурного диапазона были проведены теоретические оценки и пилотные эксперименты по отжигу подложек GaSb в присутствии предварительно перекристаллизованного висмута.

Состав твердых растворов на рис. 1: кривая 1 – GaSb , расплав Ga ; 2 – GaSb , расплав $\text{Ga}(0.5)\text{Bi}(0.5)$; 3 – InGaSb , расплав $\text{Ga}(0.5)\text{In}(0.5)$; 4 – GaSbBi ,

расплав $\text{Ga}(0.5)\text{Bi}(0.5)$; 5 – InGaSbBi , расплав $\text{Ga}(0.25)\text{Bi}(0.75)$, $T = 893-905 \text{ K}$.

Характер зависимостей сходен: кинетический режим в области тонких (до 80 мкм) расплавов с постепенным ростом скорости, диффузионный – в диапазоне расплавов с толщиной более 120 мкм (незначительный спад $v(\ell)$) и смешанный – в промежуточной области. На этом участке скорость перекристаллизации достигает максимума, около 1 мкм/мин. С увеличением содержания Bi скорость роста увеличивается (кривые 4, 5), что связано с устойчивостью локального градиента температуры в силу низкой теплопроводности висмута (7.9 Вт/(м К)) по сравнению с теплопроводностью индия (81.8 Вт/(м К)).

Распределение дислокаций по толщине эпитаксиальных слоев выращенных твердых растворов исследовалось методом послойного травления. Плотность дислокаций в подложечном антимониде галлия отличалась от таковой в твердом растворе; “прорастания” дислокаций через поверхность раздела не наблюдалось. По-видимому, на этой поверхности генерируются существенные

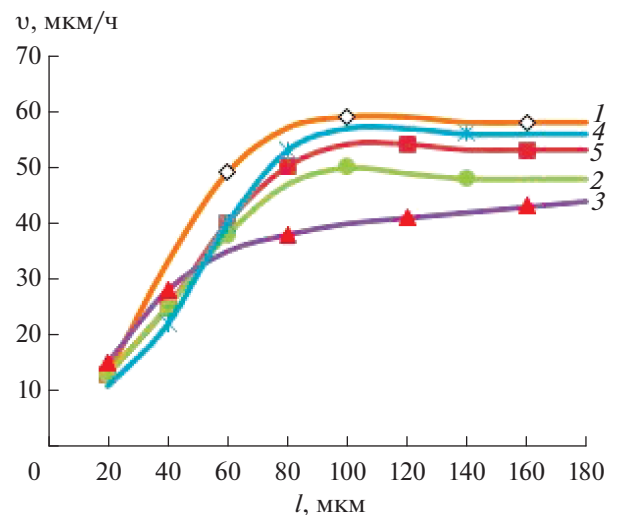


Рис. 1. Экспериментальные зависимости $v(\ell)$ процесса зонной перекристаллизации антимониды галлия.

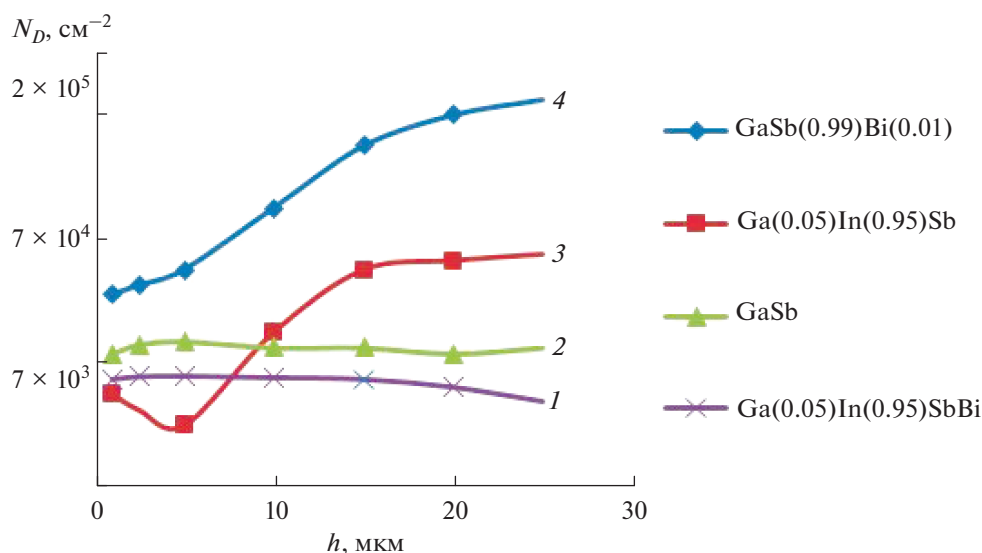


Рис. 2. Распределение плотности дислокаций по координате роста для четырехкомпонентной системы In–Ga–Sb–Bi (1); подложки GaSb (2); тройных систем Ga–In–Sb (3), Ga–Sb–Bi (4).

упругие напряжения, стабилизирующие состояние структуры эпитаксиальных слоев. Легирование висмутом растущего слоя, как видно на рис. 2, приводит к существенному снижению плотности дислокаций — до значения $N_D \approx 2 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$, т.е. более чем в 2 раза по сравнению с трехкомпонентной системой Ga–In–Sb (не содержащей Bi) исследуемой системы.

Причиной образования дислокаций является рассогласование кристаллических решеток GaSb и твердого раствора. Это было выявлено в результате исследований образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследование состава с помощью РФЭС осуществлялось на установке СЭР-1А (возбуждение по линии $K_\alpha \text{ Al}$, анализатор типа “цилиндрическое зеркало”; остаточное давление в камере 10^{-7} – 10^{-8} мм рт. ст.). На каждом этапе осуществлялось протравливание исследуемой поверхности ионами аргона (3 кэВ, плотность тока 15 мкА/см^2). Все контрольные точки были сняты вблизи подложки (на глубине до 1 $\mu\text{м}$). Отмечено падение концентрации одного из подложечных компонентов — сурьмы при увеличении содержания второго — галлия. Регулярное распределение наблюдалось только у In, что коррелирует с результатами анализа зависимостей $N_D(h)$ (рис. 2), на которых прослеживается более высокий ($h \approx 15 \text{ мкм}$) уровень дислокаций для тройного твердого раствора GaInSb (кривые 1, 2) по сравнению с соответствующим значением для антимонида галлия (кривая 3). То есть в первых монослоях многокомпонентного материала имеет место обеднение по сурьме с формированием нестехиометричного твердого раствора висмута. Это приводит к гене-

рации дислокаций, плотность которых возрастает по толщине слоя.

Исследования состава, осуществленные с использованием микроскопа FEI Quanta 200, оснащенного рентгеноспектральной системой EDAX (разрешение детектора 129 эВ ($K_\alpha \text{ Mn}$), частота счета до 10^5 имп./с), показали, что в твердом растворе $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ содержание Bi не превышает $x = 0.002$, что соответствует данным обзора [19]. В гетеросистеме In–Ga–Sb–Bi растворимость висмута повышается до 0.007 при концентрации индия $y = 0.015$.

Концентрация носителей заряда как функция координаты роста исследовалась по стандартной методике Холла. Погрешность не превышала 5%. Слой последовательно стравливался, на каждом этапе измерялось напряжение холловского поля, по которому определялась концентрация носителей заряда. На рис. 3 приведены зависимости $\lg n(h)$, где h — текущее значение толщины слоя, для составов с $x = 0.002$ (кривая 1) и 0.007 (кривая 2).

Можно выделить два участка: снижение концентрации на расстоянии 10–25 $\mu\text{м}$ от подложки, затем рост. При толщинах 50 $\mu\text{м}$ концентрация носителей заряда практически остается постоянной. Косвенно такой характер зависимостей говорит о повышенной дефектности твердого раствора вблизи подложки. Подвижность носителей составляла $(1.5\text{--}3.8) \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В с})$ в нелегированных эпитаксиальных слоях InGaSb и $(7.2\text{--}8.2) \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В с})$ в системе In–Ga–Sb–Bi.

На рис. 4 приведены спектры фотолюминесценции. Распределения мощности излучения в спектре и интегральной интенсивности излуче-

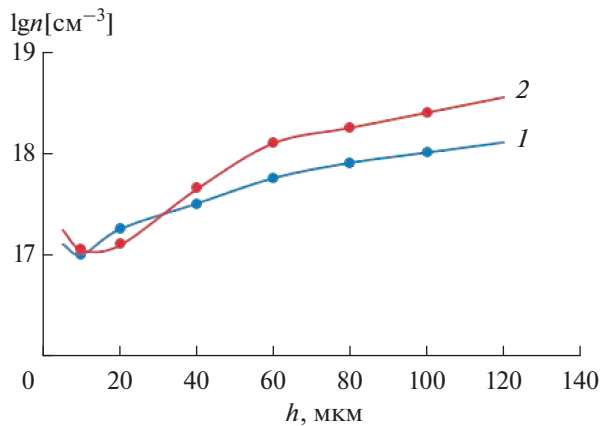


Рис. 3. Зависимости логарифма концентрации электронов от толщины твердого раствора $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$ с $x = 0.002$ (1), 0.007 (2) (температура и толщина расплава в обоих случаях: $T = 893$ К, $\ell = 150$ мкм).

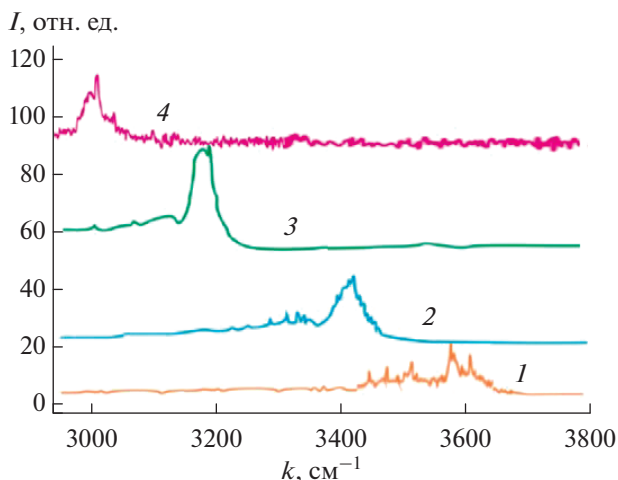


Рис. 4. Фотолуминесцентные характеристики: GaSb (1) и твердых растворов на его основе: InGaSb (2) и $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$ с $x = 0.002$ (3), 0.007 (4).

ния по координате роста изучали на косых шлифах эпитаксиальных слоев. Угол наклона исследуемой плоскости изменялся в пределах 10° – 300° . Погрешность в определении положения максимума краевых полос составляла ~ 0.005 эВ.

Для твердых растворов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$ с $x = 0.002$ и 0.007 пики с относительной интенсивностью не ниже 0.5 соответствовали диапазонам волнового числа 3200 ± 50 см^{-1} ($\lambda = 1.96$ мкм) и 3000 ± 50 см^{-1} ($\lambda = 2.1$ мкм) – кривые 3 и 4 соответственно, т.е. наблюдается сдвиг в сторону больших длин волн по сравнению с максимальной интенсивностью люминесценции антимонида галлия (3600 см^{-1} , или 1.73 мкм, кривая 1). Максимум фотолюминесцентного отклика для трехкомпонентной системы In-Ga-Sb занимает промежуточное положение ($\lambda = 1.84$ мкм, кривая 2).

Были сделаны также оценки потерь излучения в оптоволокнух, которые показали, что возможно их снижение до значений $\approx 10^{-2}$ дБ/км.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований процессов роста новых материалов инфракрасной оптоэлектроники – твердых растворов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaSb}$.

Проведены исследования кинетики роста твердых растворов. Получена зависимость скорости кристаллизации от координаты, вдоль которой наращивались эпитаксиальные слои системы In-Ga-Sb-Bi . Установлено, что в четырехкомпонентных твердых растворах, выращиваемых в поле температурного градиента, содержание висмута может возрасти до $x = 0.007$, что в тройных системах возможно только в условиях молекулярно-пучковой эпитаксии [14], а в больших концентрациях – только в присутствии As [15].

Изучены электрофизические параметры (концентрация носителей заряда и подвижность) и спектры фотолуминесценции полупроводниковых материалов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaSb}$.

Для твердых растворов с $x = 0.007$ наблюдалось смещение основного пика до $\lambda = 1.96$ мкм, что при аппроксимации для больших значений содержания висмута с хорошей точностью согласуется с расчетами [14] в приближении виртуального кристалла. Показано, что изученные структуры пригодны в качестве элементной базы излучающих устройств с длиной волны вблизи 2 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.В., Лукин Л.С., Ратушный В.И. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
2. Зеневич С.Г., Климчук А.Ю., Семенов В.М., Спиридонов М.В., Родин А.В. Измерения полностью разрешенного контура линии поглощения углекислого газа в полосе на $\lambda = 1.605$ мкм в столбе атмосферы методом гетеродинной спектроскопии высокого разрешения // Квантовая электроника. 2019. Т. 49. № 6. С. 604–611.
3. Александров С.Е., Гаврилов Г.А., Капралов А.А., Матвеев Б.А., Сотникова Г.Ю., Реманный А.А. Моделирование характеристик оптических газовых сенсоров на основе диодных оптопар среднего ИК-диапазона спектра // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 6. С. 112–118.
4. Avdeev O.I., Lukin A.B., Lubchenko V.V., Miller V.A. Multipurpose Miniature Solid-State Lasers // J. Opt. Technol. 1995. V. 62. № 7. P. 74–76.

5. Александров С.Е., Гаврилов Г.А., Сотникова Г.Ю., Тер-Мартirosян А.Л. Система контроля температуры рабочего торца оптоволоконных лазерных модулей с волоконным выводом излучения для медицинской аппаратуры // ФТП. 2014. Т. 48. № 1. С. 135–141.
6. Михайлова М.П., Андреев И.А., Иванов Э.В., Коновалов Г.Г., Гребенщикова Е.А., Яковлев Ю.П., Hiličius E., Hospodkova A., Pangrac Y. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства наногетероструктур на основе GaSb с глубокой квантовой ямой Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений // ФТП. 2013. Т. 47. № 8. С. 1037–1042.
7. Wu D., Durlin Q., Dehzangi A., Zhang Y., Razeghi M. High Quantum Efficiency Mid-Wavelength Infrared Type-II InAs/InAs_{1-x}Sb_x Superlattice Photodiodes Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. № 1. P. 011104-1-6. <https://doi.org/10.1063/1.5058714>
8. Wu D., Li J., Dehzangi A., Razeghi M. Mid-Wavelength Infrared High Operating Temperature pBn Photodetectors Based on Type-II InAs/InAsSb Superlattice // AIP Adv. 2020. V. 10. P. 025018-1-5. <https://doi.org/10.1063/1.5136501>
9. Yao X., Zhang X., Kang T. et al. Photoelectron Properties of End-bonded InAsSb Nanowire Array Detector under Weak Light // Nanoscale Res. Lett. 2021. V. 16. № 1. P. 1–16. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03476-4>
10. Pei-Nan Ni, Jin-Chao Tong, Zheng-Ji Xu, Xiao-Hong Tang, Dao-Hua Zhang. Properties of InAsSb Films Grown on GaSb by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition // Procedia Eng. 2017. V. 215. P. 24–30.
11. Rogalski A., Martyniuk P., Kopytko M., Madejczyk P., Krishna S. InAsSb-Based Infrared Photodetectors: Thirty Years Later On // MDPI Sens. 2020. V. 20. P. 1–72. <https://doi.org/10.3390/s20247047>
12. Pashkova O.N., Izotov A.D., Lobanov N.N., Sanygin V.P., Filatov A.V. Synthesis and Magnetic Properties of Solid Solutions $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}(\text{Mn})$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 99–102. <https://doi.org/10.1134/S0036023617010144>
13. Sanygin V.P., Izotov A.D., Pashkova O.N. Structure and Chemical Composition of Manganese-Doped GaSb Dislocations // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1149–1155. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090152>
14. Rajpalke M.K., Linhart W.M., Yu K.M., Jones T.S., Ashwin M.J., Veal T.D. Bi Flux-Dependent MBE Growth of GaSbBi Alloys // J. Cryst. Growth. 2015. V. 425. P. 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.093>
15. Duzik A., Millunchik J.M. Surface Morphology and Bi Incorporation in GaSbBi(As)/GaSb Films // J. Cryst. Growth. 2014. V. 390. P. 5–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.001>
16. Blokhin E.E., Irkha V.A., Pashchenko A.S. Influence of Three-Component Barrier Layers on Optical Properties of Photodetectors with Quantum Dots // Solid State Phenom. 2021. V. 316. P. 999–1003. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.999>
17. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов // Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
18. Алфимова Д.Л., Лунина М.Л., Лунин Л.С., Пащенко О.С., Пащенко А.С., Яценко А.Н. Влияние висмута на структурное совершенство упруго-напряженных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2020. № 8. С. 20–25.
19. Delorme O., Cerutti L., Kudrawiec R., Esperanza L., Korpaczek J., Gladysiewicz M., Trampert A., Tournié E., Rodriguez J.-B. GaSbBi Alloys and Heterostructures: Fabrication and Properties // Springer Series in Materials. Science. 2019. V. 285. P. 125–161. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8078-5_6
20. Charykov N., Sherstnev V., Krier A. General Theory of Multi-Phase Melt Crystallization // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. № 4. P. 762–772. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01754-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01754-7)
21. Чарыков Н.А., Чарыкова М.В., Семенов К.Н. и др. Экстремумы параметров состояния в условиях двухфазного и многофазного равновесия (Обзор) // Изв. Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. Т. 50. № 76. С. 16–26.

УДК 546.23

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ CdSe И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОВОДИМОСТИ

© 2021 г. М. Н. Кокорина¹, А. К. Корытцева¹, * Е. В. Зайцева¹, А. В. Будруев¹, В. В. Карзанов¹, Е. В. Сулейманов¹, А. Е. Баранчиков²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, 1, Москва, 119071 Россия
*e-mail: koak@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 11.08.2021 г.

Принята к публикации 29.08.2021 г.

Разработаны новые гидротермальные (ГТ) и гидротермально-микроволновые (ГТМВ) способы синтеза нанокристаллического селенида кадмия по реакции восстановления с использованием глюкозы и сульфата натрия. Образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, СНNS-анализа, электронной микроскопии. Установлено, что они кристаллизуются в кубической и/или гексагональной модификациях и представляют собой наноконпозиты с содержанием органической части от 14 до 60 мас. %. Варьирование условий синтеза: температуры, соотношения реагентов, времени реакции – позволяет получать образцы с размерами областей когерентного рассеяния от 6 до 80 нм. Применение ГТМВ снижает время получения продуктов по сравнению с ГТ до 15 мин. Электрическое сопротивление наноконпозитов, измеренное методом СВЧ-потерь, составляет 10^{-4} – 10^{-3} Ом см, что значительно ниже сопротивления соответствующих кристаллов селенида кадмия. Полученные данные объяснены наличием углеродсодержащих частей композита, составляющих оболочку частиц. Увеличение сечения “углеродных каналов” с уменьшением размеров наночастиц приводит к возрастанию проводимости.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, гидротермально-микроволновой синтез, нанокристаллы, наноконпозиты, полупроводники, CdSe, электрическое сопротивление

DOI: 10.31857/S0002337X21120083

ВВЕДЕНИЕ

Селенид кадмия – хорошо известный неорганический полупроводник *n*-типа и перспективный материал для фотовольтаики. Известны как твердофазные методы синтеза селенида кадмия [1, 2], так и синтезы в растворе. Растворные синтезы включают металлоорганические пути и водные пути реализации, которые отличаются друг от друга химической природой используемых реагентов, а также количеством стадий синтеза. В металлоорганическом варианте используется инъекционная технология при высоких температурах реакции. В работах [3, 4] диметилкадмий и селен растворяли в триалкилфосфине и в полученный раствор инжестировали оксид триоктилфосфина при 340–360°C. Этот метод позволяет получать квантовые точки CdSe с перспективными оптическими свойствами. В настоящее время появилось значительное количество вариаций металлоорганического синтеза CdSe. Однако использование токсичных и дорогостоящих реагентов, техноло-

гическая сложность и высокие температуры ограничивают широкое применение этого способа.

Синтез в водных растворах является альтернативным способом получения нанокристаллов CdSe. В таком варианте (табл. 1) реакционная температура значительно ниже и процедура реализации значительно проще по сравнению с металлоорганическим синтезом. Он включает два типа реакций: реакции ионного обмена и реакции восстановления. В качестве восстановителей наиболее часто используют боргидрид натрия и гидразин-гидрат. Обычно такие реакции имеют два этапа в технологической последовательности и длительное время (до 48 ч), что связано с предварительным получением и выделением Se-прекурсора. Для получения наночастиц часто используют синтез в обратных мицеллах, что требует использования дорогостоящих реагентов, таких как поверхностно-активные вещества (Aerosol OT, бромид цетилтриметиламмония) и комплексообразователи (тиогликолевая кислота, олеиновая кислота,

меркаптопропионовая кислота). Кроме того, некоторые методы требуют атмосферы инертного газа, поскольку используются пирофорные восстановители (например, гидразин). Все это заставляет задуматься о возможном улучшении способа синтеза CdSe.

В данной работе предложен новый метод синтеза нанокристаллического CdSe, основанный на использовании гидротермальной (ГТ) или гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки растворов, содержащих нитрат кадмия и селенит натрия. Кристалличность и размеры частиц оценены с использованием рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали нитрат кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), селен Se (“ос. ч.”), селенит натрия Na_2SeO_3 (“х. ч.”), сульфит натрия Na_2SO_3 (“х. ч.”), *D*-глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (“х. ч.”), аммиак NH_4OH (“ч. д. а.”), соляную кислоту, этанол и бидистиллированную воду. Водные растворы нитрата кадмия, селенита натрия, аммиака и *D*-глюкозы (или сульфита натрия) смешивали в определенной последовательности в тefлоновой ампуле емкостью 100 мл. Мольное соотношение селенит натрия : глюкоза составляло 2, 3 и 10 в разных синтезах. Концентрация *D*-глюкозы (или сульфита натрия) в итоговом растворе – 0.01–0.05 моль/л. Полученный прозрачный раствор подвергали двум видам термической обработки: ГТ и ГТМВ в течение заданных промежутков времени. ГТМВ-обработка осуществлялась в микроволновой печи MS-6 мощностью 1000 Вт при 130–200°C, давления 3–17 атм. ГТ-обработку осуществляли в стальных автоклавах с тefлоновыми внутренними ампулами. Степень заполнения ампул составляла 20–50%, температура 130–200°C, при автоматически достигаемом давлении насыщенных паров компонентов при данной степени заполнения автоклава. После завершения реакции автоклава охлаждали до комнатной температуры естественным образом. Образующийся осадок отделяли центрифугированием, для удаления примесей промывали соляной кислотой (1 мас. %), а также бидистиллированной водой, этанолом и сушили 6 ч на воздухе при 60°C.

Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в фильтрованном излучении CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в области углов отражения 2θ от 10° до 70°. Систематические ошибки за счет геометрических факторов были устранены внесением поправки. Дебаграммы образцов записывали на рентгеновском монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S в филь-

трованном излучении CuK_α . Образцы готовили в виде шариков размером около 2 мм, смешивая порошки CdSe с вазелином. Фазовый состав идентифицировали с использованием программного комплекса TOPAS [17] и базы данных PDF-2 [18].

Анализ методом растровой электронной микроскопии выполняли с использованием микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision40 при ускоряющем напряжении 5 кВ. Анализ проводили без напыления проводящего слоя на поверхность образца.

Микроморфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой образцы наносили на покрытые полимерной пленкой медные сетки диаметром 3.05 мм.

CHNS-анализ был выполнен на элементном анализаторе Elementar Vario EL Cube. Разложение образцов происходило в потоке кислорода при температуре 1200°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основываясь на литературных данных (табл. 1), в качестве исходных Se-содержащих реагентов мы использовали элементарный селен и селенит натрия. Попытки получить CdSe по реакции восстановления с использованием элементарного селена не привели к желаемому результату. Даже при продолжительном синтезе (до 48 ч) и высоких температурах (200–220°C) получить продукт не удалось. Мы полагаем, что металлический селен оказался не реакционноспособным в данных условиях. Реакционная способность вещества, как известно, во многом зависит от термической предыстории, состояния его поверхности, наличия дефектов и т.п. Поэтому аморфный или нанокристаллический селен будут быстрее реагировать в данных условиях. Мы предположили следующую цепочку: 1-я стадия – получение аморфного селена, 2-я стадия – восстановление селена до селенида с одновременным ионным обменом натрия на кадмий. Для исключения стадии выделения селена мы осуществили весь процесс в одном реакционном сосуде. Такая организация процесса очень эффективна и позволяет минимизировать отходы, экономит время и упрощает общую реализацию синтеза. Таким образом, в качестве исходного селенсодержащего реагента во всех последующих опытах мы использовали селенит натрия, поэтапное восстановление которого можно представить следующими химическими реакциями:

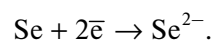
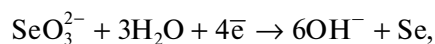
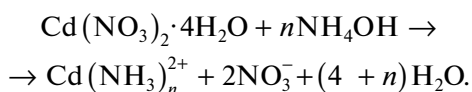


Таблица 1. Литературные сведения о получении нанокристаллов CdSe с использованием низкотемпературных способов

| Cd ²⁺ -источник | Реагенты | | | | Число стадий | t, °С | Структура | Размер частиц, нм | Литература |
|--|----------------------------------|---|------------------------------|---|--------------|-------------|-----------|-------------------|------------|
| | Se ²⁻ -источник | восстано- витель | координирующий агент/лиганд | | | | | | |
| CdSO ₄ | Se | Na ₂ SO ₃ | Диоктилсульфосукцинат натрия | 2 | 60.7; 70 | * | 2.2 и 4.5 | [5] | |
| Cd(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O | Na ₂ SeO ₃ | N ₂ H ₄ ·H ₂ O | Цетилтриметиламмоний бромид | 1 | 180 | Гекс. | 40–60 | [6] | |
| Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | Na ₂ SeO ₃ | N ₂ H ₄ ·H ₂ O | Диоктилсульфосукцинат натрия | 1 | 100 | Гекс. | 15–75 | [7] | |
| CdCl ₂ | Na ₂ Se | – | Цетилтриметиламмоний бромид | 1 | 30–40 | Гекс. | 9 | [8] | |
| CdCl ₂ ·2.5H ₂ O | Se | NaNH ₄ | Цитрат натрия | 2 | 20–94 | Куб. | 2.0–3.2 | [9] | |
| CdCl ₂ ·2.5H ₂ O | Se | NaOH | ЭДТА | 2 | 80 | Куб. | 4–7 | [10] | |
| Cd(OAc) ₂ ·2H ₂ O | Se | Na ₂ SO ₃ | Олеиновая кислота | 2 | 40–120 | Куб. | 2.1–2.7 | [11] | |
| Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | Se | Na ₂ SO ₃ | Тиогликолевая кислота | 1 | 120 | Куб. | 4.8 | [12] | |
| CdCl ₂ | Se | NaNH ₄ | Меркаптопропионовая Кислота | 2 | 140 | Куб. | * | [13] | |
| Cd(OAc) ₂ | Se | NaOH | Этиленгликоль | 3 | * | Гекс. | 5–7 | [14] | |
| CdCl ₂ ·2H ₂ O | Se | Na ₂ SO ₃ | – | 2 | 120–180 | Гекс. | 10–60 | [15] | |
| Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | Na ₂ SeO ₃ | N ₂ H ₄ ·H ₂ O | ЭДТА, аммиак | 1 | 100–180 | Куб.; гекс. | 20–60 | [16] | |

* Данные не сообщаются.

При проведении многокомпонентного синтеза в одном сосуде возможно протекание побочных реакций, приводящих к образованию примесных продуктов. Поэтому важное значение имеет порядок смешения реагентов. Изначально к раствору нитрата кадмия добавляли раствор аммиака до образования аммиачных комплексов (рН 12.8–13)



Сформированный на начальном этапе синтеза аммиачный комплекс позволяет избежать образования селенита и гидроксида кадмия (CdSeO_3 и $\text{Cd}(\text{OH})_2$), т.е. фактически регулирует чистоту продукта. Далее к полученному прозрачному щелочному раствору добавляли селенит натрия и восстановитель (глюкозу или сульфит натрия [19]). Итоговый прозрачный раствор переносили в тefлоновые ампулы и подвергали ГТ- или ГТМВ-обработке. Целевая реакция не начиналась, пока раствор не нагревался до 100–130°C. На рентгенограммах некоторых продуктов обнаруживались соли металлов на уровне фона, которые полностью исчезли после промывки образцов 1%-ным раствором HCl.

В работе варьировали такие параметры синтеза, как соотношение Na_2SeO_3 : восстановитель, температура, давление, продолжительность, способ термообработки. Все экспериментальные условия суммированы в табл. 2.

Кристаллическая структура и размер областей когерентного рассеяния. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) (табл. 2), все образцы, полученные в ГТМВ-условиях, равно как и в ГТ, являются однофазными (CdSe) и обладают гексагональной кристаллической структурой вюртцита и кубической структурой цинковой обманки. Первоначально уточнение структуры проводили только по аналогу кубической модификации. Однако анализ соотношения интенсивностей дифракционных пиков (рис. 1а) показывает, что рефлекс 002 является самым интенсивным для всех образцов, синтезированных в этой работе, что противоречит данным рентгенографической базы, согласно которым наиболее интенсивным должен быть рефлекс 100. Поэтому было сделано предположение о наличии преимущественной ориентации при росте кристаллов CdSe вдоль направления [002]. Текстура проявляется в том, что интенсивность дифрагированного пучка в этом направлении может значительно возрастать или уменьшаться. Для проверки этого предположения были записаны дебаграммы образцов, наиболее характерные из них представлены на рис. 2. Интенсивность равномерно распределена по кольцам,

что говорит об отсутствии преимущественной ориентации.

Далее мы проводили уточнение структуры, учитывая вклады обеих модификаций селенида кадмия: кубической и гексагональной (рис. 1б, 1в), без текстуры, но с учетом вклада напряжений. Размер формирующихся наночастиц оценивали по размеру областей когерентного рассеяния (ОКР). Параметры элементарной ячейки и величину ОКР рассчитывали методом полнопрофильного анализа с использованием программного обеспечения TOPAS. Размеры ОКР образцов селенида кадмия, вклады модификаций в зависимости от условий синтеза приведены в табл. 2, они позволяют также оценить фазообразование и эволюцию наночастиц при изменении условий синтеза.

Увеличение температуры синтеза приводит к укрупнению частиц (рис. 3). Так, для образцов, представленных на рис. 3, увеличение температуры синтеза от 130 до 200°C приводит к увеличению размера частиц от 7 до 50 нм. Значительное увеличение размера кристаллитов подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): порошки, полученные при 180°C, состоят из относительно мелких частиц (11–13 нм), а при 200°C – из более крупных агрегатов с практически гладкой поверхностью (рис. 4). Сглаживание поверхности агрегатов, а также появление характерной огранки свидетельствуют о том, что при 200°C протекают процессы роста частиц, по видимому, по механизму остwaldова созревания (растворения–кристаллизации). Увеличение продолжительности синтеза также способствует росту размера частиц.

Сравнение рентгенограмм показывает, что в ГТ-методе зафиксировать кристаллический продукт можно не ранее чем через 3 ч. В случае микроволновой обработки уже через 15 мин формируется продукт (табл. 2, рис. 5). Таким образом, скорость формирования кристаллического продукта существенно возрастает при микроволновой обработке.

Наибольший интерес представляет изучение влияния количества глюкозы на продукт. При проведении реакции при мольных соотношениях селенит натрия : глюкоза 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 10 оказалось, что размеры ОКР уменьшаются с увеличением указанного соотношения (табл. 2). Глюкоза, являясь восстановителем, в процессе реакции окисляется. Поскольку в данном случае синтез происходит в щелочной среде, окисление идет до глюконовой или глюкарновой кислот по реакциям

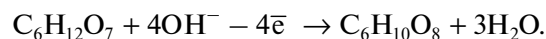
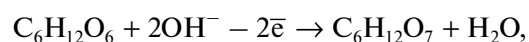


Таблица 2. Экспериментальные условия, размеры ОКР и параметры элементарных ячеек полученных образцов CdSe

| Молярное соотношение Na ₂ SeO ₃ : восстановитель | t, °C; p, атм | Продолжительнос ть | Результаты РФА (вклады модификаций) | Размеры ОКР, нм | Параметры элементарной ячейки | | | R _{wp} , % | |
|---|---|-----------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| | | | | | a, Å | c, Å | V, Å ³ | | |
| ГТМВ-синтез (восстановитель глюкоза) | | | | | | | | | |
| 1 : 3 | 130; 3 | 15 мин | CdSe куб. (42%), CdSe текс. (58%) | 7.2 ± 1.3 7 ± 0.7 | 6.04 4.297 | 7.0065 | 220.35 112.0477 | 12.05 12.05 | |
| | | 30 мин | CdSe куб. (49%), CdSe текс. (51%) | 11.6 ± 1.9 12.3 ± 1.1 | 6.04 4.2985 | 7.0152 | 220.34 112.25 | 8.25 8.25 | |
| | 200; 17 | 15 мин | CdSe куб. (39%), CdSe текс. (61%) | 13.2 ± 1.9 28.6 ± 5.1 | 6.04 4.2972 | 7.0065 | 220.3489 112.0477 | 8.02 8.02 | |
| | | 30 мин | CdSe куб. (40%), CdSe текс. (60%) | 16.5 ± 0.7 16.4 ± 0.6 | 6.074 4.296 | 7.016 | 224.09 112.14 | 6.43 6.43 | |
| | 1 : 10 | 130; 3 | 15 мин | Se (100%) | 6.9 ± 0.1 | 6.079 | 7.043 | 224.64 | 6.78 |
| | | | 30 мин | CdSe куб. (51%), CdSe текс. (49%) | 6.1 ± 0.03 | 4.307 | 7.043 | 113.15 | 6.78 |
| | | 180; 12 | 5 мин | Se (100%) | 20.9 ± 1.4 | 6.084 | 7.025 | 225.20 | 6.25 |
| | | | 30 мин | CdSe текс. (60%) | 17.1 ± 0.6 | 4.307 | 7.025 | 112.86 | 6.25 |
| | | 200; 17 | 30 мин | CdSe куб. (49%), CdSe текс. (51%) | 15.6 ± 1 10.6 ± 0.2 | 6.071 4.293 | 7.019 | 223.76 112.03 | 6.45 6.45 |
| | | | ГТ-синтез (восстановитель глюкоза) | | | | | | |
| 1 : 3 | | 130 | 42 ч | CdSe куб. (44%), CdSe текс. (56%) | 7.4 ± 0.6 7.6 ± 0.2 | 6.085 4.302 | 7.013 | 225.31 112.40 | 6.86 6.86 |
| | | | 42 ч | CdSe куб. (47%), CdSe текс. (53%) | 11.9 ± 0.2 13.2 ± 0.2 | 6.083 4.304 | 7.031 | 225.09 112.80 | 7.28 7.28 |
| | | 200 | 42 ч | CdSe куб. (49%), CdSe текс. (51%) | 13.5 ± 0.3 51.8 ± 12.4 | 6.078 4.296 | 7.017 | 224.53 112.15 | 6.4 6.4 |
| | | | 42 ч | CdSe куб. (36%), CdSe текс. (64%) | 25.9 ± 1.8 52.6 ± 6.3 | 6.095 4.310 | 7.039 | 226.42 113.24 | 7.21 7.21 |
| | ГТ-синтез (восстановитель сульфит натрия) | | | | | | | | |
| | 1 : 2 | 160 | 12 ч* | CdSe текс. (100%) | 53.1 ± 0.5 | 4.2939 | 7.0025 | 111.81 | 9.92 |
| 3 ч* | | | CdSe текс. (100%) | 69.8 ± 1.2 | 4.2923 | 7.0020 | 111.72 | 8.99 | |
| 200 | | 6 ч* | CdSe текс. (100%) | 71.4 ± 0.9 | 4.2921 | 7.0003 | 111.68 | 9.38 | |
| | | 6 ч** | CdSe текс. (100%) | 34.5 ± 0.2 76.2 ± 1.4 | 4.2951 4.2927 | 7.0046 7.0001 | 111.91 111.71 | 10.68 9.90 | |
| 1 : 3 | 180 | 24 ч* | CdSe текс. (100%) | 55.4 ± 2.6 | 4.2964 | 7.0087 | 112.04 | 7.96 | |
| | 200 | 24 ч* | CdSe текс. (100%) | 63.3 ± 0.9 | 4.2935 | 7.0014 | 111.77 | 8.53 | |

* Образцы синтезированы при молярной концентрации селенита натрия в итоговом растворе C(Na₂SeO₃) 0.33 моль/л.** Образцы синтезированы при молярной концентрации селенита натрия в итоговом растворе C(Na₂SeO₃) 0.033 моль/л.

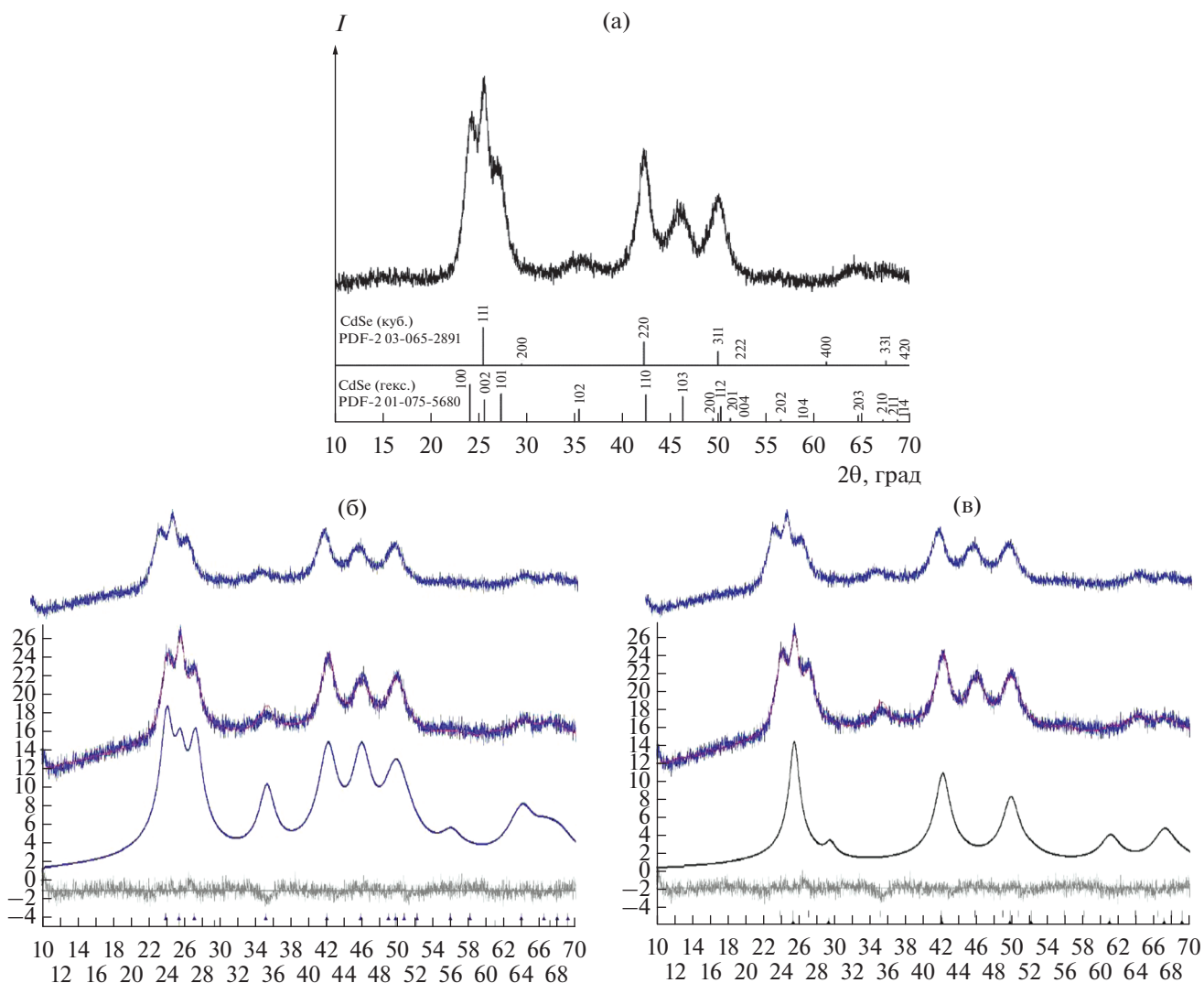


Рис. 1. Рентгенограмма CdSe, полученного ГТМВ-синтезом при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{SeO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 2$, температуре 200°C и продолжительности 15 мин; а – соотнесение с базой данных [18]; б – вклад гексагональной модификации по полнопрофильному анализу; в – вклад кубической модификации по полнопрофильному анализу.

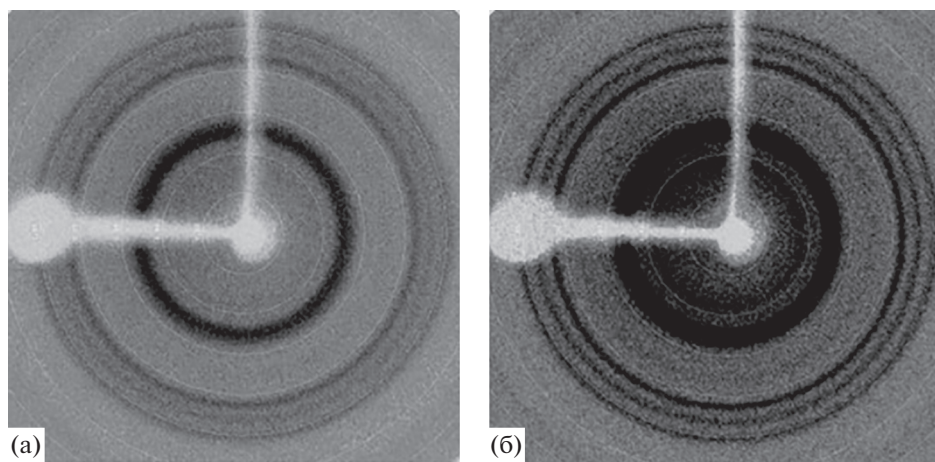


Рис. 2. Дебаграммы образцов CdSe, полученных в разных условиях: а – ГТМВ-синтез, 130°C , $\text{Na}_2\text{SeO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 10$, продолжительность 30 мин; б – ГТ-синтез, 200°C , $\text{Na}_2\text{SeO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 10$, продолжительность 42 ч.

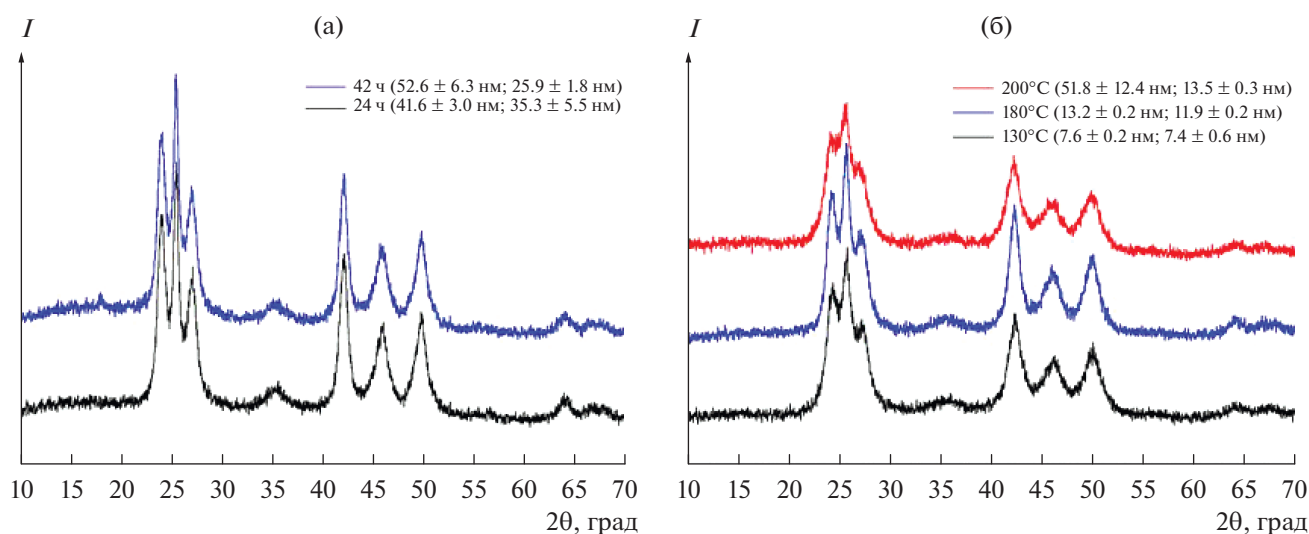


Рис. 3. Рентгенограммы образцов CdSe, синтезированных в ГТ-условиях: а – при разной продолжительности (24 и 42 ч) и при одинаковых температуре 200°C и мольном соотношении $\text{Na}_2\text{SeO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 10$; б – при разной температуре (130, 180, 200°C) и при одинаковой продолжительности (42 ч) и мольном соотношении $\text{Na}_2\text{SeO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 3$.

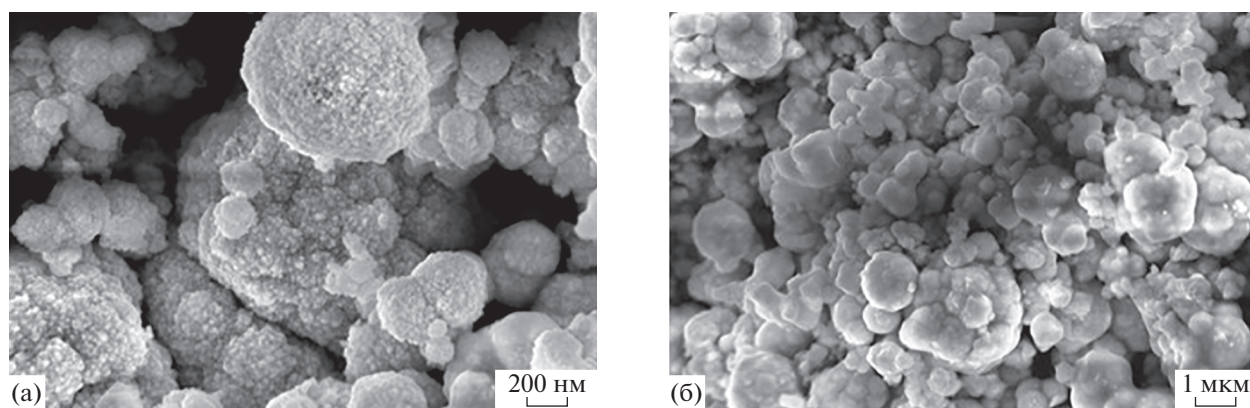


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов CdSe, синтезированных в ГТ-условиях при 180 (а), 200°C (б).

Мы полагаем, что продукты окисления глюкозы координируются на поверхности формирующихся частиц селенида кадмия, полимеризуются и образуют слой смолистых, карамелизованных полимерных продуктов – т. н. оболочку, которая препятствует дальнейшему росту наночастиц.

Следует также обратить внимание, что частицы обеих модификаций в микроволновом синтезе одинаковы по размерам, а в гидротермальном – нет, там гексагональные частицы крупнее кубических, хотя вклады модификаций сравнимы по величине.

Изменение условий синтеза (концентрации, температуры, продолжительности) позволило, как мы видим, варьировать размеры частиц, но не способствовало получению продукта одной модификации (либо кубической, либо гексаго-

нальной). Вероятно, это связано с окислительно-восстановительным потенциалом используемого восстановителя (глюкозы). Применение восстановителя с более высоким потенциалом позволило решить эту проблему. С этой целью был проведен ряд экспериментов с сульфитом натрия. Последовательность операций и вся методика синтеза были идентичны синтезу с глюкозой, подробные условия представлены в табл. 2. Согласно данным РФА (рис. 6), все полученные образцы являются однофазными и обладают гексагональной кристаллической структурой вюрцита. По полученным данным видно, что размер ОКР увеличивается при возрастании продолжительности синтеза. Увеличение концентрации исходного раствора с 0.033 до 0.33 моль/л, т.е. в 10 раз, ведет к укрупнению частиц с 35 до 70 нм

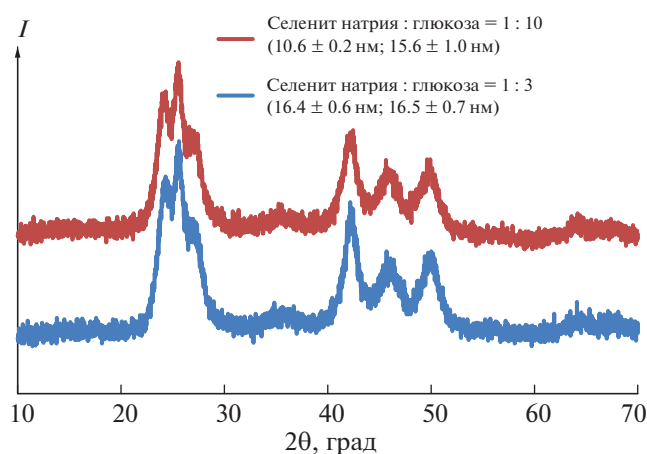


Рис. 5. Рентгенограммы образцов CdSe, синтезированных в ГТМВ-условиях при разных мольных соотношениях $\text{Na}_2\text{SeO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и постоянной температуре 200°C и продолжительности 30 мин.

(рис. 6б), подтверждая, что в разбавленных растворах образуются более мелкие частицы.

Таким образом, использование неорганического восстановителя приводит к более крупным частицам, но позволяет получить частицы только одной структурной модификации, что важно для структурно-чувствительных областей применения.

Изображения, полученные методом ПЭМ (рис. 7), позволяют увидеть достаточно четкую гексагональную форму частиц. На увеличенном фрагменте ПЭМ (рис. 7б) также видно органическую оболочку нанокompозита, о которой шла речь выше.

Анализ изображений образцов в СЭМ оказался достаточно затруднен (рис. 4). Видно, что частицы образуют агломераты разного размера, поэтому форму и размер частиц по снимкам СЭМ не определяли. Очевидно, в данном случае агломерированию наночастиц способствует органическая оболочка.

Существование углеродсодержащей части (органической оболочки) в продуктах было зафиксировано различными методами. Количественное содержание С, Н и N определяли на элементном CHNS-анализаторе. Из табл. 3 видно, что содержание органической части (суммарное содержание С, Н, N) в наночастице достаточно большое и составляет от 14 до 60 мас. %. При этом оно пропорционально увеличивается с ростом температуры, временем синтеза, а также с повышением содержания глюкозы в реакционной системе. Вместе с тем, мольное соотношение элементов С : Н : N сохраняется при изменении указанных условий. На основании этих данных мы склонны называть полученные продукты скорее нанокompозитами, чем просто нанокристаллами или наночастицами.

С целью идентификации химической природы органической оболочки были записаны спектры протонного магнитного резонанса (ПМР). При приготовлении образца для записи спектра ~ 60 мг вещества растворяли в дейтерированном растворителе объемом 0.4 мл: в диметилсульфоксиде (ДМСО) или в дейтерированной воде D_2O . В спектрах (рис. 8) обнаружены только линии поглощения растворителя – ДМСО и дейтерированной во-

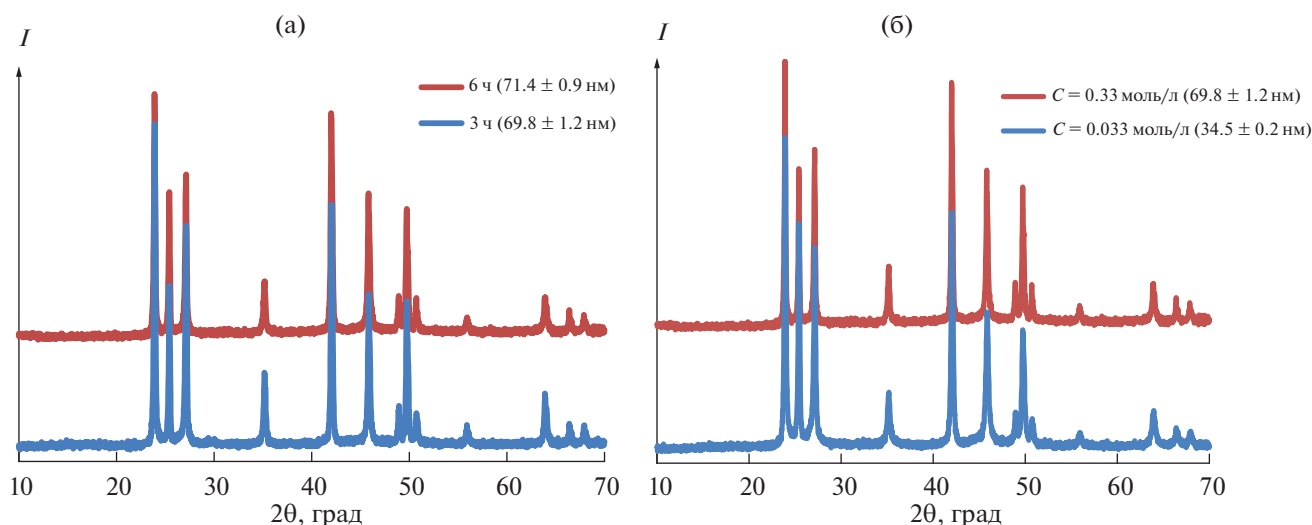


Рис. 6. Рентгенограммы образцов CdSe, полученных с использованием неорганического восстановителя при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{SeO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_3 = 1 : 2$ и температуре 200°C : а – влияние продолжительности синтеза (6 и 3ч) на размер ОКР, концентрация Na_2SeO_3 0.33 моль/л; б – влияние концентрации Na_2SeO_3 (0.33 и 0.033 моль/л) на размер ОКР при постоянной продолжительности синтеза 6 ч.

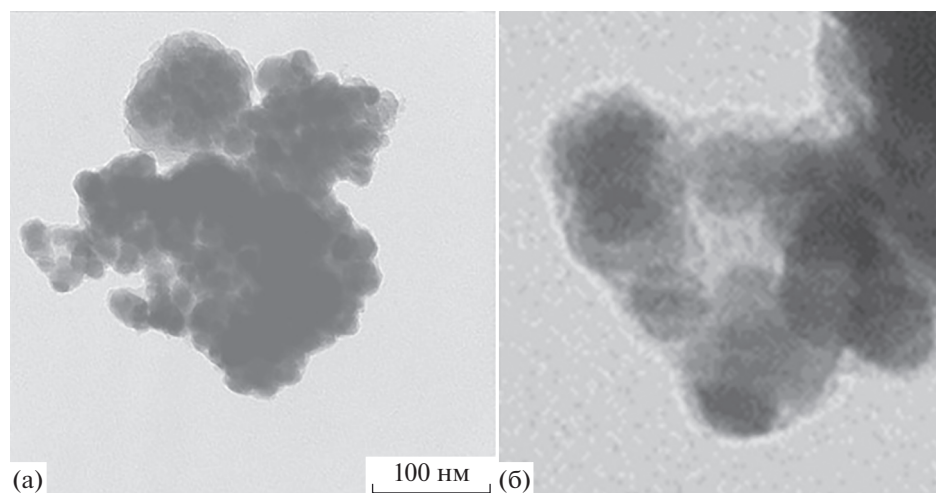


Рис. 7. ПЭМ-изображения образцов CdSe: а – гексагональная модификация CdSe, синтезированная в ГТ-условиях при 180°C; б – увеличенный фрагмент.

ды. Отсутствие сигналов протонов от органической части нанокompозита свидетельствовало о ее низкой растворимости в этих растворителях, что подтверждает наше предположение об образовании смолистых, карамелеподобных продуктов. Таким образом, разделить органическую и неорганическую части наносистемы без изменения химической природы одной из них в данном случае было невозможно.

Термодеструкция нанокompозита. Поскольку состав органической оболочки практически не изменяется от синтеза к синтезу, а ее количество зависит от параметров синтеза, то для термогравиметрического анализа был выбран образец с невысоким содержанием органической части. Идентификация продуктов термической десорбции и пиролиза композитного материала проведена на основании базы данных NIST [20].

Типичные кривые термического анализа синтезированных образцов и ИК-спектры газов, выделяющихся при их термораспаде, в зависимости от времени показаны на рис. 9а и 9б соответственно. ИК-спектры газовой фазы, образующейся при термораспаде нанокompозитов, в зависимости от температуры представлены на рис. 10.

Пиролиз композитного материала при 800°C в атмосфере аргона приводил к потере 19.1% массы образца. На ДСК-кривой отсутствуют четко выраженные пики термодеструкции и структурной перестройки материала.

В интервале температур 30–150°C тепловые свойства композита определял процесс термической десорбции воды, захваченной в ходе синтеза и физически ограниченной структурой материала. Термодесорбция приводила к потере 2.8% массы образца и была подтверждена появлением в ИК-спектрах газовой фазы (рис. 10б) полос поглоще-

Таблица 3. Содержание С, Н, N в нанокompозитах на основе селенида кадмия

| Мольное соотношение Na ₂ SeO ₃ : глюкоза | t, °C | Продолжительность | Вид синтеза | Содержание элементов, мас. % | | |
|---|-------|-------------------|-------------|------------------------------|------|-------|
| | | | | С | Н | N |
| 1 : 3 | 180 | 30 мин | ГТМВ | 9.68 | 0.97 | 3.31 |
| 1 : 10 | 130 | 30 мин | ГТМВ | 14.55 | 1.29 | 3.98 |
| | 200 | 30 мин | ГТМВ | 23.19 | 1.92 | 6.89 |
| 1 : 3 | 130 | 42 ч | ГТ | 11.38 | 1.04 | 3.95 |
| | 180 | 24 ч | ГТ | 22.00 | 1.87 | 7.76 |
| | 180 | 42 ч | ГТ | 19.83 | 1.55 | 6.93 |
| | 200 | 42 ч | ГТ | 23.66 | 1.76 | 8.21 |
| 1 : 10 | 200 | 42 ч | ГТ | 42.07 | 3.25 | 12.48 |

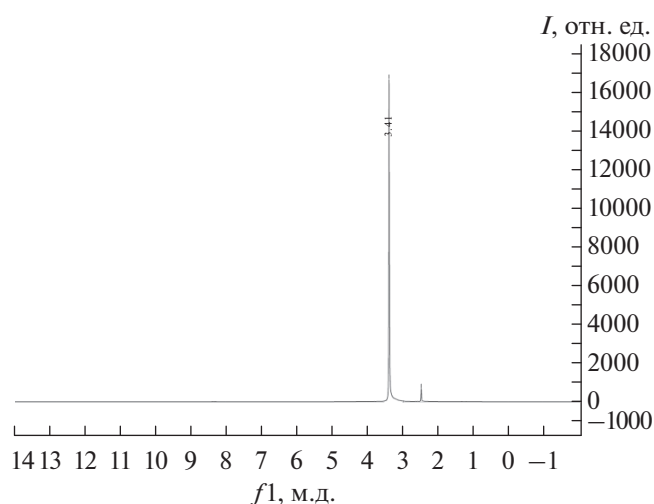


Рис. 8. Спектр ПМР, полученный при растворении образцов CdSe в ДМСО.

ния в области ~ 3770 и ~ 1600 см^{-1} , отнесенных к валентному колебанию OH-группы и деформационному колебанию H_2O соответственно.

Дальнейший нагрев материала с 150 до 300°C приводил к потере 2.3% массы и появлению в ИК-спектрах газовой фазы полосы поглощения асимметричного валентного колебания углекислого газа при ~ 2360 см^{-1} . Выделение углекислого газа начиналось при $\sim 120^\circ\text{C}$, достигало максимума при 275°C, постепенно спадало к 410°C и было нами объяснено декарбоксилированием глюконовой кислоты, входящей в структуру композитного материала, т.е. свидетельствовало о начальной стадии термодеструкции органической фазы

полученного материала. Процесс термодеструкции при 275°C приводил к выделению в газовую смесь молочной кислоты, имеющей полосы поглощения при 1795 и 1164 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям групп C=O и C–O соответственно.

Начиная с 370°C деструкция композита сопровождалась повторным появлением в ИК-спектрах пиролитических газов полос поглощения валентного и деформационного колебаний воды, которое мы объясняем дегидратацией глюконовой кислоты и продуктов ее декарбоксилирования. Начиная с этой же температуры в ИК-спектрах появлялась характерная для аммиака полоса поглощения симметричного деформационного колебания при 1078 см^{-1} , интенсивность которой увеличивалась до 550°C и постепенно спадала к 800°C.

Дегидратация является основным тепловым процессом моносахаридов и других полиспиртов и сопровождается хорошо заметными максимумами на кривой ДСК в интервале температур ~ 200 –300°C.

В интервале 550–800°C, одновременно с уменьшением интенсивности полосы поглощения симметричного деформационного колебания аммиака, зарегистрирован рост полосы поглощения при 715 см^{-1} , отнесенной к деформационному колебанию HCN. Интенсивность этой полосы поглощения увеличивалась вплоть до 800°C. В этом же интервале температур наблюдался рост полосы поглощения симметричного валентного колебания связи C–H при 3016 см^{-1} , характерной для метана.

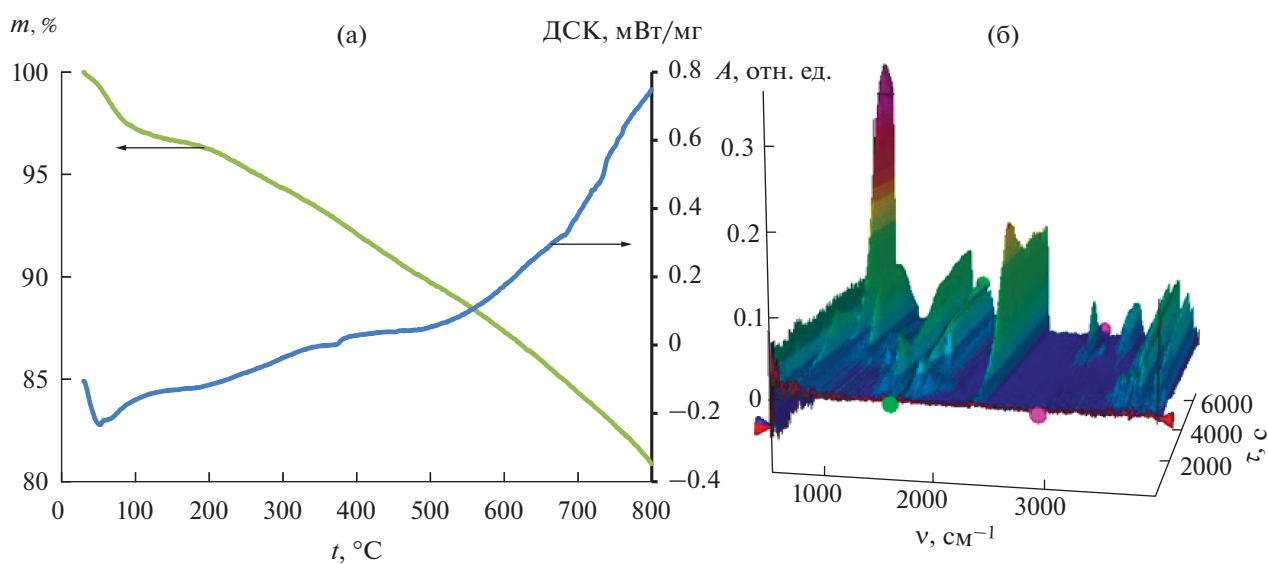


Рис. 9. Термораспад образца CdSe: а – кривые ДСК и ТГА; б – ИК-спектры газов, выделяющихся при термораспаде.

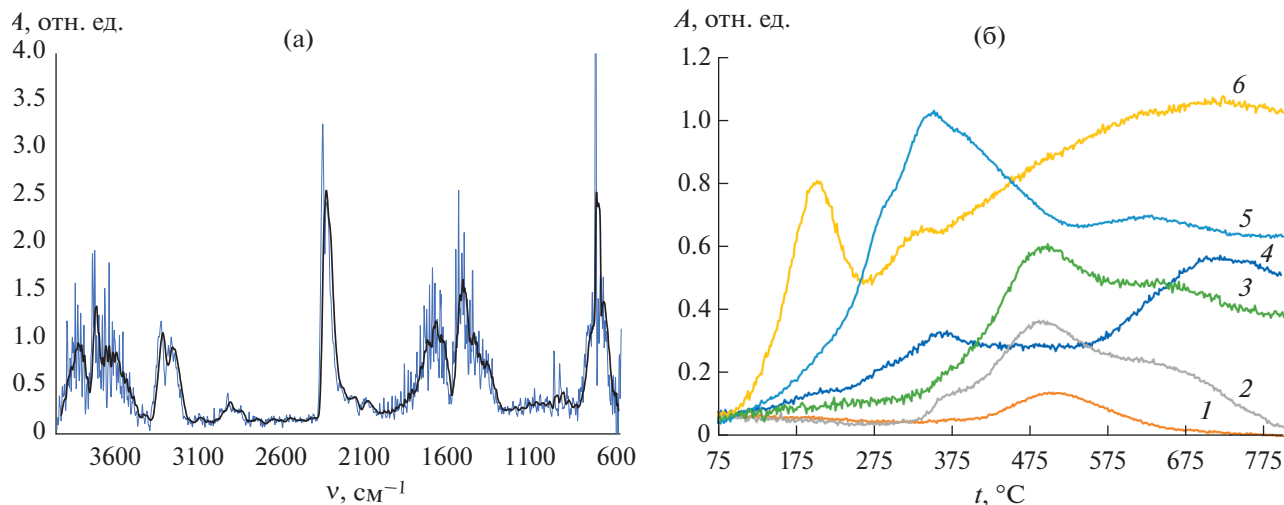


Рис. 10. ИК-спектральный анализ газовой фазы при термораспаде образца CdSe: а – ИК-спектр газовой фазы при термической десорбции и пиролизе; б – изменения интегральной оптической плотности в области характеристических полос поглощения в ИК-спектрах газовой фазы при термической десорбции и пиролизе: 1 – симметричное валентное колебание С–Н-связи в диапазоне 3028–3010 см⁻¹, характерное для метана; 2 – симметричное деформационное колебание NH₃ в диапазоне 1100–1060 см⁻¹; 3 – разность полос поглощения в диапазонах 3800–3750 и 1660–1620 см⁻¹, характерных для поглощения спиртовых ОН-групп; 4 – деформационное колебание HCN в диапазоне 730–710 см⁻¹; 5 – асимметричное валентное колебание CO₂ в диапазоне 2410–2340 см⁻¹; 6 – валентное колебание ОН-групп в диапазоне 3800–3750 см⁻¹.

Образование метана при нагреве свыше 550°C говорит о глубокой структурной термодеструкции органической фазы композитного материала, а уменьшение концентрации аммиака, выделяемого образцом, с одновременным увеличением концентрации циановодорода свидетельствуют о его высокотемпературном синтезе, предположительно катализированном селенидом кадмия [21].

Электрическое сопротивление композитного материала. В образцах, синтезированных с помощью неорганического восстановителя, спектры ЭПР не наблюдались.

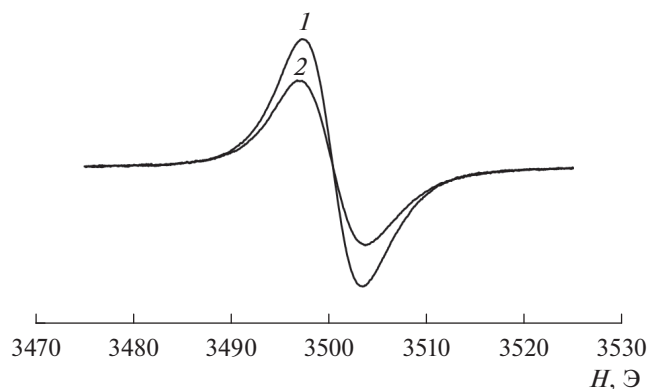


Рис. 11. Типичный вид спектров ЭПР образцов CdSe, синтезированных при мольном соотношении Na₂SeO₃ : C₆H₁₂O₆ = 1 : 10: 1 – ГТ-синтез, 200°C, 42 ч; 2 – ГТМВ-синтез, 130°C, 30 мин.

В образцах нанокompозитов, имеющих углеродсодержащую часть, наблюдались спектры ЭПР (рис. 11), состоящие из одиночных линий с параметрами: $g = 2.0033 \pm 0.0003$ и $\Delta H_{pp} = 6.2 \pm 0.3$ Э, которые мы связываем с наличием ненасыщенных углерод-углеродных связей. При регистрации спектров ЭПР было замечено, что добротность резонатора зависит от размеров синтезированных наночастиц: при размерах ≤ 10 нм она была минимальна и возрастала для образцов с характерными размерами кристаллов ≈ 50 нм.

Оценка эффективного удельного сопротивления была сделана по экспериментальным значениям добротности резонатора, определенной из спектра ЭПР с использованием модели, в которой образец представлен в виде эквивалентной схемы последовательно соединенных емкости и сопротивления [22] (рис. 12). Поскольку стекло капилляров, в которые помещался исследуемый образец, также вносило вклад в величину добротности, то для учета этого вклада фиксировалась

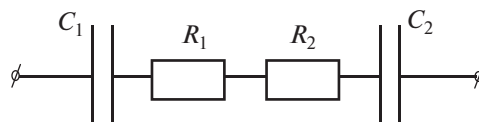


Рис. 12. Эквивалентная схема электрической цепи с образцом для измерения удельного сопротивления емкостным методом.

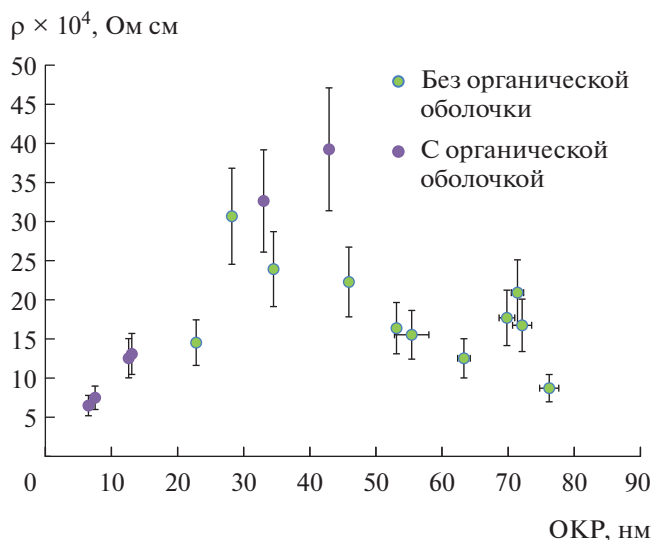


Рис. 13. Зависимость удельного сопротивления частиц нанокompозита от размера ОКР.

добротность резонатора как последовательной R–C-цепочки. При описании добротности резонатора с образцом полагалось, что R–C-цепи порошка и капилляра включены параллельно. В качестве эталонного использовался образец кремния марки КДБ7,5 с размерами 0.3 × 1.5 × 10 мм, который также помещался в капилляр и с ним точно так же настраивался резонатор. Кроме этого, настройка резонатора выполнялась и с пустым капилляром.

Удельное сопротивление для образцов оценивалось по формуле

$$\frac{1}{\rho_{обр}} \approx \frac{1}{\rho_{эт}} * \frac{S_{эт} * l_{обр}}{S_{обр} * l_{эт}} * \frac{Q_{эт} * Q_{кап} - Q_{эт} * Q_{обр}}{Q_{обр} (Q_{кап} - Q_{эт})}$$

Здесь $\rho_{обр}$ и $\rho_{эт}$ – удельные сопротивления образца и эталона соответственно; $S_{эт} = 0.3 \times 1.5$ мм – поперечное сечение эталона; $S_{обр}$ – площадь поперечного сечения капилляра, где размещался синтезированный порошок; $l_{эт} = 10$ мм – длина эталонного образца; $l_{обр}$ – длина капилляра, на которую он заполнен порошком; $Q_{эт}$, $Q_{кап}$, $Q_{обр}$ – добротности резонатора с эталоном, с пустым капилляром и с образцом соответственно.

Рассчитанные на основе экспериментальных частот и добротностей по представленным выше формулам значения сопротивления представлены на рис. 13. Из-за большой погрешности в таких измерениях экспериментальные точки имеют значительный разброс. Однако обращают на себя внимание следующие факты. Во-первых, эффективное сопротивление порошков в СВЧ-диапазоне имеет довольно низкие значения и находится в интервале $10^{-4} - 10^{-3}$ Ом см. Это говорит о том, что полученные нанопорошки имеют электрическую проводимость, на 2 порядка превышающую значения для обычного кристаллического селенида кадмия (0.1–1 Ом см). Во-вторых, наблюдается качественная тенденция уменьшения сопротивления образца при уменьшении размера зерна для образцов, содержащих органическую оболочку. Порошок в электромагнитном поле можно рассматривать как случайную сетку сопротивлений [23], состоящую из участков с большим сопротивлением (частицы CdSe) и участков с малыми сопротивлениями (углеродные части органической оболочки, покрывающей частицы CdSe).

Таблица 4. Теоретический расчет геометрических параметров органической оболочки частиц нанокompозита

| Диаметр частицы без оболочки, нм | Предполагаемая толщина органической оболочки, нм | | | $V_{об}/V_{ч}$, %* | | |
|----------------------------------|--|---|---|---------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 5 | 0.5 | 1 | 2 | 72.8 | 174.4 | 483.2 |
| 6 | 0.5 | 1 | 2 | 58.8 | 137.0 | 363.0 |
| 7 | 0.5 | 1 | 2 | 49.3 | 112.5 | 288.0 |
| 8 | 0.5 | 1 | 2 | 42.4 | 95.3 | 237.5 |
| 9 | 0.5 | 1 | 2 | 37.2 | 82.6 | 201.4 |
| 10 | 0.5 | 1 | 2 | 33.1 | 72.8 | 174.4 |
| 20 | 0.5 | 1 | 2 | 15.8 | 33.1 | 72.8 |
| 30 | 0.5 | 1 | 2 | 10.3 | 21.4 | 45.6 |
| 40 | 0.5 | 1 | 2 | 7.7 | 15.8 | 33.1 |
| 50 | 0.5 | 1 | 2 | 6.1 | 12.5 | 26.0 |
| 100 | 0.5 | 1 | 2 | 3.0 | 6.1 | 12.5 |

* Объем органической оболочки, отнесенный к объему частицы.

Если на качественном уровне представить, что частицы имеют близкую к шарообразной форму, а углеродная часть – это оболочка, покрывающая ее, то можно геометрически рассчитать относительное содержание органической части как $V_{об}/V_ч$ для частиц разного размера и разной толщины углеродной пленки-оболочки (табл. 4). Очевидно, что с уменьшением размера частиц доля органической оболочки возрастает. Это позволяет предполагать, что органическая часть является именно наружной оболочкой, а не внутренними вкраплениями. И именно это увеличение относительной доли углеродной оболочки в нанокompозите, иначе говоря, увеличение эффективного сечения углеродных “каналов” при небольших размерах частиц приводит к возрастанию проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новые ГТ- и ГТМВ-способы проведения реакции восстановления с глюкозой или сульфитом натрия упрощают синтез нанокompозитов селенида кадмия и позволяют проводить его в одну стадию.

Варьирование условий синтеза позволяет получать образцы кубической и/или гексагональной модификаций с размерами ОКР от 6 до 80 нм.

Наличие углеродсодержащей оболочки наночастиц позволило предположить у них достаточно низкое электрическое сопротивление. Его измерение показало величину порядка 10^{-4} – 10^{-3} Ом см, что значительно ниже сопротивления соответствующих кристаллов CdSe.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

Исследования методом растровой электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stijn Flamee, Marco Cirillo, Sofie Abe, Kim De Nolf, Raquel Gomes, Tangi Aubert, Zeger Hens.* Fast, High Yield, and High Solid Loading Synthesis of Metal Selenide Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 12. P. 2476–2483.
2. *Srvani Gullapalli, Jason M. Grider, Hitesh G. Bagaria, Kyu-Sung Lee, Minjung Cho, Vicky L. Colvin, Ghassan E. Jabbour, Michael S. Wong.* Molten-Droplet Synthesis of Composite CdSe Hollow Nanoparticles // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. № 49. P. 495605.
3. *Xiaogang Peng, Liberato Manna, Weidong Yang, Juanita Wickham, Erik Scher, Andreas Kadavanich, Alivisatos A.P.* Shape Control of CdSe Nanocrystals // *Nature.* 2000. V. 404. P. 59–61.
4. *Adam Peng Z., Xiaogang Peng.* Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 13. P. 3343–3353.
5. *Гак В.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* Спектрально-люминесцентные свойства наночастиц селенида кадмия, синтезированных в обратных мицеллах АОТ // *Химия высоких энергий.* 2010. Т. 44. № 6. С. 560–565.
6. *Minghai Chen, Lian Gao.* Synthesis and Characterization of Selenide Nanorods Via Surfactant-Assisted Hydrothermal Method // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 6. P. 1643–1646.
7. *Xi L.F., Lam Y.M.* Synthesis and Characterization of CdSe Nanorods Using a Novel Microemulsion Method at Moderate Temperature // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 316. № 2. P. 771–778.
8. *Chen C.C., Chao C.Y., Lang Z.H.* Simple Solution-Phase Synthesis of Soluble CdS and CdSe Nanorods // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 6. P. 1516–1518.
9. *Da-Wei Deng, Jun-Sheng Yu, Yi Pan.* Water-Soluble CdSe/CdS Nanocrystals: A Greener Synthetic Route // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 299. № 1. P. 225–232.
10. *Weixin Zhang, Cheng Wang, Lei Zhang, Xiaoming Zhang, Xianming Liu, Kaibin Tang, Yitai Qian.* Room Temperature Synthesis of Cubic Nanocrystalline CdSe in Aqueous Solution // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 151. № 2. P. 241–244.
11. *Delele Worku Ayele, Hung-Ming Chen, Wei-Nien Su, Chun-Jern Pan, Liang-Yih Chen, Hung-Lung Chou, Ju-Hsiang Cheng, Bing-Joe Hwang, Jyh-Fu Lee.* Controller Synthesis of CdSe Quantum Dots by a Microwave-Enhanced Process: A Green Approach for Mass Production // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. № 20. P. 5737–5744.
12. *Tongtong Xuan, Xiaojun Wang, Guang Zhu, Huili Li, Likun Pan, Zhuo Su.* One-Step Microwave-Assisted Synthesis of Water Soluble CdSe Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes with Excellent Color Rendering // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 558. P. 105–108.
13. *Huifeng Qian, Liang Li, Jicun Ren.* One-Step and Rapid Synthesis of High Quality Alloyed Quantum Dots (CdSe-CdS) in Aqueous Phase by Microwave Irradiation with Controllable Temperature // *Mater. Res. Bull.* 2005. V. 40. № 10. P. 1726–1736.
14. *Grisaru H., Palchik O., Gedanken A., Palchik V., Slifkin M.A., Weiss A.M., Rosenfeld Hacoen Y.* Preparation of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ using Microwave-Assisted Polyol Synthesis // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. № 19. P. 4814–4815.
15. *Fen Xu, Wei Zhou, Navrotsky A.* Cadmium Selenide: Surface and Nanoparticle Energetics // *J. Mater. Res.* 2011. V. 26. № 5. P. 720–725.

16. Peng Q., Dong Y.J., Deng Z.X., Li Y.D. Selective Synthesis and Characterization of CdSe Nanorods and Fractal Nanocrystals // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. № 20. P. 5249–5254.
17. Bruker AXS. TOPAS. Version 4.2. Copyright 1999, 2009 Bruker AXS. www.bruker-axs.de.
18. DIFFRAC.EVA. Release 2011. Copyright Bruker AXS 2010, 2011. Version 2.0. www.bruker-axs.com.
19. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура, М: Наука, 1971. 251 с.
20. Coblenz Society, Inc., Evaluated Infrared Reference Spectra // NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. Linstrom P.J. and Mallard W.G., Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 20899. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
21. Endter F. Die technische Synthese von Cyanwasserstoff aus Methan und Ammoniak ohne Zusatz von Sauerstoff // *Chem. Ing. Tech.* 1958. V. 30. № 5. P. 305–310. <https://doi.org/10.1002/cite.330300506>
22. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1987. 239 с.
23. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.

УДК 546.27

СИНТЕЗ И ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПОЛУЧЕНИЕМ АЛМАЗА В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ ГРАФИТ–М (М – Sn, Pb)

© 2021 г. Е. А. Екимов¹, *, М. В. Кондрин¹, С. Г. Ляпин¹, Ю. Б. Лебедь²,
П. В. Энкович¹, Р. А. Хмельницкий³

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Вережагина Российской академии наук,
Троицк, Москва, 108840 Россия

²Институт ядерных исследований Российской академии наук, ул. Физическая, вл. 27, Троицк, Москва, 108840 Россия

³Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 11.08.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

При давлениях 8–9 ГПа синтезированы алмазы в системах графит–Sn, графит–Pb при температурах соответственно выше 1500 и 2000°C. В “оловянных” алмазах обнаружены сжатые включения Sn, примесь–вакансионные (V) дефекты SnV, NVN и NV, а в “свинцовых” алмазах – сжатые включения графита и Pb, а также, предположительно, PbV-дефект, идентифицируемый по линии 557 нм в спектре люминесценции. Результаты экспериментов подтверждают каталитическую роль олова в образовании алмаза и впервые показывают возможность синтеза алмаза из графита в среде свинца.

Ключевые слова: алмаз, олово, свинец, центры окраски, структура, высокие давления

DOI: 10.31857/S0002337X2112006X

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологий создания центров окраски с участием Si, Ge, Sn, Pb в алмазе становится важной темой в связи с перспективами их использования в электронике и биомедицине в качестве источников одиночных фотонов, биомаркеров, датчиков для измерения локальной температуры и магнитных полей [1, 2]. Вхождение “крупных” атомов Si, Ge, Sn, Pb в алмазную решетку требует обязательного образования вакансий в соседних с примесью узлах. Как результат, примесный атом занимает позицию между двумя вакантными узлами, образуя примесь–вакансионный (V) дефект. С увеличением размера примесного атома увеличивается спин-орбитальное расщепление электронных уровней и снижается подвижность примесного атома в алмазной решетке, потенциально предоставляя новые возможности в увеличении времени спиновой когерентности и снижении влияния температурных полей на уширение линии люминесценции центра окраски. В отличие от технологий легирования с использованием методов ионной имплантации или CVD получение центров окраски в алмазе в области его термодинамической стабильности в процессе роста кристаллов под давлением может обеспечить максимально высокое совершенство структуры [3].

Однако с увеличением размера примесного атома и уменьшением его сродства к углероду в ряду Si, Ge, Sn, Pb, начиная уже с германия, становится крайне сложно обеспечить условия адсорбции примесного атома на растущей поверхности и его “врастание” в алмаз из-за конкуренции с компонентами ростовых сред. В данном контексте двойные системы углерод–легирующий элемент становятся наиболее привлекательными для выяснения принципиальной возможности синтеза легированного алмаза. Реализация данного подхода требует от ростовой среды “каталитической активности”, т.е. возможности перекристаллизации в ней углерода с образованием алмаза. Использование ростовых сред сопровождается захватом ее включений, обнаружение и изучение влияния которых на свойства алмазов важно для практического применения.

Данные по синтезу алмаза в системе графит–олово немногочисленны и противоречивы [4–6], а сведения о включениях олова в алмазе отсутствуют. Что касается свинца, то попытки синтеза алмаза из графита с его участием при давлениях 5.0–7.2 ГПа [7] и 9.6 ГПа [4] при температурах 1100–1605 и 1650°C соответственно успеха не принесли. В работе Стронга [7] было отмечено, что добавление до 10% свинца в традиционные

катализаторы (Ni, Fe) не “отравляло” синтез алмаза, а слой катализатора, примыкающий к алмазам, был обогащен свинцом, что мотивирует продолжение поиска его каталитических свойств.

Целью данной работы стало уточнение параметров синтеза алмаза в среде олова, выяснение возможности синтеза алмаза в системе Pb–C при ранее не исследованных давлениях и температурах, а также определение в алмазах неконтролируемых примесей, легирующего элемента и включений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали при давлении 8–9 ГПа и температуре до 2200°C в камере типа тороид, особенности синтеза изложены в работе [6]. Кусочек олова (99.9%) или свинца (99.9%) загружался в полость в центре графитового (МГОСЧ, 99.9999%) стержня. Стержень помещали во втулку из ZrO_2 в контейнере из $CaCO_3$. Всю сборку нагревали под давлением со скоростью 50–70°C/с пропусканием электрического тока через графитовый стержень. Продолжительность синтеза не превышала 30 с. Температуру в ячейке контролировали по показаниям вольфрам-рениевой термопары Wp5/20, спай которой размещали на боковой поверхности графитового стержня. Калибровку ячейки по давлению осуществляли при комнатной температуре по фазовым превращениям в Bi (2.55 и 7.7 ГПа) и Sn (9.4 ГПа) [8]. Для выделения алмазов полученные образцы отмывались в царской водке, хлорной кислоте и, на последнем этапе, в дистиллированной воде. Дифрактограммы были получены в конфигурации на просвет на медном и молибденовом излучениях. Рамановские и фотолюминесцентные спектры были записаны при комнатной температуре на длине волны возбуждающего излучения 488 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности получения алмазов в системе графитовый стержень–кусочек катализатора в центре стержня проследим на примере синтеза в системе графит–олово. Прямой нагрев графитового стержня позволил определить температуру синтеза алмаза по падению тока – для олова в интервале 1500–1600°C при давлениях 7.7–9.4 ГПа. Образование алмаза начиналось при 1600°C и заканчивалось при 1500°C. Поскольку термопара фиксирует температуру на боковой поверхности графитового стержня, то температуру начала синтеза 1600°C следует считать заниженной. С учетом данных [4] об отсутствии каталитической способности олова в отношении синтеза алмаза при температуре 1650°C под давлением 9.6 ГПа и результатов [5] о синтезе алмаза при 7 ГПа и 1700°C можно определить минимальную темпе-

ратуру синтеза алмаза в системе C–Sn при давлениях 7–9.6 ГПа как $1600 \pm 100^\circ\text{C}$.

На рис. 1 показан графитовый стержень после синтеза, расколотый перпендикулярно (а) и вдоль (б) оси стержня. Светло-серая составляющая образца представляет собой смесь олова и алмазов, темная – непрореагировавший графит. На рис. 2 представлены дифрактограммы светло-серой составляющей до и после кислотной обработки. Линии алмаза присутствуют на обеих дифрактограммах, линии олова на дифрактограмме после кислотной обработки сдвинуты в сторону больших углов и уширены, что свидетельствует о присутствии олова в виде изолированных включений в алмазной матрице. Определенные методом Ритвельда параметры решетки включений олова составили следующие значения: $a, b = 5.7796 \text{ \AA}$, $c = 3.1508 \text{ \AA}$ (для β -олова параметры решетки $a, b = 5.8393 \text{ \AA}$, $c = 3.1876 \text{ \AA}$). Оцененное по уравнению Мурнагана давление во включениях олова составило 2.5–3.0 ГПа, т.е. алмазная матрица находится в напряженном состоянии вблизи таких включений. Исследование методами растровой электронной и оптической микроскопии микроструктуры обработанных в кислотах образцов показывает образование поликристаллического алмаза и монокристаллических фрагментов на периферии агрегата (рис. 3). В поликристаллической матрице алмаза (серый фон на рис. 3в) видны включения олова (светлые пятна). Наблюдаемая пространственная вариация микроструктуры алмаза связана с неконтролируемым падением давления и температуры (с 1600 до 1500°C) и с приближением параметров синтеза к равновесным условиям в ходе превращения графита в алмаз. С замедлением синтеза уменьшается вероятность захвата включений, и, как следствие, их присутствие обнаруживается в основном в поликристаллической матрице алмаза.

Температура синтеза 1500°C, по-видимому, соответствует росту на затравке, т. к. в процессе синтеза всегда присутствует образовавшийся ранее алмаз. На кристаллах (рис. 3д) видны крупные пластинчатые образования, указывающие на двумерный рост на существующих алмазных поверхностях.

Из анализа спектров люминесценции разных участков образца следует (рис. 4), что уменьшение скорости роста и температуры в процессе синтеза способствует снижению эффективности захвата агрегированного азота в $H3(NVN)$ -форме и вхождению SnV -, NV - и SiV -дефектов. Присутствие дефектов $H3$, NV и SiV – результат легирования алмаза неконтролируемыми трудноудаляемыми примесями азота и кремния. Уменьшение ширины бесфононной линии (БФЛ) люминесценции SnV -дефекта в алмазе с 8 до 5.5 нм при удалении от центра агрегата к его поверхности мы связываем с уменьшением концентрации включений в

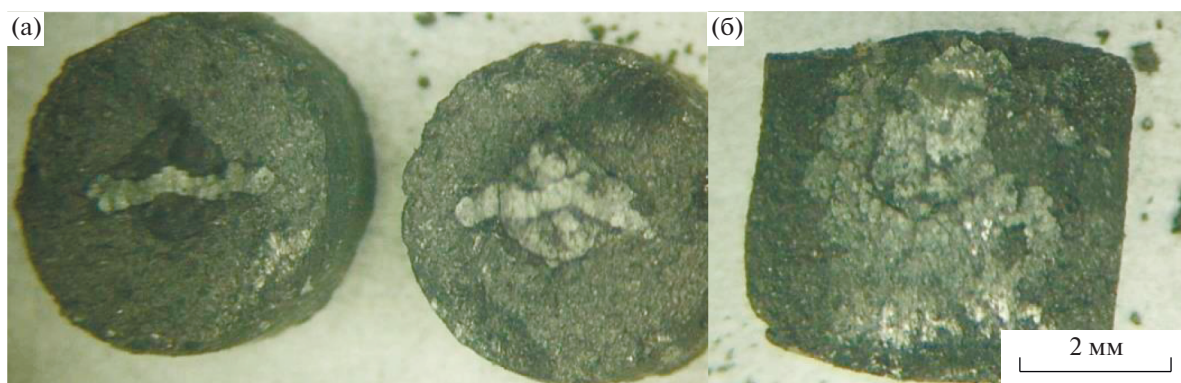


Рис. 1. Графитовый стержень с оловом после синтеза: поперечный излом (а), продольный излом (б); светло-серая масса – алмаз и олово, темная – графит.

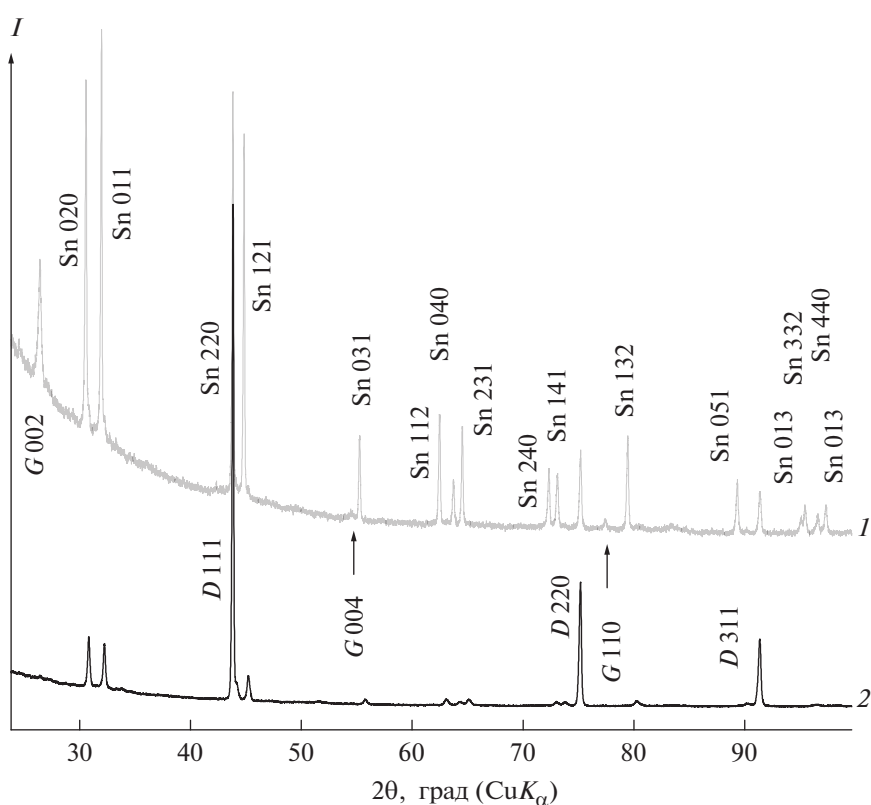


Рис. 2. Фазовый состав образцов, синтезированных в системе Sn–C, до (1) и после (2) кислотной обработки.

алмазной матрице. Избыточное уширение БФЛ SnV-дефекта в поликристаллическом алмазе хорошо соответствует сдвигу БФЛ SnV на 0.01 мЭВ (~3 нм) под давлением 3 ГПа [9]. В целом снижение температуры синтеза способствует образованию SnV-дефектов в алмазной решетке, но требует повышения чистоты ростовой среды.

Синтез алмаза в системе графит–Pb зафиксирован при давлении около 9.4 ГПа и температурах выше 2000°C. По данным РФА, в синтезирован-

ных образцах присутствуют три фазы: алмаз, свинец и непрореагировавший графит (рис. 5). Микрорентгеноспектральный анализ не выявил дополнительных примесей в алмазе, кроме свинца (рис. 6в). После обработки алмазов последовательно в царской водке и хлорной кислоте установлено присутствие в алмазе двух видов включений: сжатого свинца и графита (рис. 5). Оценка давления по изменению параметра решетки дает значения 5 и 1.2 ГПа соответственно для включе-

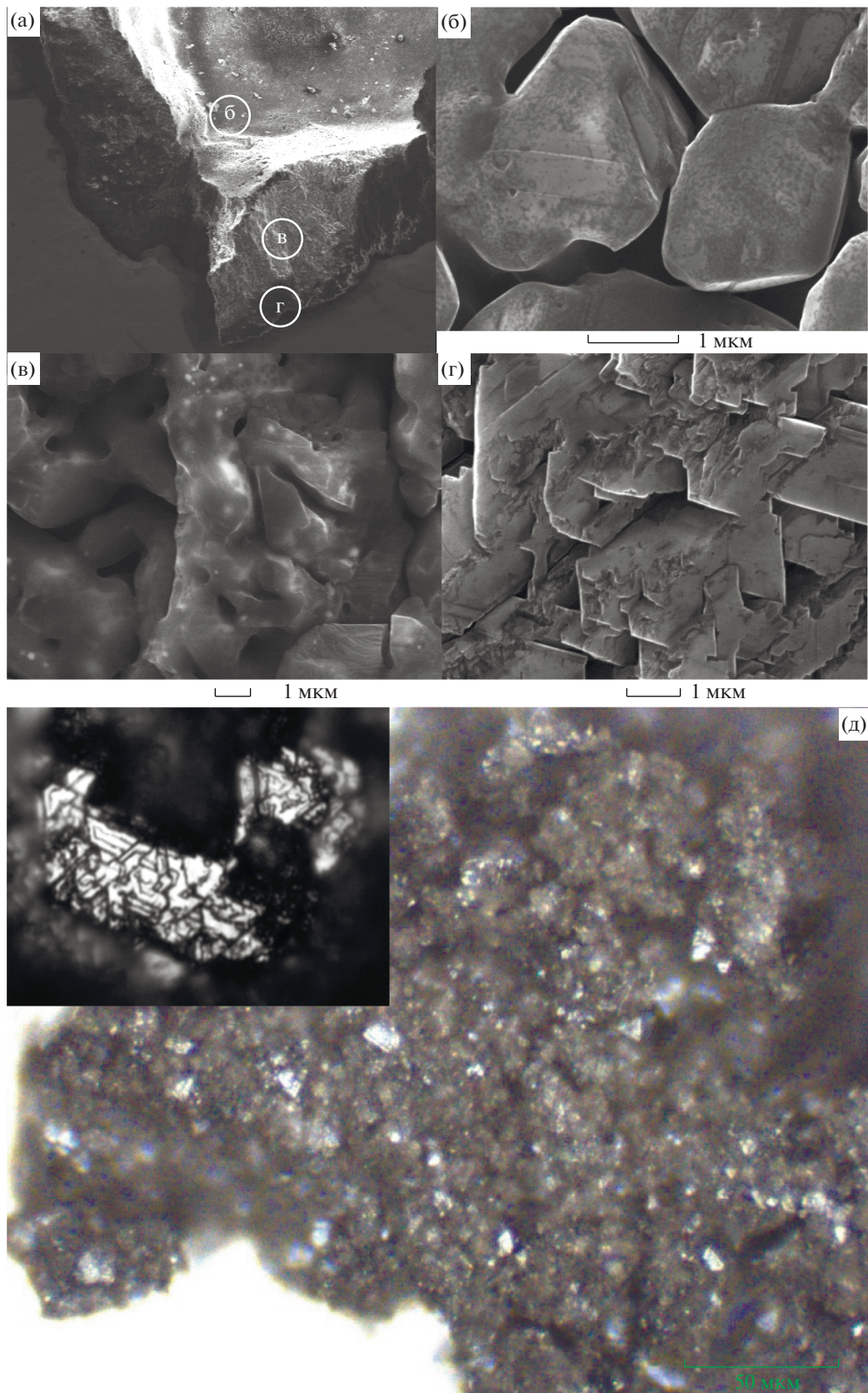


Рис. 3. Электронные микрофотографии алмаза, синтезированного в системе Sn–C, после кислотной обработки: а – поликристаллический алмаз; б, в, г – внутренняя, промежуточная и внешняя части поликристалла соответственно; д – оптическая микрофотография образовавшихся микрокристаллов на внешней поверхности поликристалла.

ний графита и свинца. Давление в сжатом графите оценивалось по данным [10], а в свинце — по уравнению Мурнагана. Различие давления во включениях обусловлено в основном различием в термическом расширении графита и свинца и кристаллизацией последнего при охлаждении. Массовый захват включений сжатого графита алмазом при перекристаллизации поликристаллического графита в жидкой (флюидной) фазе свинца представляется маловероятным процессом. Так, например, не обнаружено его присутствие в алмазе, синтезированном в среде олова (рис. 2). В то же время, включения сжатого графита являются характерным признаком прямого превращения графита в алмаз при давлениях выше 10–11 ГПа и температурах 1800–2100°C [11], где ростовой средой является сжатый графит. Минимальное давление прямого образования алмаза зафиксировано при синтезе алмаза из чистого стеклоглугерода — 9 ГПа, 2200°C [12]. Образованию алмаза в этом случае предшествовала графитизация разупорядоченного углерода, при этом более высокая температура синтеза алмаза согласуется с общей тенденцией ее снижения при повышении давления. Мы полагаем, что в отсутствие примесей контейнерного материала прямое превращение графита в алмаз при 9 ГПа могло быть стимулировано высокой температурой синтеза (>2000°C) и использованием хорошо окристаллизованного графита вместо стеклоглугерода.

Присутствие свинца в алмазе, обнаруженное методом РФА (рис. 5) в виде сжатых включений и микрорентгеноспектральным анализом в алмазной матрице (рис. 6), свидетельствует о каталитической перекристаллизации углерода в расплаве свинца наряду с прямым превращением графита в алмаз в условиях эксперимента. Включения свинца в алмазной матрице хорошо видны на микрофотографии излома поликристаллического алмаза (рис. 6б). Таким образом, одновременное присутствие сжатых включений свинца и графита в алмазе указывает на протекание каталитического синтеза в среде свинца и прямого перехода графита в алмаз.

В спектрах люминесценции обработанных кислотами “свинцовых” алмазов (рис. 7) кроме рамановской линии алмаза обнаруживаются линии 529 (1600 см⁻¹) и 557 нм, которые мы приписываем рамановской линии сжатого графита и, предположительно, линии люминесценции P*b*V-дефекта [13]. Спектры записывались при низкой мощности лазерного излучения (<0.2 мВт), чтобы гарантированно не стимулировать образование sp²-углерода в приповерхностном слое. Пространственная вариация спектральных особенностей свидетельствует о неоднородности структуры образца и разной природе линий 529 и 557 нм.

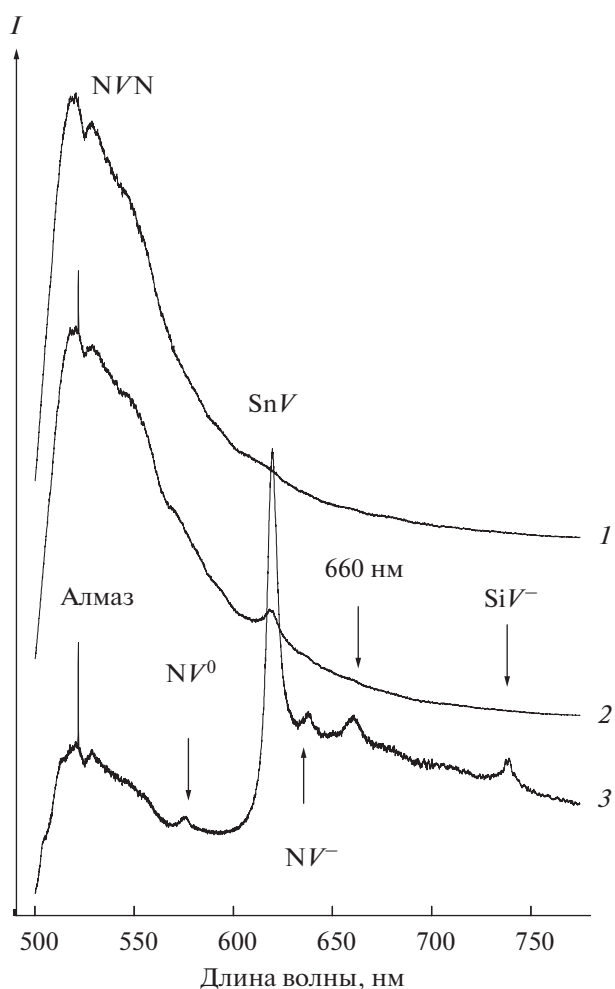


Рис. 4. Спектры люминесценции внутренней (1), промежуточной (2) и внешней (3) частей поликристаллического алмаза, синтезированного в системе Sn–C (см. рис. 3).

Синтез алмаза в среде свинца при температурах и давлениях, относящихся скорее к прямому превращению графита в алмаз, ставит особняком роль свинца в процессе синтеза по сравнению с оловом и другими нетрадиционными катализаторами, включая германий. При отсутствии сопоставимых данных по растворимости углерода в свинце и олове при высоких давлениях (полученных одним методом), существенное различие в каталитической способности олова и свинца в образовании алмаза можно объяснить сродством к углероду. В ряду элементов четвертой группы Si, Ge, Sn, Pb энергия связи с углеродом снижается, при этом кремний образует с углеродом прочное ковалентное соединение SiC и по этой причине не проявляет каталитической активности в отношении синтеза алмаза. Однако самая низкая энергия связи углерода со свинцом может обуславливать более низкую каталитическую активность и растворимость углерода в свинце по сравнению с оло-

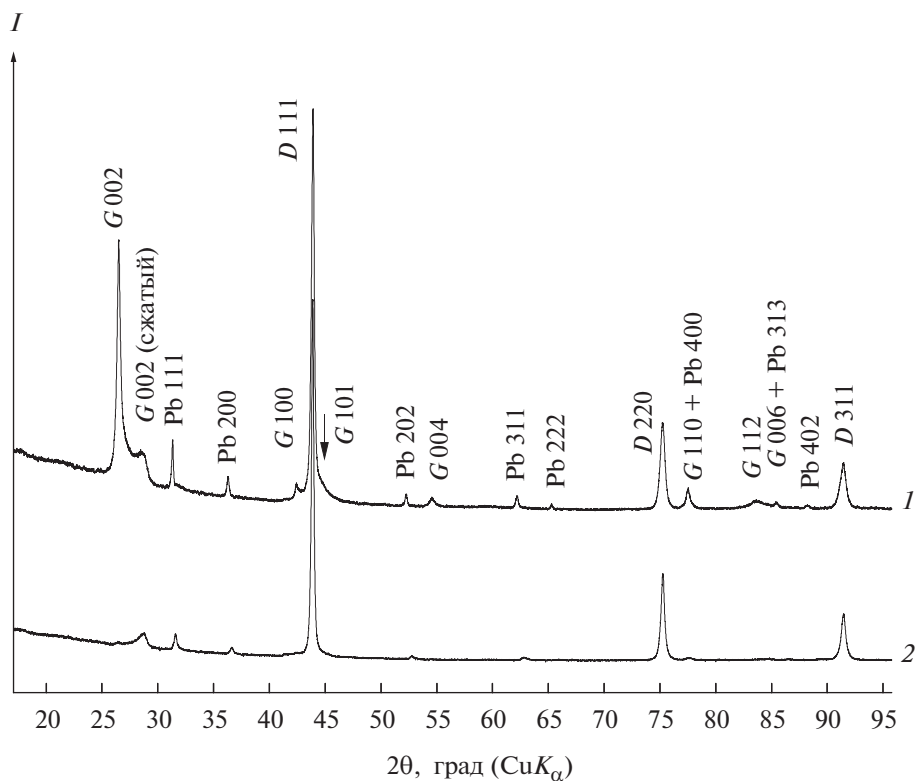


Рис. 5. Фазовый состав образцов, полученных в системе Pb–C до (1) и после (2) кислотной обработки.

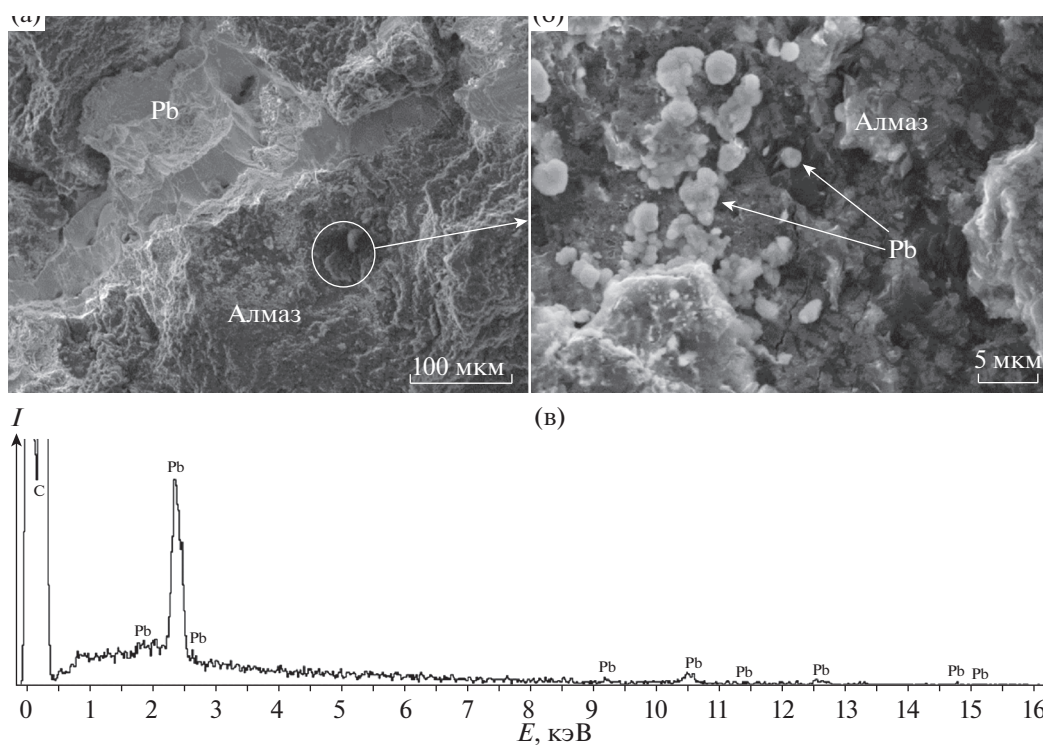


Рис. 6. Микроструктура (а, б) и характеристический рентгеновский спектр образца (в), синтезированного в системе Pb–C.

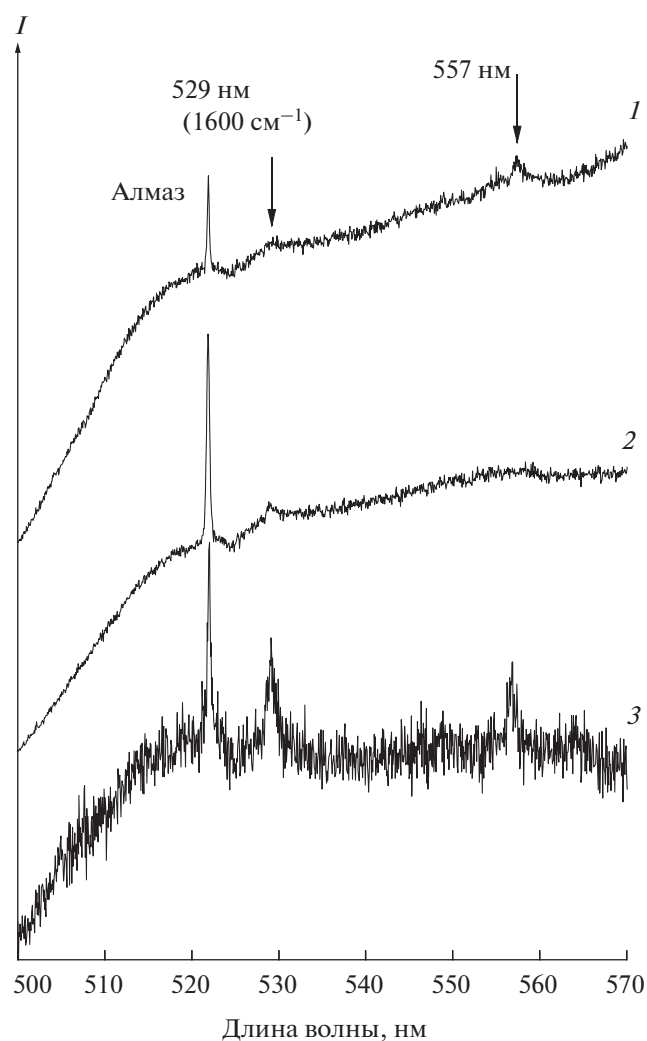


Рис. 7. Характерные спектры фотолюминесценции (1–3) образца алмаза, синтезированного в системе Pb–C, после кислотной обработки.

вом при сопоставимых температурах. Оптимальными металлами по энергии связи с углеродом являются германий и олово, в которых образование алмаза идет при давлениях ниже прямого превращения графита в алмаз и относительно умеренных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез алмаза в системе C–Sn осуществлен при 1600–1500°C и ранее не исследованных давлениях 7.7–9.4 ГПа. С учетом литературных данных минимальную температуру синтеза алмаза в системе C–Sn при давлениях 7–9.6 ГПа можно определить как $1600 \pm 100^\circ\text{C}$. Установлено, что снижение температуры и скорости роста алмазов приводит к уменьшению вероятности захвата включений олова и вхождения NVN-дефектов, способ-

ствуя образованию SnV-центров окраски в алмазе. Показано, что сжатые включения олова являются источниками локальных напряжений до 3 ГПа, существенно “размывающих” энергетический спектр эмиссии фотонов SnV-центров.

Впервые осуществлен синтез алмаза в системе C–Pb, который начинается при давлении 9.4 ГПа и температурах выше 2000°C. Образование включений сжатого графита и свинца в алмазе указывает на одновременное протекание прямого и каталитического синтеза в системе C–Pb. Обнаружение линии 557 нм в спектре люминесценции алмаза, которая может быть связана с присутствием структурных дефектов с участием свинца, стимулирует дальнейшие исследования в этом направлении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00407).

Авторы благодарят И.П. Зиброва за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bradac C., Gao W., Forneris, J., Trusheim M.E., Aharonovich I. Quantum Nanophotonics with Group IV Defects in Diamond // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5625.
2. Екимов Е.А., Кондрин М.В. Нетрадиционный синтез нано- и микрокристаллических алмазов при высоких статических давлениях // УФН. 2019. Т. 189. С. 208–216.
3. Екимов Е.А., Кондрин М.В. Примесно-вакансионные комплексы в алмазе: перспективы синтеза и применений // УФН. 2017. Т. 187. С. 577–598.
4. Lv S.J., Hong S.M., Yuan C.S., Hu Y. Selenium and Tellurium: Elemental Catalysts for Conversion of Graphite to Diamond under High Pressure and Temperature // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 242105.
5. Palyanov Yu.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Bataleva Y.V., Khokhryakov A.F. Diamond Crystallization from a Tin–Carbon System at HPHT Conditions // Diamond Relat. Mater. 2015. V. 58. P. 40–45.
6. Ekimov E.A., Lyapin S.G., Kondrin M.V. Tin-Vacancy Color Centers in Micro- and Polycrystalline Diamonds Synthesized at High Pressures // Diamond. Relat. Mater. 2018. V. 87. P. 223–227.
7. Strong H.M. Catalytic Effects in the Transformation of Graphite to Diamond // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 2057–2062.
8. Kondrina K.M., Kudryavtsev O.S., Vlasov I.I., Khmel-nitskiy R.A., Ekimov E.A., High-Pressure Synthesis of Microdiamonds from Polyethylene Terephthalate // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 83. P. 190–195.

9. *Razgulov A.A., Lyapin S.G., Novikov A.P., Ekimov E.A.* Low-Temperature Photoluminescence Study of SnV Centers in HPHT Diamond // *Diamond. Relat. Mater.* 2021. V. 116. P. 108379.
10. *Hanfland M., Beister H., Syassen K.* Graphite under Pressure: Equation of State and First-Order Raman Modes // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 12598.
11. *Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K.* Formation of Pure Polycrystalline Diamond by Direct Conversion of Graphite at High Pressure and High Temperature // *Phys. Earth Planetary Interiors.* 2004. V. 143–144. P. 593–600.
12. *Hirano S.I., Shimono K., Naka S.* Diamond Formation from Glassy Carbon under High Pressure and Temperature Conditions // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. P. 1856–1862.
13. *Tchernij D., Lüthmann S., Herzig T., Küpper T. et al.* Single-Photon Emitters in Lead-Implanted Single-Crystal Diamond // *ACS Photonics.* 2018. V. 5. P. 4864–4871.

УДК 538.97

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО TiNi

© 2021 г. К. М. Дубовиков¹, *, А. С. Гарин¹, Е. С. Марченко¹,
Г. А. Байгонакова¹, А. А. Шишелова¹, М. А. Ковалёва¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 03.08.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

С применением методов РСА, ЭДС, РЭМ исследован фазовый состав пористых сплавов никелида титана, отожженных при температурах от 500 до 1000°C с шагом в 100°C. При температурах отжига 900–1000°C обнаружен двойной поверхностный слой со средней толщиной 4 мкм, сформированный в результате сегрегации и окисления титана: внешний слой TiO₂ толщиной до 2 мкм и внутренний интерметаллический обедненный титаном слой толщиной до 3 мкм. Сравнительный анализ позволяет утверждать, что сформированный на пористом сплаве в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза внешний защитный слой эффективно препятствует окислению матрицы TiNi и сегрегации титана при отжигах на воздухе до 900°C. Исследование смачиваемости методом пузырька показало, что рост поверхностной фазы TiO₂, вызванный увеличением температуры отжига, сопровождается увеличением гидрофильности поверхности и свободной поверхностной энергии.

Ключевые слова: никелид титана, поверхность, краевой угол смачивания, свободная поверхностная энергия, оксиды титана

DOI: 10.31857/S0002337X21120058

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сплавы никелида титана широко применяются в высокотехнологичных областях, в том числе в медицине. Биомеханическая совместимость этих сплавов обусловлена их способностью вязкоупруго деформироваться вместе с биологическими тканями [1]. Сплавы никелида титана обладают памятью формы и сверхэластичностью благодаря обратимым мартенситным превращениям, которые могут быть вызваны как изменением температуры, так и внешней нагрузкой. Прочность сплавов никелида титана сравнима с другими титановыми сплавами и достаточно высока для функционирования в условиях физиологических нагрузок. Особенно привлекательны сплавы никелида титана с пористостью в интервале 55–75%, которые, обладая памятью формы и сверхэластичностью, в то же время имеют прочность такую же, как и другие пористые титановые сплавы. Имея большую удельную поверхность, пористые сплавы никелида титана обладают даже большей биомеханической совместимостью, чем монолитные.

Биохимическая совместимость подразумевает отсутствие воспалительных реакций, вызванных электрохимической коррозией в прилежащих к имплантату тканях. Искусственно окисленные имплантаты из никелида титана слабо защищены от растворения никеля тканевыми жидкостями и выхода его в окружающие ткани [2].

Успешность интеграции имплантата кроме биомеханики зависит от его химического состава, коррозионной стойкости, шероховатости, поляризации поверхности, ее гидрофильности и свободной поверхностной энергии [3–5].

Технологический цикл производства всех медицинских имплантатов из пористых сплавов на основе TiNi предусматривает нагрев на воздухе до 500–900°C, при котором свойства поверхности имплантата существенно меняются. Происходящие изменения фазового состава поверхности необходимо тщательно контролировать. Высокотемпературная газовая коррозия вызывает деградацию не только поверхности, но и матрицы TiNi, в результате чего происходит выход ионов Ni на поверхность никелида титана. В ряде работ изучено изменение фазового состава пористых сплавов

TiNi при отжигах в интервале 450–700°C продолжительностью 7–20 мин [6–8]. Таким образом, влияние критических температур 900–1000°C на изменение фазового состава поверхности пористых сплавов TiNi при отжиге на воздухе недостаточно изучено.

Коррозия пористых сплавов значительно выше, чем монолитных, вследствие большей удельной поверхности. Это справедливо и для сплавов на основе TiNi. Однако пористые сплавы TiNi, изготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имеют существенное отличие от пористых сплавов, полученных другими методами порошковой металлургии. При СВС на поверхности пористого сплава TiNi самопроизвольно формируется защитный слой из интерметаллических оксикарбонитридов, который успешно защищает сплав от коррозии в тканевых жидкостях и хлорсодержащих электролитах [9]. Сочетание высокой коррозионной стойкости в тканевых жидкостях и биомеханической совместимости делает пористые сплавы СВС-TiNi уникальным биоматериалом.

Влияние кратковременного и высокотемпературного отжига на воздухе на защитный оксикарбонитридный слой сплавов СВС-TiNi недостаточно изучено.

Гидрофильность поверхности биоматериалов определяет степень их цитосовместимости и интеграции в биологические ткани. Высокий уровень поверхностной свободной энергии и хорошая смачиваемость гидрофильных поверхностей улучшает адсорбцию фосфатов кальция, белков, адгезию клеток и их пролиферативную активность, а также стимулирует процессы биоминерализации [10, 11].

Цель настоящей работы – исследование влияния кратковременного отжига при температурах 500–1000°C на структуру, фазовый состав и смачиваемость поверхности пористого сплава СВС-TiNi.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористые образцы TiNi были получены методом СВС в режиме послыйного горения в проточном реакторе в среде аргона, который подавали в реактор под давлением 0.01–0.05 МПа. Эквивалентную смесь порошков Ti + Ni засыпали в кварцевую трубу и помещали в реактор. Поджигали шихту раскаленной молибденовой электрической спиралью после предварительного нагрева смеси порошков до 350–380°C. Из полученного изотропного пористого сплава электроискровым методом вырезали пластинчатые образцы.

Поверхности 14 вырезанных образцов были отшлифованы наждачной бумагой зернистостью 600 грид. Образцы укладывали в кварцевую трубку и отжигали в лабораторной электрической цилиндрической печи при температурах от 500 до 1000°C с шагом в 100°C в течение 5 мин; образцы обозначили соответственно TiNi500–TiNi1000. Контрольные образцы не отжигали и обозначили как TiNi25. После отжига образцы разрушали, чтобы оценить толщину сформировавшихся оксидных слоев. Таким образом, в данной работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) были исследованы три вида поверхностей: незащищенная шлифованная матрица, защищенная поверхность пор и поверхность разрушенной перемычки у окисленных и контрольных образцов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) шлифованных поверхностей проводили в асимметричной геометрии съемки 2 θ под углом 3° на дифрактометре XRD-6000 в CuK α -излучении с использованием баз данных PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

РЭМ проводили на VEGA3 TESCAN в двух режимах: детектирования обратно рассеянных электронов (BSE) и детектирования вторичных электронов (SE).

Краевой угол смачивания поверхности определяли методом прилипшего пузырька воздуха, используя установку EasyDrop DSA20E (KRÜSS, Германия). В качестве тестовых жидкостей брали деионизированную воду и спирт. Свободную поверхностную энергию (СПЭ) рассчитывали методом Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РСА обнаружено изменение фазового состава в приповерхностных слоях пористого сплава TiNi при увеличении температуры отжига (рис. 1). В контрольном образце TiNi25 на глубине до 300 нм под шлифованной поверхностью матрица представляет собой трехфазную смесь из интерметаллидов: TiNi (символ Пирсона *cP2*, пр. гр. *Pm3m*), Ti₂Ni (*cF96*, *Fd3m*), TiNi₃ (*hP16*, *P6₃/mmc*). В образце TiNi500 в приповерхностных слоях матрицы обнаружена фаза монооксида титана TiO (*cF8*) в количестве \approx 26 об. %, полиморфные превращения которой начинаются около 700°C. В образце TiNi600 доля TiO составляет до 31 об. % и уменьшается в образце TiNi800. Образование оксидных фаз связано с сегрегацией ионов Ti из матрицы к поверхности, где они, взаимодействуя с кислородом, образуют оксиды разной степени окисления [4, 7, 12].

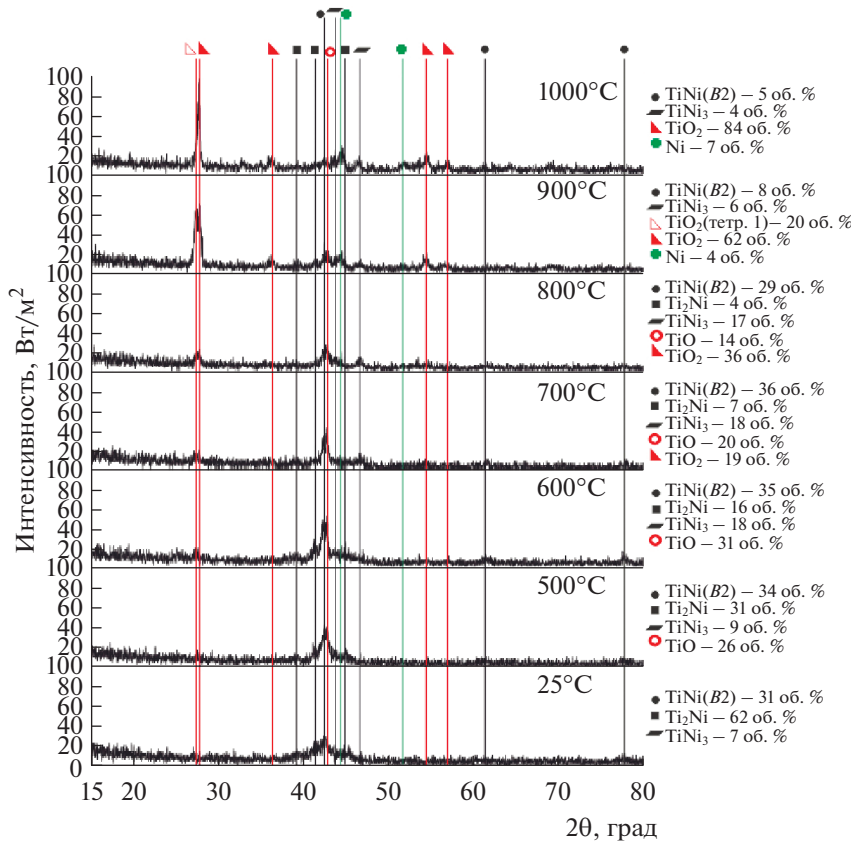


Рис. 1. Результаты РСА (толщина анализируемого слоя 300 нм).

При 700°C появляется оксид титана TiO_2 ($tP6$, $P4_2/mnm$) в кристаллографической модификации рутила. Основой этой фазы является октаэдр, в центре которого расположен ион Ti^{4+} , окруженный шестью ионами O^{2-} [12]. Фаза рутила является стабильной при высоких температурах, а другие модификации TiO_2 – анатаз и брукит – метастабильными [13]. При температуре отжига 800°C объемная доля TiO_2 в приповерхностных слоях составляет 36 об. %, а при 900°C возрастает до 82 об. %. На поверхности TiNi900 присутствуют две фазы рутила тетрагональной сингонии, это видно по расщеплению рефлексов в интервале $2\theta = 27^\circ - 28^\circ$, TiO_2 (тетр. 1) имеет чуть более вытянутую решетку по сравнению с TiO_2 . На рентгенограммах образцов TiNi900 и TiNi1000 обнаружен свободный никель – 4 и 7 об. % соответственно. Высокотемпературное окисление вызывает растрескивание и разрыхление поверхностных слоев. Прирост окисленного слоя контролируется диффузией атомов Ti через рыхлый оксид к поверхности навстречу диффузионному потоку атомов кислорода.

Общий высокоинтенсивный уровень фона на рентгеновском профиле обусловлен диффузным

рассеянием характеристического рентгеновского излучения на окисленной шероховатой поверхности и краях межпоровых перемычек.

По данным РСА построена зависимость изменения фазового состава поверхностных слоев пористых сплавов TiNi от температуры отжига. Объемная доля интерметаллической фазы Ti_2Ni в

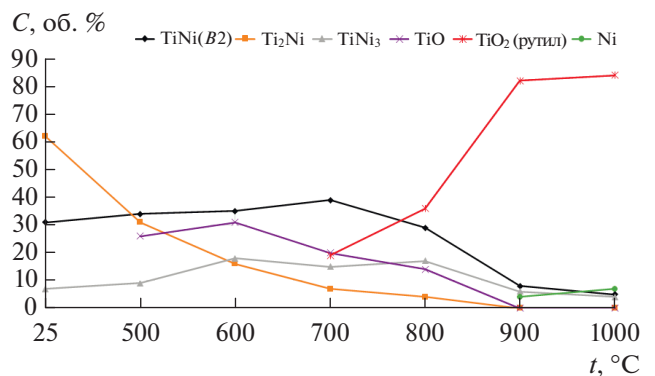


Рис. 2. Зависимость фазового состава поверхностных слоев пористых сплавов TiNi от температуры отжига (построение проведено по данным РСА, толщина анализируемого слоя около 300 нм).

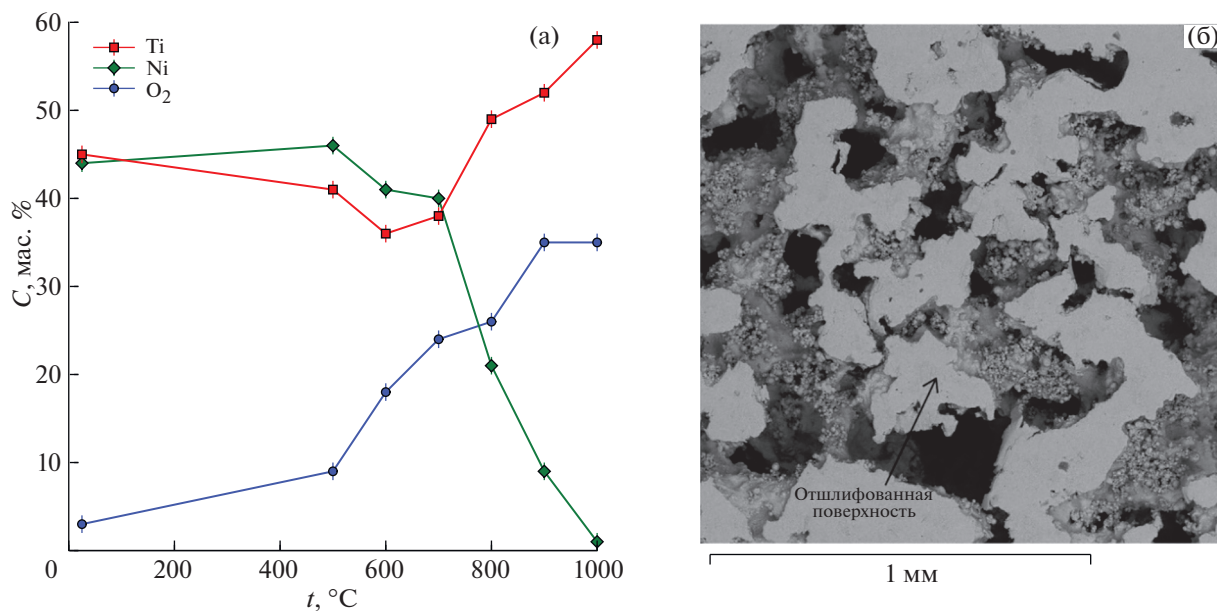


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации Ti, Ni и O₂ на поверхности образца TiNi₂₅, отшлифованной перед отжигом (а); РЭМ-снимок шлифованной и нешлифованной поверхностей после отжига (б).

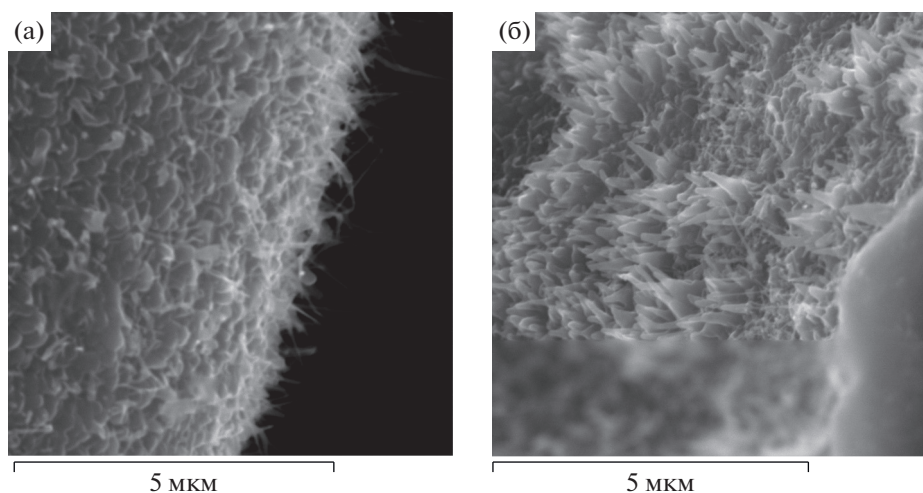


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образцов: TiNi₇₀₀ (а), TiNi₉₀₀ (б).

приповерхностных слоях уменьшается с увеличением температуры отжига до 700°C, но при этом объемные доли TiNi в кристаллической модификации B2 и TiNi₃ растут: с 31 до 36 об. % TiNi(B2) и с 7 до 18 об. % TiNi₃. При дальнейшем росте температуры объемные доли интерметаллидов B2 и TiNi₃ уменьшаются (рис. 2).

Для шлифованной поверхности матрицы приведены результаты ЭДС (рис. 3а). Основу матрицы образца TiNi₂₅ составляет фаза TiNi, в которой зафиксировано ~3 мас. % кислорода. После отжига при 500°C содержание никеля в приповерхностных слоях увеличилось с ~44 до ~46 мас. %, но

при дальнейшем увеличении температуры окисления доля Ni снижалась — до ~2 мас. % у TiNi₁₀₀₀. Вероятно, это связано с тем, что Ni может растворяться в фазе TiO, формирующейся при низких температурах отжига, но как только появляется фаза TiO₂, в которой никель не способен растворяться, его содержание в приповерхностной области уменьшается [14]. Содержание Ti с увеличением температуры отжига снижается от 45 мас. % у TiNi₂₅ до 36 мас. % у TiNi₆₀₀. При дальнейшем увеличении температуры отжига доли титана и кислорода растут, что согласуется с данными РСА о формировании фазы TiO₂ при 700°C.

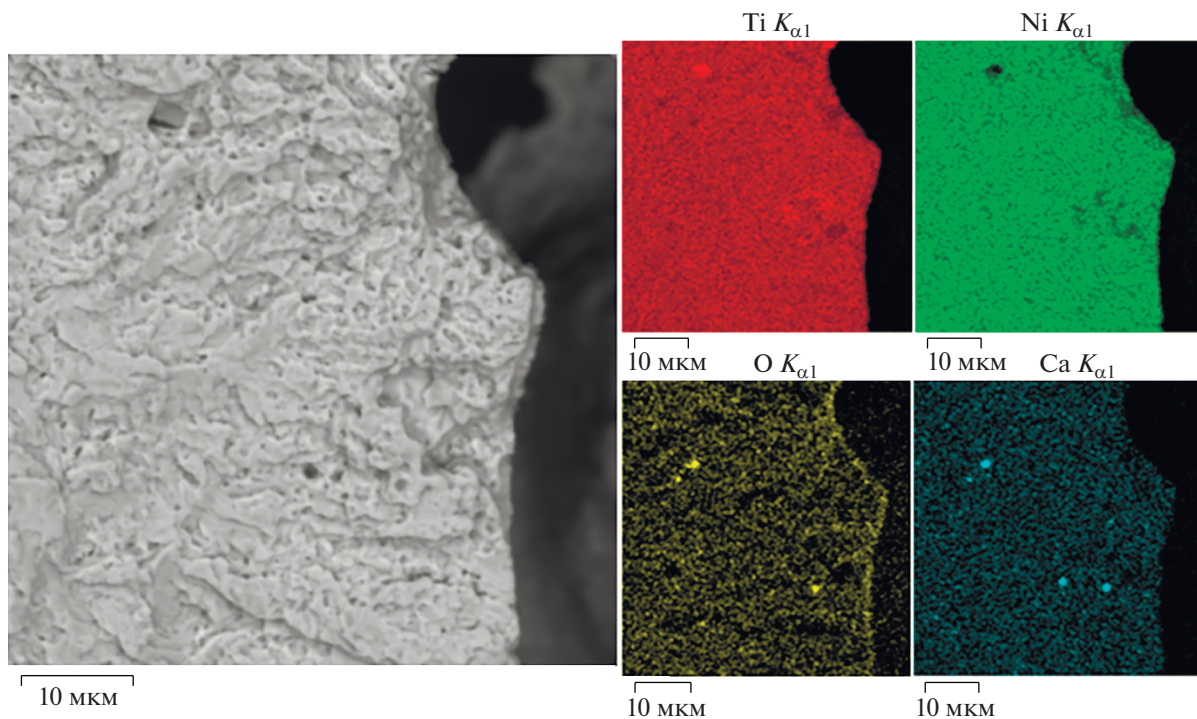


Рис. 5. РЭМ-снимок и ЭДС фрагмента разрушенной перемычки образца TiNi25.

На защищенной поверхности образцов TiNi700 и TiNi900 обнаружена игольчатая фаза (рис. 4), размеры кристаллов которой свидетельствуют о росте из газовой фазы [15]. В образце TiNi700 она соответствует TiO_2 , в образце TiNi900 кристаллы крупнее и имеют более выраженную игольчатую форму.

Методом ЭДС получены карты распределения элементов разрушенной перемычки образца TiNi25 (рис. 5). Наиболее интенсивное свечение от кислорода обнаружено в поверхностном слое перемычки. Этот слой толщиной около 1 мкм является защитным слоем, формирующимся в ходе СВС. Обнаруженный кальций, вероятно, является остаточной технологической примесью, унаследованной из порошков Ti и Ni.

Толщину сформировавшегося оксидного слоя оценивали с помощью РЭМ на свежей поверхности разрушения после отжига. У образца, отожженного при 900°C , методом РЭМ обнаружен покрывающий перемычку слой оксида титана толщиной ~ 4 мкм (рис. 6). Под оксидным слоем обнаружен еще один слой, обедненный титаном благодаря диффузии ионов Ti из матрицы к поверхности, которая в результате обогащается никелем. Ионы титана, взаимодействуя с кислородом, формируют на поверхности оксиды титана.

В образце TiNi1000 сегрегация ионов титана, как и в образце TiNi900, привела к образованию двухслойной структуры, внешний слой которой толщиной ~ 4 мкм представляет собой оксид титана, а внутренний толщиной около 1.5 мкм обогащен никелем (рис. 7). Кислород в основном обнаружен во внешнем слое перемычки, а никель – внутри перемычки, преимущественно во внутреннем слое, что подтверждает эффективность защитного слоя СВС-TiNi при кратковременном и высокотемпературном отжиге.

При смачивании водой образцов никелида титана обнаружено, что с ростом температуры отжига контактный угол смачивания θ уменьшается и поверхность становится более гидрофильной (рис. 8а). СПЭ полностью состоит из полярной составляющей и растет вместе с температурой отжига (рис. 8б). Это свидетельствует о том, что увеличение полярной составляющей СПЭ улучшает смачиваемость поверхности образцов. Рост СПЭ и повышение гидрофильности коррелируют с появлением оксидов титана на поверхности. Полученный результат подтверждается исследованиями авторов работы [16], где показано, что фазы, содержащие кислород, увеличивают полярную составляющую СПЭ и улучшают смачивание. Значение дисперсионной составляющей СПЭ не превышает 0.65 мДж/м². Появление при 900°C на поверх-

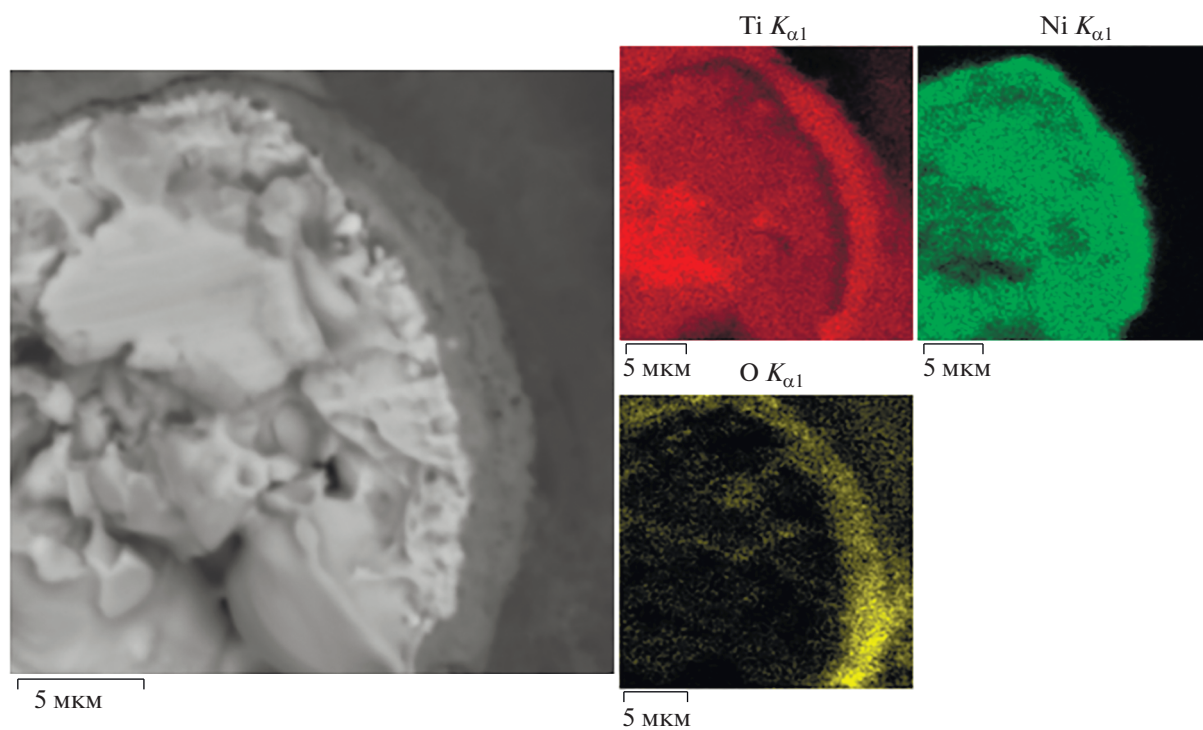


Рис. 6. РЭМ-снимок и ЭДС фрагмента разрушенной перемычки образца TiNi900.

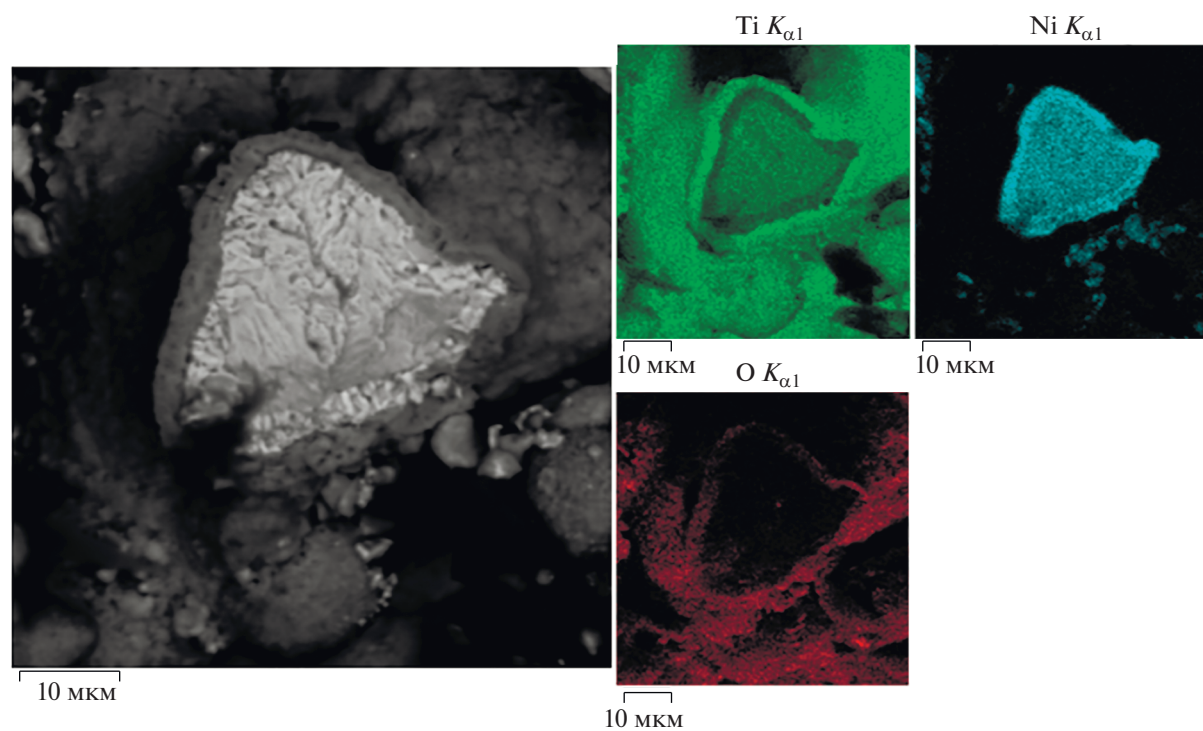


Рис. 7. РЭМ-снимок и ЭДС разрушенной перемычки образца TiNi1000.

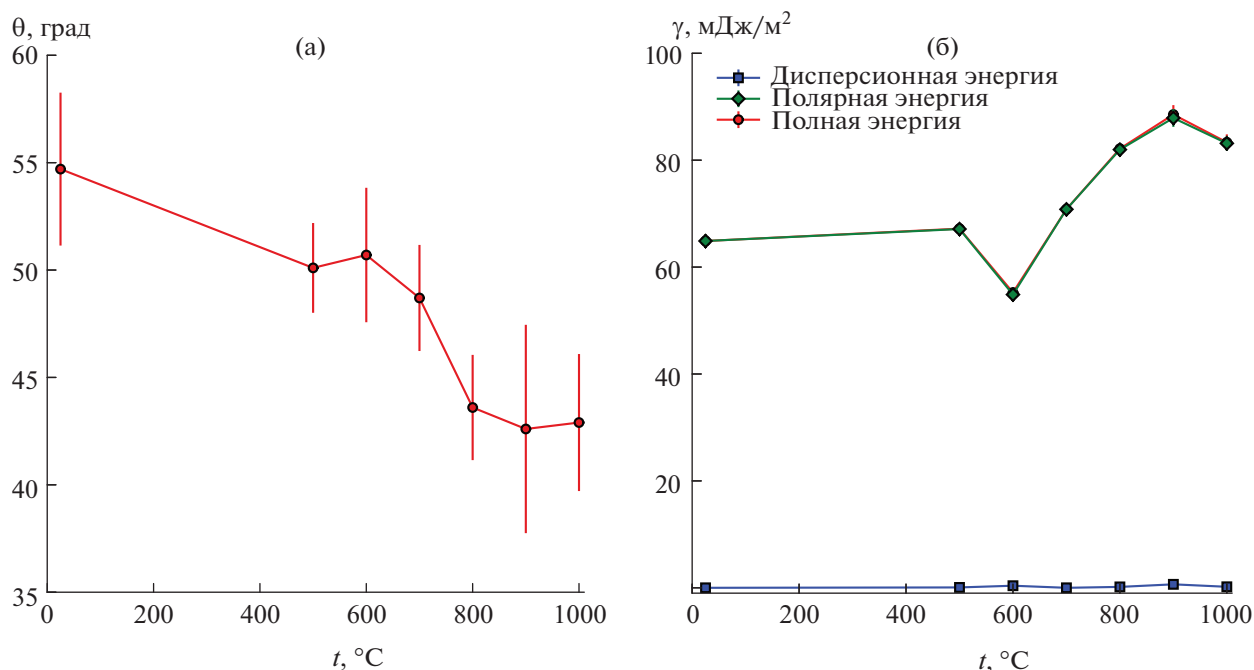


Рис. 8. Зависимости контактного угла смачивания θ никелида титана (а) и СПЭ (б) от температуры отжига.

ности пористого TiNi фазы Ni никак не повлияло на ее гидрофильность.

Эволюция фазового состава никелида титана с ростом температуры отжига сопровождается заметным изменением свойств поверхностного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности пористого сплава СВС-TiNi после отжига на воздухе обнаружен слой TiO₂, толщина которого достигает 4 мкм при температуре отжига 1000°C. Обнаруженный градиент концентрации титана в поверхностных слоях отожженных пористых сплавов формируется в результате диффузии кислорода воздуха в матрицу, что сопровождается распадом эквиатомной матрицы TiNi, сегрегацией и диффузией титана к поверхности. В результате сегрегации под слоем оксидов титана формируется обедненный титаном интерметаллический слой толщиной до 1.5 мкм. С ростом температуры отжига интенсивность сегрегации титана возрастает. Сравнительный анализ отожженных на воздухе сплавов показал, что внешний защитный слой на пористом сплаве СВС-TiNi эффективно препятствует реакционной диффузии кислорода, окислению матрицы TiNi при отжигах до 900°C.

Исследование смачиваемости методом пузырька отожженных на воздухе пористых сплавов

СВС-TiNi позволило установить, что рост поверхностной фазы TiO₂, вызванный увеличением температуры отжига, сопровождается увеличением СПЭ и гидрофильности поверхности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лотков А.И., Гришков В.Н., Жапова Д.Ю., Гусаренко А.А., Тимкин В.Н. Влияние пластической деформации в мартенситном состоянии на развитие эффектов сверхэластичности и памяти формы в сплавах на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 21. С. 97–104. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.21.46861.17461>
2. Zou J.X., Zhang K.M., Dong Ch., Thierry Gr. Mechanism of Surface Modifications on a NiTi Alloy Treated with Low Energy High Current Pulsed Electron Beam // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2008. V. 43. № 3. P. 327–331. <https://doi.org/10.1051/epjap:2008072>
3. Ponsonnet L., Reybier K., Jaffrezic N., Comte V., Lagneau C., Lissac M., Martelet C. Relationship between Surface Properties (Roughness, Wettability) of Titanium and Titanium Alloys and Cell Behavior // Mater. Sci. Eng., C. 2003. V. 23. № 4. P. 551–560. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00033-X)

4. *Hansen A., Beltrami L., Antonini L., Villarinho D., Neves J., Marino Cl., Malfatti C.* Oxide Formation on NiTi Surface: Influence of the Heat Treatment Time to Achieve the Shape Memory // *Mater. Res.* 2015. V. 18. № 5. P. 1053–1061.
<https://doi.org/10.1590/1516-1439.022415>
5. *Ferraris S., Cazzola M., Peretti V., Stella B., Spriano S.* Zeta Potential Measurements on Solid Surfaces for in Vitro Biomaterials Testing: Surface Charge, Reactivity upon Contact with Fluids and Protein Absorption // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2018. V. 6. P. 60–67.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00060>
6. *Abdus M., Zhigang W., Junsong Zh., Yinong L.* Surface Oxidation of NiTi and Its Effects on Thermal and Mechanical Properties // *Intermetallics.* 2018. V. 113. P. 52–62.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.09.013>
7. *Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S.* Characterization of Bioactive Surface Oxidation Layer on NiTi Alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. № 5. P. 2038–2049.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.207>
8. *Chu C.L., Wu S.K., Yen Y.C.* Oxidation Behavior of Equiatomic TiNi Alloy in High Temperature Air Environment // *Mater. Sci. Eng., A.* 1996. V. 216. № 1–2. P. 193–200.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10409-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10409-3)
9. *Hu T., Chu Ch., Xin Y., Wu Sh.* Corrosion Products and Mechanism on NiTi Shape Memory Alloy in Physiological Environment // *J. Mater. Res.* 2010. V. 25. P. 350–358.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0051>
10. *Lee J., Khang G., Lee J., Lee H.* Interaction of Different Types of Cells on Polymer Surfaces with Wettability Gradient // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 205. P. 323–330.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5688>
11. *Marchenko E., Yasenchuk Y., Baigonakova G., Gunther S., Yuzhakov M., Zenkin S., Potekaev A., Dubovikov K.* Phase Formation during Air Annealing of Ti–Ni–Ti Laminate // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 388. 125543.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125543>
12. *Undisz A., Schrempel Fr., Wesch W., Rettenmayr M.* Mechanism of Oxide Layer Growth during Annealing of NiTi // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2012. V. 100. № 7. P. 1743–1750.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.34133>
13. *Diebold U.* The Surface Science of Titanium Dioxide // *Surf. Sci. Rep.* 2003. V. 48. № 5–8. P. 53–229.
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
14. *Tian H., Schryvers D., Liu D., Jiang Q., Humbeeck J.* Stability of Ni in Nitinol Oxide Surfaces // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. № 2. P. 892–899.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.009>
15. *Weng C., Chen C., Ting C., Wei K.* Using a Solution Crystal Growth Method to Grow Arrays of Aligned, Individually Distinct, Single-crystalline TiO₂ Nanoneedles within Nanocavities // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 13. P. 3328–3330.
<https://doi.org/10.1021/cm0506712>
16. *Peretti V., Ferraris S., Gautier G., Hellmich C.* Surface Treatments for Boriding of Ti₆Al₄V Alloy in View of Applications as a Biomaterial // *Tribol. Int.* 2016. V. 126. P. 21–28.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.05.006>

УДК 546.221.231+541.1282

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ И ИХ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЕ

© 2021 г. В. Д. Кошевар¹, *, В. Г. Шкадрцова¹, И. П. Кажуро¹

¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
ул. Сурганова, 9, корп. 1, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 19.08.2021 г.

Представлены результаты исследований фотохимического и термического превращений алюмосиликатов, модифицированных гептамолибдатом аммония. Оптическая плотность фотоиндуцированных УФ-светом форм полиоксометаллатов молибдена возрастает с повышением пористости и межплоскостного расстояния алюмосиликатов в ряду цеолит–бентонит, а их химическое строение и свойства определяются химическим составом смесей, содержащих гептамолибдат аммония, и химией поверхности твердых матриц. Полиоксометаллаты Мо, фотоиндуцированные в структуре алюмосиликатов, имеют спектральные характеристики, отличающиеся от таковых при облучении растворов гептамолибдата с используемыми добавками, но обладают значительно более высокой устойчивостью. Показано также, что предварительное облучение УФ-светом цеолита с окклюдируемыми в его полости комплексами гептамолибдата аммония инициирует термическое превращение полиоксометаллатных структур с образованием нанокластеров Mo_2O_3 при 300 и MoO_3 при 700°C. Межплоскостное пространство интеркалированного бентонита при УФ-облучении вначале несколько расширяется ввиду образования полиоксометаллатных кластеров молибдена, но последующее температурное воздействие заметно уплотняет структуру и сопровождается в диапазоне температур 300–700°C образованием наночастиц оксидов молибдена и незначительной аморфизацией минерала.

Ключевые слова: бентонит, цеолит, гептамолибдат аммония, лимонная кислота, роданид калия, интеркалаты, фотохромизм, полиоксометаллатные кластеры, термопревращение, оксиды молибдена

DOI: 10.31857/S0002337X21120095

ВВЕДЕНИЕ

Среди исследуемых методов синтеза наночастиц особое место занимают фотофизические и фотохимические процессы, проводимые на высокопористых поверхностях. Это вызвано тем, что подобные превращения, протекающие на активной поверхности или в зоне реакции с микросредой (микропорами, мицеллами), могут сопровождаться уникальными эффектами (изменением квантового выхода фотопроцесса, электрических, магнитных, адсорбционных, каталитических свойств, сдвигом полос спектров люминесценции и т.п.) [1–3]. В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению методов синтеза металлических и полупроводниковых наночастиц с использованием различных прекурсоров, иммобилизованных в алюмосиликатных матрицах. В частности, в цеолитных микропорах были получены кластеры ок-

сида меди, сульфида кадмия, золота и исследованы их свойства [4–9]. Работы, посвященные изучению локализации соединений молибдена в микропорах, межслоевом пространстве слоистых минеральных соединений (глин, цеолитов) и их фото- и термохимических превращений, в научно-технической литературе почти не представлены. Недостаточно изучены и процессы фотолиза и глубокого термолиза подобных систем.

Цель настоящей работы – исследование фотохимического превращения комплексов гептамолибдата аммония, окклюдированных и интеркалированных в структуру алюмосиликатов, для конструирования под воздействием света в этих твердых матрицах полиоксометаллатных комплексов молибдена и последующего их термолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали инкапсулированный комплексами гептамолибдата аммония синтетический цеолит Na-X-n-33 химического состава $\text{Na}_{88}\cdot\text{Al}_{86}\cdot\text{Si}_{106}\cdot\text{O}_{384}\cdot 264\text{H}_2\text{O}$ с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$ (ТУ 2163-003-15285215-2006) со средним размером частиц 2 мкм (эффективный диаметр его входных окон лежит между 8.1 и 10.2 Å); а также интеркалированные этими же прекурсорами каолин марки ПР-2 (ГОСТ 21285-75) и бентонит ЕВ (Бельгия) со средним размером частиц 0.5 мкм и содержанием монтмориллонита 90 мас. %. Методика получения модифицированных таким образом указанных алюмосиликатов, а также их свойства описаны в работе [10].

В исследованиях использовали растворы гептамолибдата аммония $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ с добавками лимонной кислоты как электродонорного агента и роданида калия (комплексобразующего вещества). Для обработки указанных твердых матриц путем их пропитки в водных средах были использованы смеси следующих составов в г/л:

смесь 1: гептамолибдат аммония – 200, лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) – 200, вода – остальное;

смесь 2: гептамолибдат аммония – 50, лимонная кислота – 76, роданид калия (KCNS) – 85, вода – остальное.

Выбор таких составов был обусловлен данными [11, 12], свидетельствующими о том, что в подобных водных растворах или пропитанных ими бумагах при воздействии УФ-света образовывались полиоксометаллатные кластеры Мо (фотоиндуцированные окрашенные продукты), имеющие максимумы поглощения в области 700–750 нм (смесь 1) и 460–470 нм (смесь 2).

Модифицированные указанными смесями порошки алюмосиликатов облучали с помощью ртутно-кварцевой лампы ДРТ-400 (интенсивность – 4.6×10^{16} квант/(м² с), энергия излучения – 1.4×10^2 Дж/(см² с)) в диапазоне длин волн 220–400 нм на расстоянии 20 см. Порошки также наносили на подложки в виде бумаги или пленки и облучали. Оптическую плотность фотоиндуцированных форм измеряли с помощью спектроденситометра серии 500 (Россия). Ошибка измерений не превышала 1.5%.

Во второй серии опытов исследовали термолиз модифицированных данными смесями цеолита и бентонита после их предварительного фотооблучения. С этой целью образцы подвергали температурной обработке в муфельной печи СНОЛ 6,7/1300 на воздухе в течение 2 ч в диапазоне температур 20–1000°C. Контроль за изменениями, происходящими при УФ-облучении и термооб-

работке, осуществляли методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-Фурье-спектроскопии и термического анализа. Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение), ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием M 2000 Series фирмы MTDAC (США) в области 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 фирмы Galactic (США). Образцы для исследования готовили таблетированием с КВг. Термический анализ проводили на дериватографе Q 1500D (фирма MOM, система Паулик–Паулик–Эрдей) в температурном интервале 20–1000°C. Масса навески составляла 200 мг, скорость подъема температуры – 5°C/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия квалификации “х. ч.”. Микроструктуру образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO 1420 и при помощи оптического металлографического микроскопа ММР-2Р.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Светочувствительность системы гептамолибдат аммония–лимонная кислота возникает в результате протекания реакций протонирования одновременно с реакциями замещения, модифицирующими данный полиоксометаллатный кластер Мо. В нем молекулы органической кислоты становятся лигандами, замещая атом кислорода молибдат-иона. Лимонная кислота является трехосновной и способна диссоциировать по всем трем карбоксильным группам, образуя пять видов анионов. Поскольку каждый из анионов может присоединиться к кластеру по различным функциональным группам, в ходе реакций может образовываться много различных комплексов из кластера оксида молибдена $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ и молекулы лимонной кислоты. Также возможно присоединение нескольких молекул кислоты. Один из возможных вариантов структуры комплекса $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7]^{5-}$ получен при помощи стандартного пакета квантово-химических программ и визуализирован программой RasMol [13]. При УФ-облучении в таком комплексе происходит восстановление металла одновременно с отщеплением протона в среду. Осуществляется перенос электрона от органического лиганда к атому Мо и происходит изменение его степени окисления в кластере от 6+ до 5+, что сопровождается возникновением полосы поглощения, связанной с появившимися в электронном спектре $d-d$ -переходами в области 740 нм.

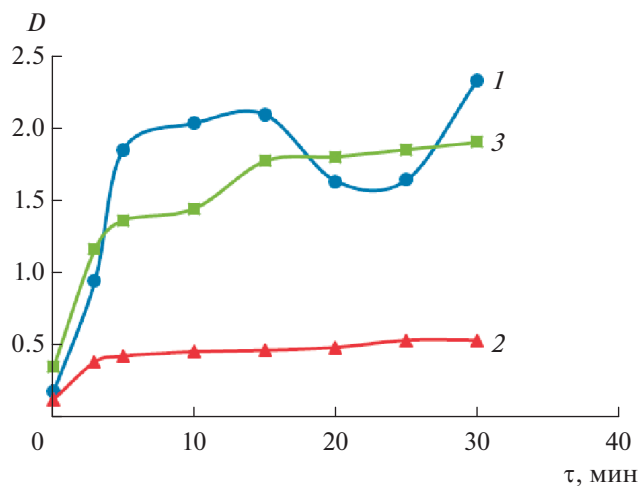


Рис. 1. Зависимости оптической плотности и цветотона твердых матриц, обработанных смесью 1, от времени экспонирования: 1 – бумага (цветотон темно-синий), 2 – цеолит (бежевый), 3 – бентонит (сиреневый).

При этом проявляется уникальность кластеров, состоящая в том, что они занимают граничное положение между кристаллами и молекулами. С одной стороны, кластер $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ обладает достаточно малым размером, чтобы чувствовать изменения, происходящие на его поверхности при присоединении органической кислоты и других лигандов. С другой стороны, он состоит из достаточно большого числа атомов для создания потенциального барьера, препятствующего обратному переходу кластера в основное состояние. Возможно, подобные процессы будут протекать и в том случае, если указанные выше смеси будут локализованы на активной поверхности или в структурных микропорах алюмосиликатов.

Установлено, что при УФ-облучении твердых матриц различной химической природы и структуры (целлюлоза, цеолит, бентонит), модифицированных смесями 1, 2, образуются фотоиндуцированные продукты различного цвета и оптической плотности (рис. 1, 2).

Из рис. 3, 4 следует, что цветовой фон этих фотоиндуцированных форм, их оптическая плотность, а также изменение данных параметров при хранении образцов в течение указанного времени и в заданных условиях зависят от состава используемых смесей, химии поверхности и структурно-адсорбционных свойств данных алюмосиликатов. Косвенно это также свидетельствует о том, что имеющее место различие в спектральных характеристиках фотоиндуцированных форм вызвано различающимся химическим строением полиоксометаллатных кластеров, формируемых в

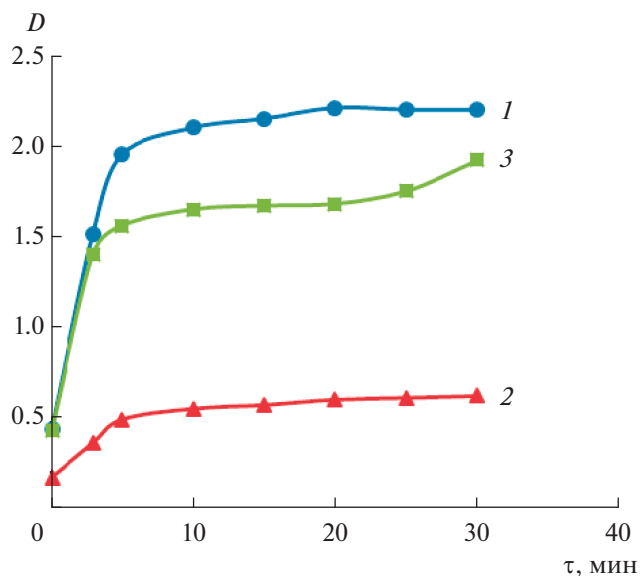


Рис. 2. Зависимости оптической плотности и цветотона твердых матриц, обработанных смесью 2, от времени экспонирования: 1 – бумага (цветотон пурпурный), 2 – цеолит (розовый), 3 – бентонит (розовый с переходом в коричневый).

исследуемых твердых матрицах в результате воздействия УФ-света.

Изменение фотоиндуцированных форм во времени обусловлено изменением степени окисления молибдена, а также дополнительным вхождением в состав его полиоксометаллатных кластеров атмосферных молекул воды.

Для светочувствительных (фотохромных) систем в виде порошков, нанесенных на подложки (накраски), были построены характеристические кривые и определены параметры, демонстрирующие эффективность протекаемых фотохромных процессов и влияние на них составов смесей, строения и структуры твердых матриц (табл. 1).

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о более высокой эффективности фотохимических превращений в системах целлюлоза–смесь 1, 2 и бентонит–смесь 1, 2, причем больший фотохромный эффект наблюдается при нанесении смесей на подложку в виде бумаги.

Наиболее высокая оптическая плотность фотохромной окраски фотоиндуцированных форм характерна для порошков бентонита, обработанных смесью 2. Она достигает величины 1.8 и снижается после 20 суток хранения не более чем на 27%. Оптическая плотность фотоиндуцированных форм цеолита, модифицированного как смесью 1, так и 2, заметно ниже, но они устойчивее при хранении в указанных условиях. Данные различия обусловлены, по-видимому, более высо-

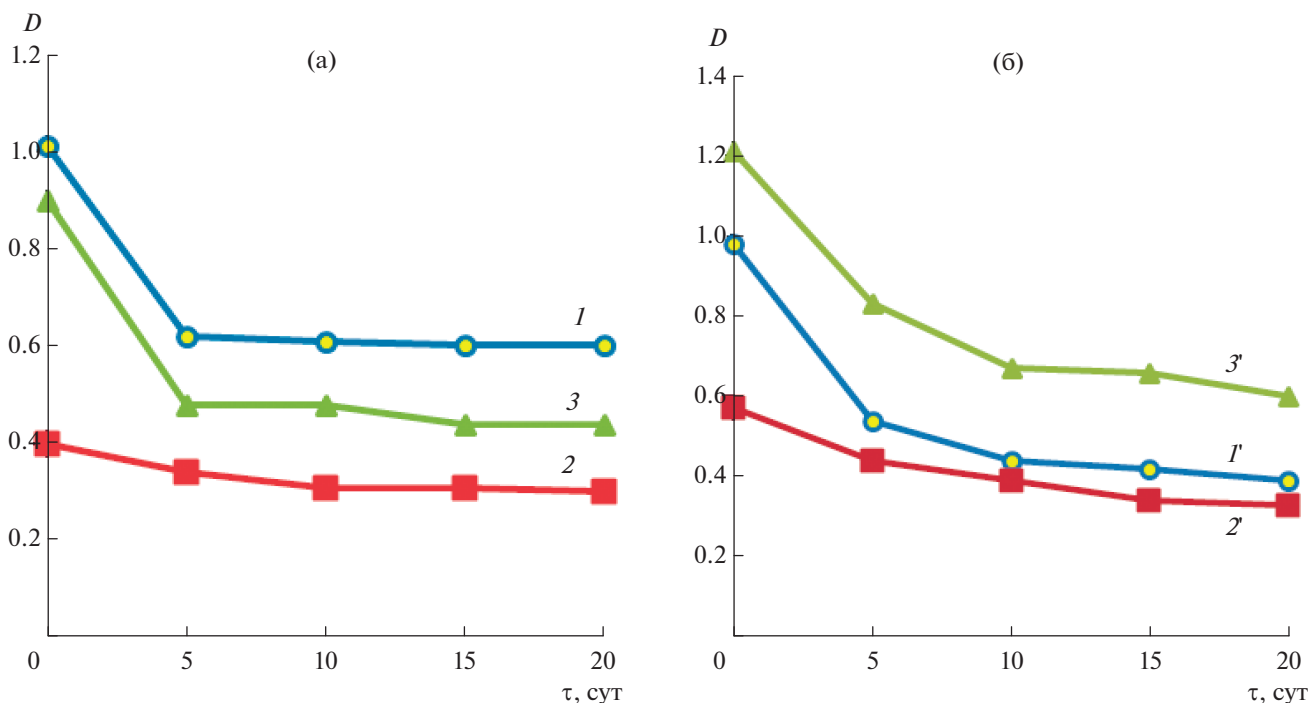


Рис. 3. Изменение оптической плотности при хранении экспонированных образцов, пропитанных смесью 1, в красках (а), в порошках (б): 1 и 1' – бентонит, 2 и 2' – цеолит, 3 и 3' – каолин.

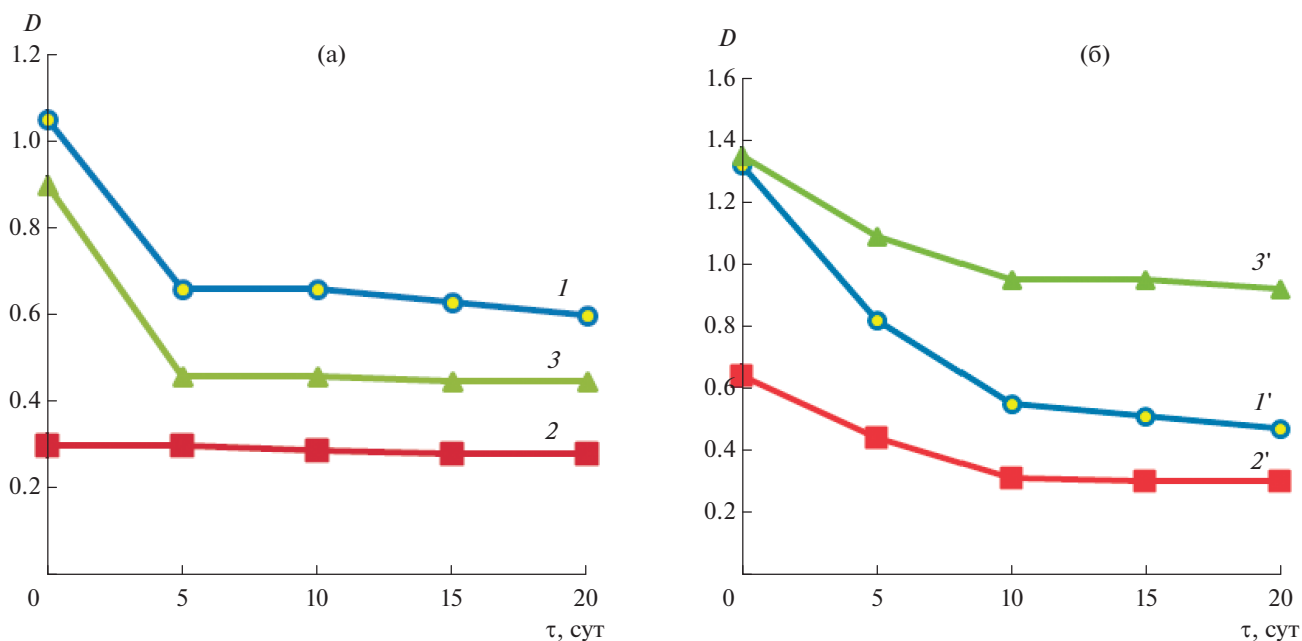


Рис. 4. Изменение оптической плотности при хранении экспонированных образцов, пропитанных смесью 2, в красках (а), в порошках (б): 1 и 1' – бентонит, 2 и 2' – цеолит, 3 и 3' – каолин.

кой кислотностью поверхности бентонита по сравнению с цеолитом и доступностью для диффузии кислорода воздуха и атмосферной воды.

Предварительное УФ-облучение цеолита, инкапсулированного смесью 1, интенсифицирует его термопревращение уже при 300°C. После ука-

Таблица 1. Светочувствительность $H_{0,2}$, максимальная оптическая плотность D_{\max} и цветотон фотохромных систем с различными смесями и химической природой матриц, нанесенных на подложки в виде бумаги и пленки

| Смесь | Цветотон | Номер светофильтра | $H_{0,2}$, Дж/см ² | D_{\max} | $H_{0,2}$, Дж/см | D_{\max} |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------|------------|----------------------|------------|
| | | | на пленке | | на бумаге | |
| Твердая матрица в виде бумаги | | | | | | |
| 1 | Сине-черный | 8 | — | | 3.5×10^{-3} | 2.4 |
| 2 | Пурпурный | 7 | | | 2.0×10^{-3} | 2.2 |
| Твердая матрица в виде бентонита | | | | | | |
| 1 | Сиреневый | 8 | 5.0×10^{-2} | 1.4 | 20×10^{-2} | 1.75 |
| 2 | Розово-коричневый | 7 | 7.5×10^{-2} | 1.3 | 7.0×10^{-2} | 1.8 |
| Твердая матрица в виде цеолита | | | | | | |
| 1 | Бежевый | 8 | 4.0×10^{-1} | 1.1 | 2.5×10^{-1} | 0.45 |
| 2 | Розовый | 7 | 6.0×10^{-1} | 0.7 | 3.2×10^{-1} | 0.5 |

занного температурного воздействия образец имел черную окраску, принадлежащую, по-видимому, оксиду Mo^{3+} (Mo_2O_3) и исчезающую при 700°C в результате окисления Mo до более высокой валентности. В ИК-спектрах черного порошка наблюдались полосы поглощения при 3480 и 1604 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям структурных OH-групп цеолита, при 1773 см^{-1} (валентные колебания карбоксильных групп остатков лимонной кислоты) и в области $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (колебания новой связи Mo—O). Анализируемые спектры свидетельствуют также о начале разрушения структурного каркаса цеолита, что подтверждается рентгенограммой этого образца с размытыми максимумами при 20° , 15.3° и 23.5° .

Дальнейшее термопревращение этого продукта при 700°C приводит к полному исчезновению

полос при $3480\text{--}3500$ и 1660 см^{-1} (валентные и деформационные колебания структурных OH-групп) и образованию новой связи Mo—O (полосы поглощения при $777\text{--}578$, 1390 см^{-1}) (рис. 5а). Полученный порошок приобретает белую с желтизной окраску, не растворяется в воде. Он представляет собой хорошо окристаллизованный продукт (рис. 5б), рентгенограмма которого содержит рефлексы, характерные для MoO_3 , полученного при терморазложении индивидуального гептамолибдата аммония и эталонного MoO_3 (табл. 2). На основании полученных рентгенограмм по формуле Шерера рассчитан средний размер частиц MoO_3 $22\text{--}32\text{ нм}$. В какой-то степени результаты этого расчета подтверждаются данными электронной микроскопии (рис. 6а). На электронных снимках четко видно, что в порах между частицами алюмосиликата размером около 5 мкм лока-

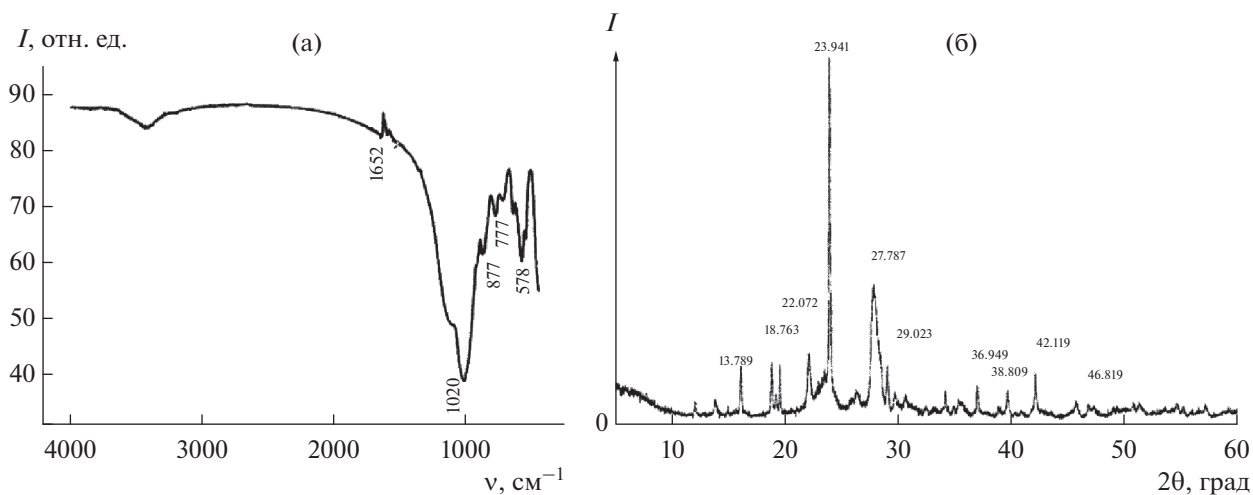
**Рис. 5.** ИК-спектр (а) и рентгенограмма (б) образца цеолита, инкапсулированного смесью 1, после отжига при 700°C .

Таблица 2. Данные РФА порошков цеолита с инкапсулированной в его полости смесью 1 после УФ-облучения и термообработки, а также эталонного MoO₃

| <i>d</i> , Å | 2θ, град | <i>I</i> , % |
|------------------|----------|--------------|
| 6.2705 | 13.789 | 21 |
| 5.8130 | 16.046 | 19 |
| 3.9476 | 22.072 | 35 |
| 3.9205 | 23.520 | 100 |
| 3.3426 | 27.787 | 65 |
| 2.3320 | 38.809 | 12 |
| MoO ₃ | | |
| 6.930 | 12.764 | 34 |
| 3.8100 | 23.329 | 82 |
| 3.4630 | 25.704 | 61 |
| 3.2600 | 27.335 | 100 |
| 2.6550 | 33.732 | 35 |
| 2.3090 | 38.976 | 31 |

лизуются частицы округлой формы нанометрового уровня с размерами 25–70 нм, которые и принадлежат, по всей видимости, оксиду молибдена. При дальнейшем отжиге порошка при температуре 1000°C происходит оплавление и спекание частиц с образованием агломератов размером 2 мкм (рис. 6б).

Наблюдались также заметные снижения потерь масс порошков цеолита, модифицированных смесью 2, полученных после облучения и термолиза при 300 и 700°C (рис. 7), по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует об их структурной стабильности к температурным воздействиям, необходимой в случае применения в качестве катализаторов процессов окисления.

Облучение УФ-светом образцов бентонита, интеркалированных смесями 1, 2, как следует из приведенных электронных снимков (рис. 8, 9), приводит вначале к некоторому расширению межчастичных пустот, но последующее термическое воздействие заметно уплотняет структу-

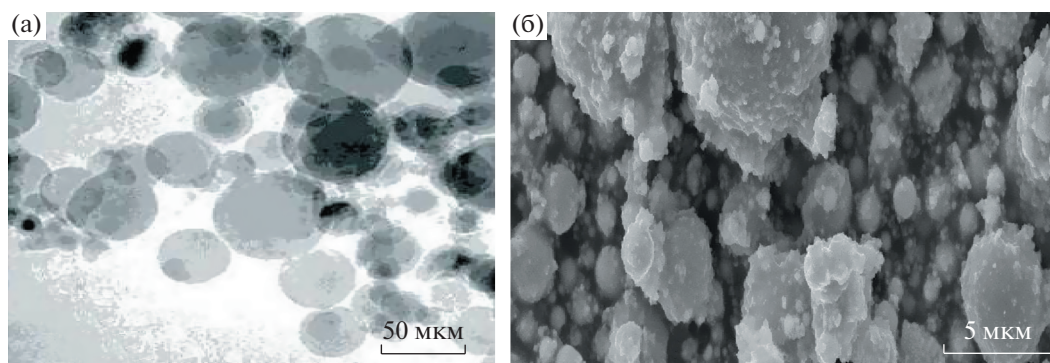


Рис. 6. Электронные снимки образца цеолита, пропитанного смесью 1, после УФ-облучения и термообработки при 700 (а) и 1 000°C (б).

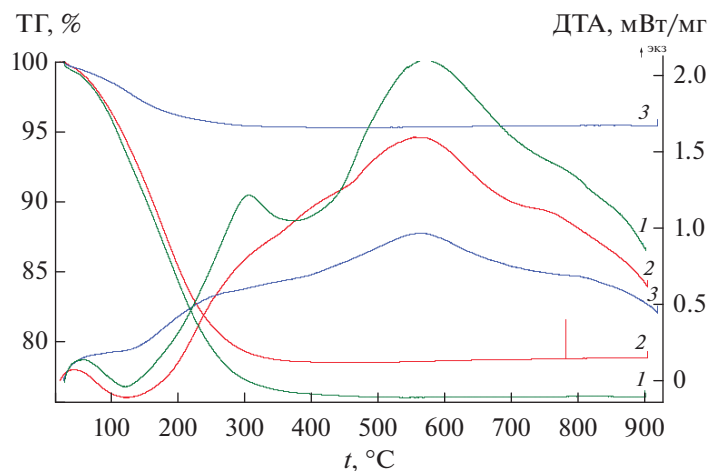


Рис. 7. Результаты термического анализа образца цеолита, обработанного смесью 2 (1), после облучения УФ-светом и последующей термообработки при 300 (2), 700°C (3).

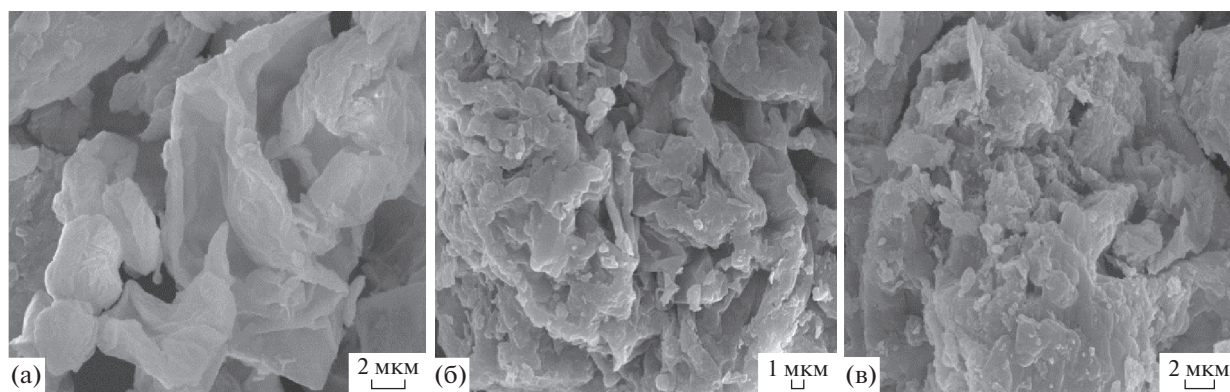


Рис. 8. Электронные снимки образца бентонита, интеркалированного смесью 1, после облучения (а) и последующей термообработки при 300 (б), 700°С (в).

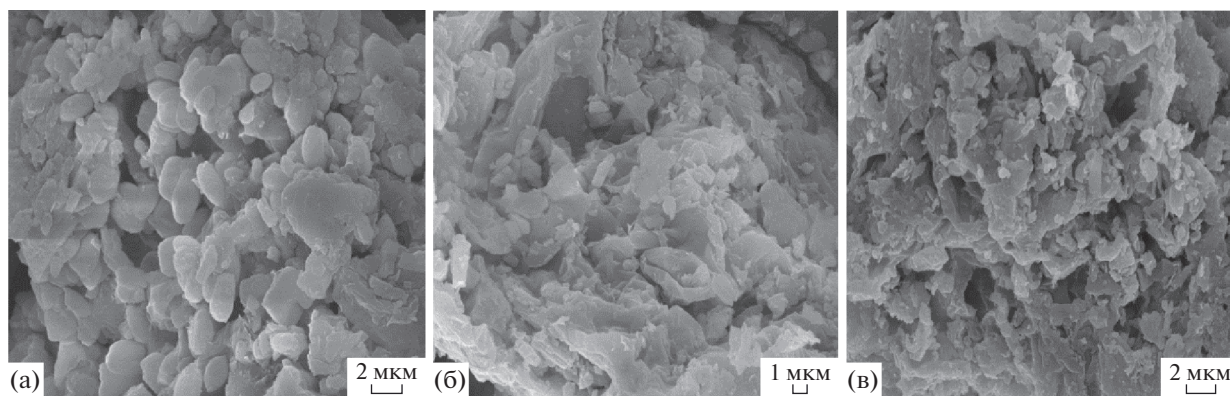


Рис. 9. Электронные снимки образца бентонита, интеркалированного смесью 2, после облучения (а) и последующей термообработки при 300 (б), 700°С (в).

ру, при этом в ней образуются наночастицы овальной формы, которые можно отнести к нанокластерам оксидов молибдена различной валентности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облученные УФ-светом порошки алюмосиликатов, интеркалированные и инкапсулированные смесями на основе гептамолибдата аммония, имеют спектральные характеристики, отличающиеся от таковых при воздействии света непосредственно на смеси. Особенно это заметно для системы на основе цеолита, что объясняется некоторым экранированием веществ, локализованных в микропорах алюмосиликата, а также возможным ограничением участия молекул воды в формировании полиоксометаллатных комплексов. Установлено влияние состава смесей, структуры алюмосиликатных матриц и состава их поверхности на светочувствительные и фотохром-

ные характеристики полученных материалов. Обсужден вероятный механизм фотохимического восстановления смесей на основе гептамолибдата аммония и лимонной кислоты с образованием полиоксосоединений Mo^{5+} (молибденовой сини с $\lambda_{\text{max}} = 710$ нм) и комплексов молибденовой сини с ионами роданида с $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм).

Методами ИК-спектроскопии, термического анализа, РФА и электронной микроскопии показано, что предварительное облучение УФ-светом порошков цеолита и бентонита с окклюдируемыми и интеркалированными в их полости гептамолибдатом аммония с различными электронодонорными и комплексообразующими добавками стимулирует их термическое превращение, сопровождающееся образованием нанокластеров Mo_2O_3 при 300°С и MoO_3 при 700°С. На характер этого термолитического превращения влияет природа и химия поверхности твердых матриц, вид используемых электронодонорных и комплексообразующих доба-

вок, а также состав фотоиндуцированных полиоксометаллатных комплексов.

Установленные фотохромные эффекты, удолетворительная устойчивость фотоиндуцированных полиоксометаллатов делают их пригодными для создания антикоррозионных фотохромных красок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (соглашение № X 19-004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomas J.K.* Photophysical and Photochemical Processes on Clay Surfaces // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 275–280.
2. *Yamase T., Kurozumi J.* Isopolyanions of Molybdenum and Tungsten as Photocatalysts for Hydration of Acetylene // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. № 83. P. 25–32.
3. *Bechinger C., Oefinger G., Herminghaus S., Leiderer P.* On the Fundamental Role of Oxygen for the Photochromic Effect of WO_3 // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 7. P. 4527–4532.
4. *Стахеев А.Ю.* Электронные и каталитические свойства наночастиц металлов и полупроводников на оксидных и цеолитных носителях: дис. ... докт. хим. наук. М. 2004. 268 с.
5. *Вячеславов А.С.* Синтез магнитных наноконпозигов на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов: дис. ... канд. хим. наук. М. 2008. 145 с.
6. *Кошевар В.Д., Будейко Н.Л.* Получение наноструктур диоксида титана в межслоевом пространстве глинистых минералов // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 5. С. 632–637.
7. *Ozin G.A., Oskar S., Procopowich R.A.* Smart: New Forms of Tungsten and Molybdenum Oxides // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. № 12. P. 553–560.
8. *Берданова Е.И., Ларин А.М., Шахновская О.Л., Романовский Б.В.* Получение и свойства высокодисперсного оксида меди в цеолитной матрице // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 1997. № 10. С. 1761–1765.
9. *Смоленцева Е.В.* Формирование активных состояний золота в модифицированных цеолитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск. 28 с.
10. *Кошевар В.Д., Шкадрецова В.Г.* Интеркалирование гептамолибдата аммония в межслоевое пространство природных алюмосиликатов // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 47–56.
11. *Талисманов С.С., Еременко И.Л.* Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 7 С. 627–728.
12. *Кошевар В.Д., Ермоленко И.Н., Шпилевская Л.Е.* Применение фотохимического восстановления молибдата аммония для получения фотоизображения // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии.* 1986. № 2. С. 110–113.
13. *Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 1. С. 3–8.

УДК 544.72:546.18

УЛЬТРАМЯГКАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА InP

© 2021 г. И. Я. Миттова¹, К. А. Барков¹, В. А. Терехов¹, Б. В. Сладкопевцев^{1, *}, А. А. Самсонов¹, Е. В. Томина^{1,2}, А. Н. Лукин¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

²Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

*e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.05.2021 г.

После доработки 13.08.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

Термическое оксидирование InP при совместном воздействии магнетронно нанесенного на его поверхность слоя хемостимулятора MnO_2 и вводимого через газовую фазу модификатора $Mn_3(PO_4)_2$ приводит к формированию наноразмерных диэлектрических пленок. По данным лазерной и спектральной эллипсометрии, предложенный подход к модифицированию поверхности InP позволяет, значительно (до 150–200%) ускорять рост пленки по сравнению с собственным оксидированием полупроводника. Эффективное модифицирующее действие $Mn_3(PO_4)_2$ установлено методом УМРЭС, подтверждающим формирование тетраэдрической координации фосфора кислородом практически по всей глубине синтезированных пленок. Установлена корреляция между результатами УМРЭС и ИКС, применение метода ИКС выявило наличие в пленках фосфатов и полифосфатов индия и марганца: $In(PO_3)_3$, $InPO_4$, $Mn_3(PO_4)_2$.

Ключевые слова: фосфид индия, наноразмерные пленки, термооксидирование, фосфат марганца(II), модификатор

DOI: 10.31857/S0002337X21120113

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные полупроводники группы $A^{III}B^V$ являются материалами, которые находят широкое применение в современной опто- и микроэлектронике. Отдельный интерес представляют полупроводниковые фосфиды, в частности InP, ввиду ряда преимуществ, позволяющих использовать его в качестве базового материала для создания лазерных диодов, солнечных элементов, фотодетекторов и высокоскоростных полевых транзисторов, микроволновых источников и усилителей, работающих на высоких мощностях и часто с низким уровнем шума [1–7].

Различные варианты термообработки полупроводников и гетероструктур на их основе для получения тонких пленок и модифицирования их свойств до сих пор не потеряли свою актуальность. Так, быстрая термообработка (отжиг) применяется для улучшения характеристик диодов Шоттки [8]. Процессом формирования диэлектрических и полупроводниковых пленок на $A^{III}B^V$ можно управлять, вводя в оксидируемую систему обосо-

ванно выбранные вещества – хемостимуляторы [9, 10]. Основные задачи, решаемые в рамках указанного подхода, – увеличение скорости роста пленок, улучшение их качества и свойств (в первую очередь электрофизических), снижение температуры и длительности процесса. Существует несколько способов введения хемостимулятора в зону реакции: 1) непосредственное нанесение на поверхность (например, вакуумно-термическое или магнетронное нанесение в виде тонких (30–70 нм) слоев) [11]; 2) через газовую фазу в процессе термооксидирования [12].

Помимо хемостимуляторов эффективно применение модификаторов внутренней границы раздела и самих пленок. Они предотвращают испарение летучего компонента, снижают плотность поверхностных состояний на внутренней границе раздела гетероструктуры, влияют на структуру и рельеф поверхности на наноразмерном уровне [13, 14]. С этой точки зрения интересным является использование в процессе термооксидирования сложных соединений, катионная составляющая которых включает хемостимулятор, а анионная может выступать в

роли модификатора, в качестве группировки включаясь в состав пленки [15, 16].

Использование MnO_2 , нанесенного на поверхность $A^{III}B^V$ в виде наноразмерных слоев, показало его эффективность в процессах термоокисидирования указанных полупроводников [17, 18]. Наличие нескольких устойчивых степеней окисления для марганца может обеспечить окислительно-восстановительные превращения MnO_2 в ходе процесса термоокисидирования как по каталитическому, так и по транзитному механизмам [9]. Для фосфида индия предварительное магнетронное нанесение слоев MnO_2 приводит к химическому связыванию индия и блокировке его диффузии в пленки в процессе термоокисидирования, что позволяет в конечном итоге избежать омической проводимости и улучшить электрофизические свойства [18].

Предполагается, что использование в качестве модификатора фосфата марганца $Mn_3(PO_4)_2$ должно способствовать обогащению формируемой в процессе термоокисидирования пленки фрагментами фосфатов со связью кислород–фосфор. Введение фосфатного модификатора обеспечит удовлетворительные свойства пленки за счет заметной компенсации потерь фосфора, характерных для собственного окисидирования InP [19]. Включение готовых фрагментов фосфатов со связью кислород–фосфор из модификатора в пленку может положительно влиять и на сопряжение пленки с подложкой, что предполагает улучшение адгезии пленок к полупроводниковой подложке и повышение надежности работы устройств на основе указанных гетероструктур.

Цель данной работы – исследование методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии состава пленок, сформированных в процессе термоокисидирования гетероструктур MnO_2/InP при дополнительном воздействии вводимого через газовую фазу модификатора $Mn_3(PO_4)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полированные пластины InP (марка ФИЭ-1А, легирующая примесь – олово, ориентация (100), концентрация основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$), предварительно обработанные в травителе состава: H_2SO_4 (“х. ч.” ГОСТ-4204-77, 93.80%-ная) : H_2O_2 (“ос. ч.” ТУ 6-02-570-750, 56%-ная) : $H_2O = 2 : 1 : 1$ [20] в течение 10 мин. После этого пластины многократно промывали в бидистиллированной воде и высушивали на воздухе.

Гетероструктуры MnO_2/InP синтезировали методом магнетронного распыления мишени из оксида марганца (чистота 99.8%) диаметром 50 мм (2 inch) на установке Angstrom engineering CoVar

II по методике [18]. Согласно данным рентгенофазового анализа [18], нанесенные слои представляли собой MnO_2 с небольшим содержанием Mn_2O_3 . Толщины нанесенных слоев и формируемых в процессе термоокисидирования пленок определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭ, эллипсометр ЛЭФ-754, HeNe-лазер с длиной волны излучения 632.8 нм, точность ± 1 нм) и спектральной эллипсометрии (СЭ, “Эллипс-1891”). Ранее была показана возможность применения методов ЛЭ и СЭ для исследуемых объектов сложного состава [21]. По данным ЛЭ и СЭ толщина магнетронно нанесенного слоя MnO_2 составила ~ 25 нм.

Навеску предварительно синтезированного модификатора $Mn_3(PO_4)_2$ ($m = 0.3$ г) помещали в цилиндрический кварцевый контейнер (до отметки на этом контейнере), крышкой которого служила оксидируемая гетероструктура MnO_2/InP . Расстояние от поверхности модификатора до рабочей стороны пластины было постоянным и составляло 10 мм.

Контейнер устанавливали в кварцевый реактор печи резистивного нагрева (МТП–2М–50–500), в который подавался поток кислорода с объемной скоростью 30 л/ч. Образцы подвергали термоокисидированию при температурах 450, 475, 500, 530 и 550°C по методике [12].

Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $PL_{2,3}$ -спектры были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [22] в высоком вакууме ($\sim 1 \times 10^{-6}$ мм рт. ст.). Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) дает информацию о плотности электронных состояний в валентной зоне, поэтому рентгеновские эмиссионные спектры очень чувствительны к локальному окружению атомов, длинам и углам химической связи. Кроме того, метод УМРЭС позволяет проводить неразрушающий послойный анализ фазового состава в поверхностных слоях образца толщиной от 10 до 120 нм путем изменения величины ускоряющего напряжения на аноде разборной рентгеновской трубки в пределах 1–6 кВ. Величина ускоряющего напряжения определяет глубину генерации ультрамягкого рентгеновского излучения и, соответственно, глубину анализируемого слоя, которая в данном случае составляла 60 нм (при $U = 3$ кВ) и 120 нм (при $U = 6$ кВ) [23]. Таким образом, метод УМРЭС является одним из эффективных методов исследования процессов хемостимулированного окисидирования $A^{III}B^V$, поскольку позволяет проследить степень координации фосфора кислородом по глубине пленки и сделать вывод о влиянии хемостимуляторов (модификаторов) на формирование фосфатного каркаса.

Исследование образцов методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) проводили на ИК-Фу-

Таблица 1. Толщины пленок для образцов, оксидированных при различных температурах в течение 60 мин

| Температура оксидирования, °С | Толщина пленки, нм | | |
|-------------------------------|--------------------|-----------------------|--|
| | InP (эталон) | MnO ₂ /InP | MnO ₂ /InP + Mn ₃ (PO ₄) ₂ ^(r) |
| 450 | 28 | 47 | 70 |
| 475 | 33 | 55 | 76 |
| 500 | 37 | 67 | 84 |
| 530 | 41 | 76 | 98 |
| 550 | 43 | 86 | 111 |

Таблица 2. Относительное ускорение роста пленок при термическом оксидировании гетероструктур MnO₂/InP + Mn₃(PO₄)₂^(r) в различных режимах в сравнении с эталоном InP и MnO₂/InP

| Образец | t, °С | Относительное ускорение, % | | | | | |
|---|-------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 10 мин | 20 мин | 30 мин | 40 мин | 50 мин | 60 мин |
| MnO ₂ /InP + Mn ₃ (PO ₄) ₂ ^(r) в сравнении с InP | 450 | 240 | 220 | 190 | 170 | 160 | 50 |
| | 475 | 230 | 180 | 160 | 150 | 130 | 130 |
| | 500 | 210 | 190 | 160 | 140 | 130 | 130 |
| | 530 | 170 | 150 | 160 | 140 | 140 | 140 |
| | 550 | 180 | 170 | 150 | 140 | 140 | 160 |
| MnO ₂ /InP + Mn ₃ (PO ₄) ₂ ^(r) в сравнении с MnO ₂ /InP | 450 | 40 | 50 | 60 | 50 | 50 | 40 |
| | 475 | 37 | 42 | 41 | 40 | 39 | 38 |
| | 500 | 50 | 60 | 50 | 40 | 20 | 20 |
| | 530 | 22 | 22 | 31 | 30 | 29 | 29 |
| | 550 | 27 | 32 | 32 | 31 | 25 | 29 |

рье-спектрометре Vertex 70 в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных ЛЭ и СЭ (табл. 1) следует, что наноразмерные слои MnO₂ на поверхности InP способствуют интенсификации роста пленок по сравнению с собственным оксидированием InP. Введение через газовую фазу Mn₃(PO₄)₂ в процессе термооксидирования гетероструктур MnO₂/InP значительно увеличивает толщину пленок (табл. 1), что наиболее ярко проявляется при температурах оксидирования 450 и 475°С.

Расчет эффективности воздействия хемостимулятора и модификатора по сравнению с собственным оксидированием полупроводника осуществляли по формуле

$$a = \frac{\Delta d_{\text{хемостим}} - \Delta d_{\text{эталон}}}{\Delta d_{\text{эталон}}},$$

где a – относительное ускорение роста пленок, $\Delta d_{\text{эталон}}$ – изменение толщины оксидной пленки

при собственном оксидировании A^{III}B^V, а $\Delta d_{\text{хемостим}}$ – изменение толщины оксидной пленки при оксидировании гетероструктур с нанесенным слоем хемостимулятора за вычетом толщины последнего. Для оксидированных образцов MnO₂/InP + Mn₃(PO₄)₂^(r) во всем температурно-временном интервале относительное ускорение роста пленок составляет 150–200% по сравнению с собственным оксидированием InP, а в сравнении с оксидированием MnO₂/InP – от 20 до 60% (табл. 2).

По данным СЭ недоокисленный In в пленках не обнаружен, что подтверждает блокирование обратного транзита кислорода от индия к фосфору, который имеет место в случае собственного оксидирования фосфида индия [9].

В то же время, анализ рентгеновских эмиссионных PL_{2,3}-спектров образца MnO₂/InP + Mn₃(PO₄)₂^(r), оксидированного при 500°С (рис. 1), обнаруживает наличие (на глубине 60 нм) двух максимумов интенсивности: при $E \sim 119$ и 126 эВ, характерных для спектров фосфатов [24–

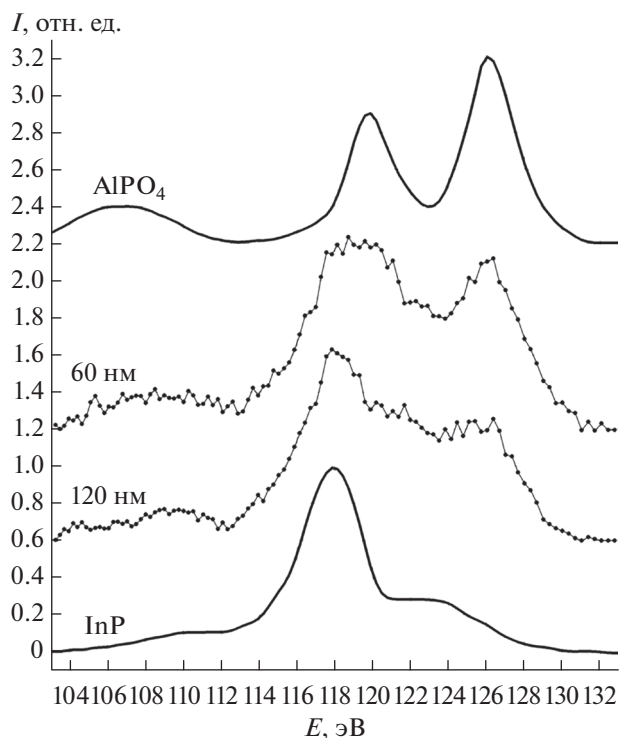


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные $PL_{2,3}$ -спектры в оксидированном при 500°C образце $\text{MnO}_2/\text{InP} + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2^{(r)}$, полученные при глубине анализа 60 и 120 нм, и эталонные $PL_{2,3}$ -спектры в монокристаллическом InP и в соединении AlPO_4 [25].

26], как это видно из спектра AlPO_4 [25]. Максимум при $E \sim 126$ эВ обусловлен связью $\text{P}3s + \text{O}2p$, а максимум при $E \sim 119$ эВ отражает энергетическое распределение валентных электронов фосфора с координацией $[\text{PO}_4]^{3-}$ [25, 26]. Кроме того, в области энергий ~ 104 – 110 эВ наблюдается слабо интенсивный максимум, обусловленный связью $\text{P}3s + \text{O}2s$ в пределах фосфор-кислородных октаэдров [25, 26]. Таким образом, по данным УМРЭС, на глубине 60 нм фосфор в данном образце преимущественно содержится в виде фосфатов. Однако высокие значения интенсивности в области энергий ~ 118 эВ, где располагается максимум спектра InP [24–27], позволяет предположить присутствие в пленке небольшого количества фазы InP. На глубине 120 нм значительно снижается интенсивность максимума при 126 эВ, что связано с уменьшением числа связей фосфор–кислород (рис. 1). При этом главным становится максимум при $E = 118$ эВ, обусловленный увеличением вклада в спектр сигнала от монокристаллической подложки фосфида индия, поскольку толщина пленки для данного режима оксидирования составляет ~ 84 нм.

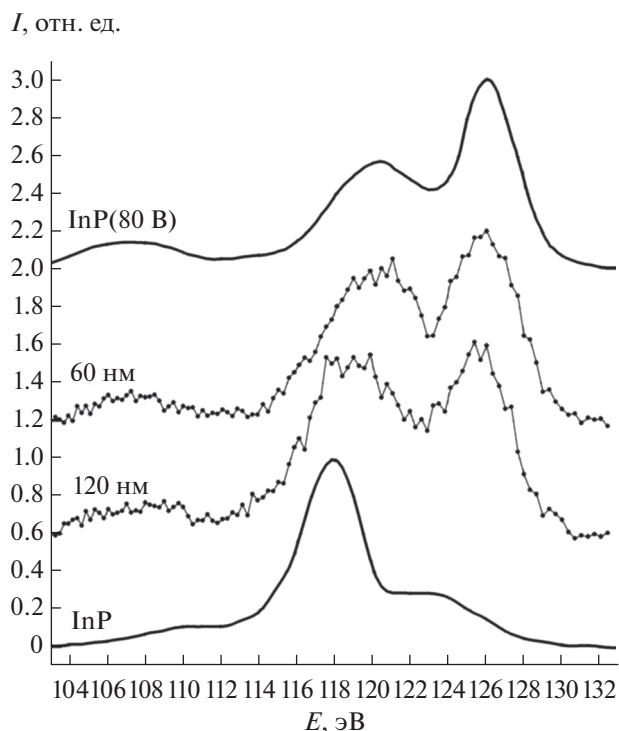


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $PL_{2,3}$ -спектры в оксидированном при 530°C образце $\text{MnO}_2/\text{InP} + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2^{(r)}$, полученные при глубине анализа 60 и 120 нм, и эталонные $PL_{2,3}$ -спектры в монокристаллическом InP и в InP после анодного окисления при напряжении 80 В [26].

Увеличение температуры оксидирования до 530°C приводит к еще более заметному изменению формы $PL_{2,3}$ -спектров (рис. 2). При глубине анализа 60 нм рентгеновский эмиссионный $PL_{2,3}$ -спектр пленки $\text{MnO}_2/\text{InP} + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2^{(r)}$ по положению и соотношению максимумов интенсивности аналогичен спектру фосфида индия, прошедшего анодное оксидирование при напряжении 80 В [26]. При этом увеличение интенсивности максимума, обусловленного связью $\text{P}3s + \text{O}2p$ (при $E \sim 126$ эВ), свидетельствует об увеличении степени координации фосфора кислородом, близкой к $[\text{PO}_4]^{3-}$. Действительно, по данным [26], пленки, сформированные анодным оксидированием InP, представляют собой в основном смесь InPO_4 и $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ с некоторым содержанием In_2O_3 , а по мнению [28], внутренняя область анодного оксида, примыкающая к границе раздела, есть ни что иное, как однофазные нестехиометрические фосфаты $\text{In}(\text{PO}_x)_y$ с x и y , близкими к 3. Таким образом, увеличение температуры оксидирования с 500 до 530°C приводит к значительной интенсификации процесса фосфатообразования.

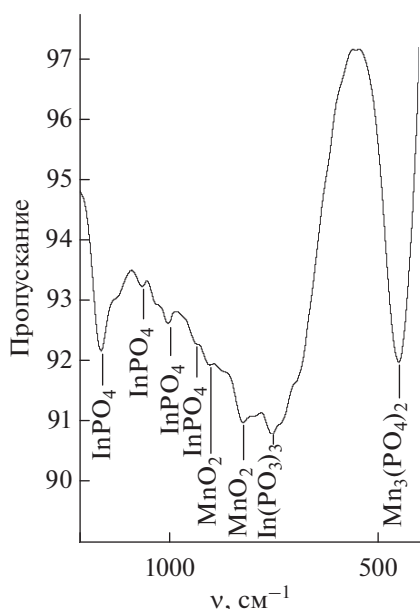


Рис. 3. ИК-спектры поглощения пленок, сформированных в процессе термооксидирования гетероструктуры $\text{MnO}_2/\text{InP} + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2^{(r)}$ в режиме 500°C , 60 мин.

При увеличении глубины анализа до 120 нм в спектре также наблюдается рост интенсивности при $E \sim 118$ эВ от монокристаллической подлож-

Таблица 3. Результаты интерпретации ИК-спектров [29] пленок, сформированных в процессе термооксидирования гетероструктуры $\text{MnO}_2/\text{InP} + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2^{(r)}$ при 450 , 500 и 550°C в течение 60 мин

| $t, ^\circ\text{C}$ | ν, cm^{-1} | Отнесение |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|
| 450 | 472, 541, 664 | InPO_4 |
| | 420, 500 | $[\text{PO}_4^{3-}]$ |
| | 422, 465, 536 | $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ |
| | 505 | MnO_2 |
| | 456, 500, 542 | $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ |
| 500 | 952, 980, 1060, 1160 | InPO_4 |
| | 707, 750 | $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ |
| | 456, 636, 950 | $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ |
| | 816, 948 | MnO_2 |
| 550 | 472, 560, 664 | InPO_4 |
| | 420, 500, 667 | $[\text{PO}_4^{3-}]$ |
| | 422, 465 | $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ |
| | 456, 500, 636 | $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ |

ки InP . Однако высокая интенсивность максимума при $E \sim 126$ эВ свидетельствуют о том, что и на глубине 120 нм пленки, сформированной при температуре оксидирования 530°C , присутствуют в большом количестве соединения со связями фосфор–кислород, что коррелирует с данными ЛЭ для данного образца.

Присутствие в синтезированных пленках целого набора фосфатов подтверждается и методом ИКС. Из рис. 3 и табл. 3 следует, что сформированные пленки содержат $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, InPO_4 , MnO_2 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Отметим, что с увеличением температуры качественный состав сформированных пленок изменяется, а именно: при 450 и 500°C в пленках присутствуют различные оксиды марганца, а при 550°C имеет место полный расход хемостимулятора с образованием целого ряда фосфатов марганца. Это свидетельствует об активизации процессов фосфатообразования с ростом температуры. Модификатор $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ из газовой фазы поставляет готовые фосфат-анионы в пленку и способствует формированию фосфатного каркаса, тогда как при термооксидировании гетероструктур MnO_2/InP в отсутствие модификатора, по данным РФА, в сформированных пленках фиксируются преимущественно оксиды марганца и индия [18].

Таким образом, данные ИКС для гетероструктур $\text{MnO}_2/\text{InP} + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2^{(r)}$ коррелируют с данными УМРЭС и подтверждают наличие фосфатов и полифосфатов индия и марганца в сформированных пленках. Поскольку InPO_4 химически стабилен и обладает достаточно хорошими диэлектрическими свойствами (ширина запрещенной зоны 4.5 эВ), а полифосфат состава $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, являясь изолятором (ширина запрещенной зоны 5.5 эВ), способен образовывать объемные стекла за счет широкого интервала углов группы $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, обеспечивающего хорошее согласование решеток фосфата и фосфида индия (как на интерфейсе Si/SiO_2) [28], можно ожидать улучшенных электрофизических характеристик пленок. Действительно, если под действием нанесенного на поверхность InP хемостимулятора MnO_2 , в отсутствие дополнительно вводимого модификатора, были синтезированы только полупроводниковые пленки с удельным сопротивлением, не превышающим 10^8 Ом см [18], введение через газовую фазу модификатора $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ позволило получить нанометровые диэлектрические пленки, удельное сопротивление которых не ниже 10^{10} Ом см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ЛЭ и СЭ установлено, что модифицирование поверхности InP магнетронно нане-

сенными наноразмерными слоями хемостимулятора MnO_2 и последующее введение в реакционную зону модификатора $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ через газовую фазу способствуют значительному ускорению роста толщины пленок по сравнению как с собственным окислением InP (150–200%), так и с термоокислением гетероструктур MnO_2/InP (20–60%).

Методом УМРЭС установлено формирование тетраэдрической координации фосфора кислородом практически по всей глубине пленок с некоторым снижением атомного соотношения $\text{P} : \text{O}$ во внутренних областях, что не наблюдалось при термоокислении MnO_2/InP и связано с эффективным модифицирующим действием фосфата марганца. Данные УМРЭС хорошо согласуются с результатами ИКС о присутствии в пленках фосфатов и полифосфатов индия и марганца: $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, InPO_4 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Наличие большого разнообразия фосфатов обеспечивает диэлектрические свойства пленок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа частично поддержана грантом FZGU-2020-0036 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs / Ed. Oktyabrsky S., Ye P.D. N.Y.: Springer, 2010. 445 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1547-4>
2. *Alferov Z.I., Andreev V.M., Rumyantsev V.D.* III-V Solar Cells and Concentrator Arrays // High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. P. 101–141. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22864-4_8
3. *Wasley N.A.* Nano-Photonics in III-V Semiconductors for Integrated Quantum Optical Circuits. Switzerland: Springer, 2014. 129 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01514-9>
4. *Rudan M.* Physics of Semiconductor Devices. Switzerland: Springer, 2014. 643 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1151-6>
5. *Chen J., Lv J., Wang Q.* Electronic Properties of Al/MoO₃/p-InP Enhanced Schottky Barrier Contacts // Thin Solid Films. 2016. V. 616. P. 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.019>
6. *Balaram N., Reddy V.R., Reddy P.R.S., Janardhanam V., Choi C.-J.* Microstructural, Chemical States and Electrical Properties of Au/CuO/n-InP Heterojunction with a Cupric Oxide Interlayer // Vacuum. 2018. V. 152. P. 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.02.041>
7. *Çetin H., Ayyıldız E.* The Electrical Properties of Metal-Oxide-Semiconductor Devices Fabricated on the Chemically Etched n-InP Substrate // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. № 14. P. 5961–5966. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.110>
8. *Padma R., Shanthy Latha K., Reddy V.R., Choi C.-J.* Rapid Thermal Annealing Effects on the Electrical and Structural Properties of Ru/V/n-InP Schottky Barrier Diode // Superlattices Microstruct. 2015. V. 83. P. 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.015>
9. *Миттова И.Я.* Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термоокисления GaAs и InP // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 948–955. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090097>
10. *Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Хорошордина А.О.* Твердофазные процессы при термическом окислении GaAs с поверхностью, модифицированной ванадием // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 5. С. 519–523.
11. *Миттова И.Я., Томина Е.В., Самсонов А.А., Лукин А.Н., Симонов С.П.* Термическое окисление поверхности InP, модифицированной смесями NiO + PbO разного состава // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 4. С. 391–399.
12. *Sladkovev B.V., Tretyakov N.N., Dontsov A.I., Tomina E.V., Mittova I.Ya.* Effect of Oxide Composition ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$) via Gas Phase on the Thermal Oxidation of InP // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2013. V. 4. № 2. P. 260–268.
13. *Rathi M.K., Tsvid G., Khandekar A.A., Shin J.C., Botez D., Kuech T.F.* Passivation of Interfacial States for GaAs- and InGaAs/InP-Based Regrown Nanostructures // J. Electron. Mater. 2009. № 20038. P. 2023–2032. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0887-z>
14. *Bessolov V.N., Lebedev M.V., Konenkova E.V.* Sulfidization of GaAs in Alcoholic Solutions: a Method Having an Impact on Efficiency and Stability of Passivation // Mater. Sci. Eng., B. 1997. V. 44. № 1–3. P. 376–379. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01816-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01816-8)
15. *Миттова И.Я., Сладковцев Б.В., Самсонов А.А., Томина Е.В., Андреев С.Ю., Костенко П.В.* Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термоокислением MnO_2/InP под воздействием $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 969–974. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090070>
16. *Миттова И.Я., Сладковцев Б.В., Илясова Н.А., Томина Е.В., Донцов А.И., Тарасова О.С.* Воздействие некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на термоокисление InP // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 2. С. 245–256. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2851>
17. *Миттова И.Я., Сладковцев Б.В., Томина Е.В., Самсонов А.А., Третьяков Н.Н., Пономаренко С.В.* Синтез диэлектрических пленок термоокислением MnO_2/GaAs // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1149–1156. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110106>
18. *Третьяков Н.Н., Миттова И.Я., Сладковцев Б.В., Самсонов А.А., Андреев С.Ю.* Влияние магнетронно напыленного слоя MnO_2 на кинетику термоокисления InP, состав и морфологию син-

- тезированных пленок // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 41–48.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010171>
19. Yamaguchi M., Ando K. Thermal Oxidation of InP and Properties of Oxide Films // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 9. P. 5007–5012.
<https://doi.org/10.1063/1.328380>
20. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение: Пер. с англ. Быстрицкого А.В.; Под ред. Марковой Т.И. М.: Мир, 1990. 496 с.
21. Миттова И.Я., Швеиц В.А., Томина Е.В., Сладкопечев Б.В., Третьяков Н.Н., Лапенко А.А. Экспресс-контроль толщины и спектрально-эллипсометрическое исследование пленок, полученных термоокислением InP и структур V_xO_y/InP // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 2. С. 173–179.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13020140>
22. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Л.: Изд-во Ленинградского у-та, 1971. 127 с.
23. Domashevskaya E.P., Peshkov Y.A., Terekhov V.A., Yurakov Y.A., Barkov K.A. Phase Composition of the Buried Silicon Interlayers in the Amorphous Multilayer Nanostructures $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})/a-Si:H]_{41}$ and $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{41}$ // Surf. Interface Anal. 2018. V. 50. № 12–13. P. 1265–1270.
<https://doi.org/10.1002/sia.6515>
24. Самсонов А.А., Миттова И.Я., Валухов Д.П., Томина Е.В., Лукин А.Н. Термоокислирование InP наноразмерными слоями $V_2O_5 + PbO$ разного состава // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 2. С. 138–145.
25. Wiech G. X-Ray Emission Bands and Energy Structure of Pure Phosphorous, III-V-Phosphides and Phosphates // Z. Phys. 1968. V. 216. P. 472–487.
26. Андреев В.М., Аллахвердиев А.М., Ивентьева О.О., Кашкаров В.М., Румянцев В.Д., Терехов В.А. Фотолюминесцентные свойства и электронное строение поверхности анодно окисленного n-InP // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. № 1. С. 110–113.
27. Домашевская Э.П., Кашкаров В.М., Середин П.В., Терехов В.А., Турищев С.Ю., Арсентьев И.Н., Улин В.П. Исследования пористого InP методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, УМРЭС, XANES и ФЛ // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 470–473.
28. Besland M.P., Robach Y., Joseph J. In-Situ Studies of the Anodic Oxidation of Indium Phosphide // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 104–108.
29. Атлас ИК-спектров фосфатов / Под ред. Мельниковой Р.Я. М.: Наука, 1985. 235 с.

УДК 541.123.3:543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ K^+ , $Ba^{2+}||Br^-$, MoO_4^{2-}

© 2021 г. Е. Г. Данилушкина¹, *, И. К. Гаркушин¹, Н. С. Тарасова¹¹ Самарский государственный технический университет, главный корпус,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: e_danilu@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

После доработки 05.08.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

С использованием термодинамического метода проведено разбиение трехкомпонентной взаимной системы K^+ , $Ba^{2+}||Br^-$, MoO_4^{2-} на стабильные симплексы, определены стабильные секущие системы, рассчитан тепловой эффект реакции обмена в точке конверсии. Описаны фазовые равновесия, химическое взаимодействие в системе и разграничены поля кристаллизации фаз. С целью подтверждения теоретического разбиения проведено экспериментальное исследование двух стабильных секущих и трех стабильных элементов трехкомпонентной взаимной системы K^+ , $Ba^{2+}||Br^-$, MoO_4^{2-} методом дифференциального термического анализа. В результате экспериментальных исследований установлено, что система относится к сингулярной необратимо-взаимной с эвтектическим типом плавления. Система разбивается стабильными секущими диагоналями на четыре стабильных фазовых треугольника $KBr-D_2-K_2MoO_4$, $KBr-D_2-BaMoO_4$, $KBr-D_1-BaMoO_4$, $BaBr_2-D_1-BaMoO_4$ (где $D_1 = 2KBr \cdot BaBr_2$, $D_2 = K_2MoO_4 \cdot BaMoO_4$). Данные разбиения подтверждены РФА. На стабильных секущих выявлены перевальные квазидвойные эвтектические точки: e_7 (727°C) и e_6 (608°C). Определены координаты (температура плавления, состав) трех тройных эвтектических точек: E_1 (597°C), E_2 (606°C), E_3 (602°C) и тройной перитектической точки P_1 (613°C). Максимальное поле кристаллизации на квадрате составов отвечает тугоплавкому молибдату бария.

Ключевые слова: фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, фазовая диаграмма, эвтектика, перитектика

DOI: 10.31857/S0002337X21120046

ВВЕДЕНИЕ

Композиции из неорганических солей находят применение в качестве функциональных материалов в большом количестве технологических процессов. В первую очередь это электролиты различного назначения, рабочие тела тепловых аккумуляторов, работающих при высоких температурах, флюсы для сварки и пайки, а также среды для проведения химических реакций [1–5]. Ионные расплавы щелочных полимолибдатов используют для синтеза и выращивания многих монокристаллов целевого назначения [6, 7]. Среди неорганических солей наиболее востребованы в технологическом отношении соли галогенидов, молибдатов, сульфатов *s*-элементов [8–14]. Выбор солевой смеси с требуемыми характеристиками неразрывно связан с изучением многокомпонентных систем [15].

Цель данной работы – исследование трехкомпонентной взаимной системы из бромидов и молибдатов калия и бария (K^+ , $Ba^{2+}||Br^-$, MoO_4^{2-}).

Данные по исходным соединениям приведены в табл. 1 [16, 17].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследование трехкомпонентной взаимной системы K^+ , $Ba^{2+}||Br^-$, MoO_4^{2-} проведено с целью установления фазовых равновесий и нахождения неинвариантных составов. Трехкомпонентная взаимная система включает четыре составляющих соли (рис. 1), образующие четыре двухкомпонентные системы, которые исследованы ранее [18–21].

Система $KBr-K_2MoO_4$ характеризуется образованием эвтектики (e_9) с координатами 610°C, 55.4% KBr , 44.6 K_2MoO_4 (трехфазное равновесие $J_{e4} \rightleftharpoons KBr + K_2MoO_4$ [18, 19])¹.

В системе $K_2MoO_4-BaMoO_4$ образуются соединения инконгруэнтного плавления K_2MoO_4 :

¹ Здесь и далее составы выражены в экв. %.

Таблица 1. Термодинамические и термические данные исходных солей [16, 17]

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | $\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль | $t_{пл}$, °С | Температура полиморфных переходов |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---|
| KBr (кI, куб.) | -393.480 | -380.108 | 734 ± 1 | — |
| BaBr ₂ (к, ромб.) | -756.490 | -732.263 | 857 ± 2 | — |
| K ₂ MoO ₄ (кIV, монокл.) | -1498.457 | -1381.481 | 926 ± 1 | 476 ± 10 (β/α) 450 ± 5 (β/γ) 316 ± 10 (δ/γ) |
| BaMoO ₄ (к, тетр.) | -1533.372 | -1427.709 | 1458 ± 3 | — |

·BaMoO₄ (*D*₂) при температуре 1067°С и 51% K₂MoO₄, 49% BaMoO₄, а также эвтектика (*e*₅) при температуре 924°С и 95% K₂MoO₄, 5% BaMoO₄. При 3 экв. % BaMoO₄ и температуре плавления смеси 936°С в ликвидусе отмечается максимум, отвечающий граничному твердому раствору на основе α-K₂MoO₄ [20].

В системе BaBr₂–BaMoO₄ температура плавления эвтектики 758°С (*e*₁), состав 85% BaBr₂, 15% BaMoO₄. Эвтектическому составу соответствует неинвариантное равновесие $ж \rightleftharpoons BaBr_2 + BaMoO_4$ [20, 21].

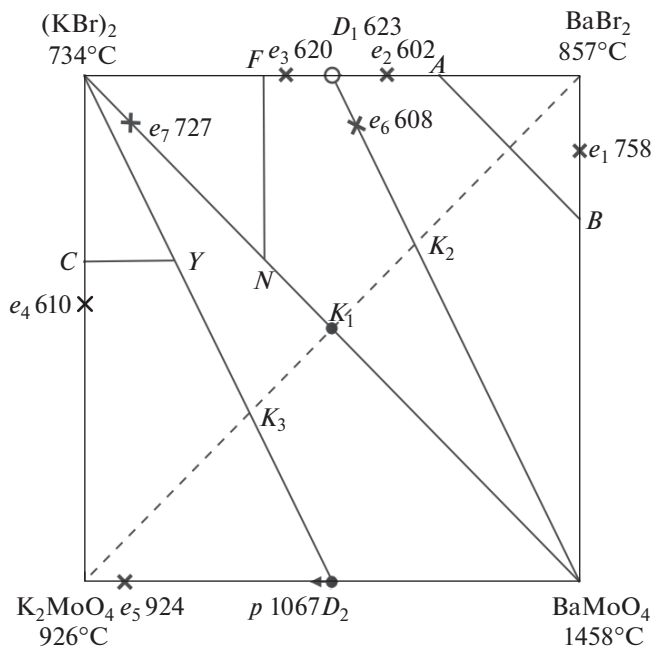


Рис. 1. Расположение политермических разрезов в тройной взаимной системе K⁺, Ba²⁺||Br⁻, MoO₄²⁻.

Система KBr–BaBr₂ характеризуется образованием конгруэнтного соединения 2KBr·BaBr₂ (*D*₁) при температуре 623°С и 50% KBr, 50% BaBr₂, эвтектики (*e*₂) при температуре 602°С и 31% KBr, 69% BaBr₂, эвтектики (*e*₃) при температуре 620°С и 61% KBr, 39% BaBr₂ [18].

На первом этапе было проведено теоретическое разбиение системы на симплексы. Для подтверждения варианта разбиения проведен термодинамический расчет $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ реакции в точке конверсии по данным $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ исходных веществ [16, 17].

В точке *K*₂ (рис. 1) протекает реакция обмена



для состава которой рассчитаны тепловой эффект и энергия Гиббса реакции в точке конверсии ($\Delta_f H^\circ = -63.01$ кДж; $\Delta_f G^\circ = -110.30$ кДж). Система относится к сингулярной необратимо-взаимной по классификации Бергмана [22–25] со стабильной диагональю KBr–BaMoO₄.

Наличие соединений конгруэнтного плавления 2KBr·BaBr₂ (*D*₁) и инконгруэнтного плавления K₂MoO₄·BaMoO₄ (*D*₂) с учетом стабильной диагонали KBr–BaMoO₄ позволяет провести разбиение системы K, Ba||Br, MoO₄ на четыре симплекса: KBr–*D*₂–K₂MoO₄, KBr–*D*₂–BaMoO₄, KBr–*D*₁–BaMoO₄, BaBr₂–*D*₁–BaMoO₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА), датчик температуры – комбинированная Pt–Pt/Rh(10% Rh)-термопара, индифферентное вещество – свежeproкаленный Al₂O₃. Исходные реактивы квалификаций “х. ч.” (KBr, BaBr₂, K₂MoO₄, BaMoO₄) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ KBr, BaBr₂, K₂MoO₄ соответ-

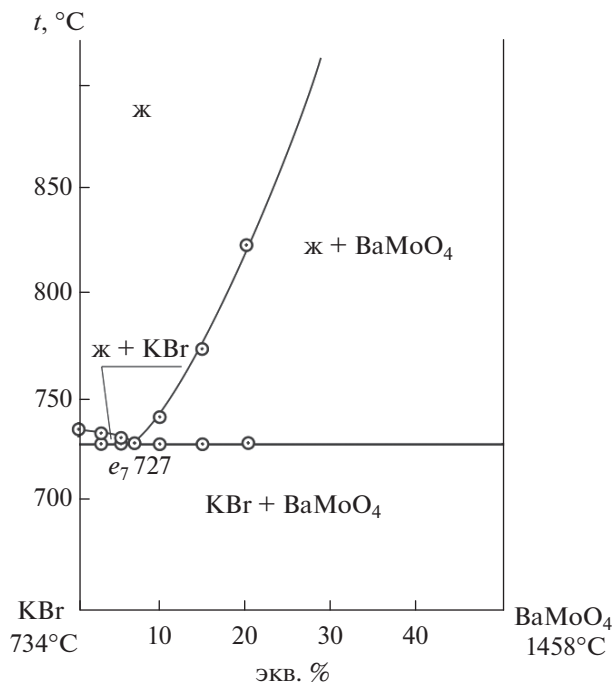


Рис. 2. t - x -диаграмма стабильной диагонали $\text{KBr}-\text{BaMoO}_4$.

ствовали справочным данным. Температура плавления BaMoO_4 принята равной 1458°C [16, 17]. Исследования проводили в платиновых микротиглях. Масса навесок составляла 0.4 г.

Для экспериментального подтверждения выбранного варианта разбиения трехкомпонентной взаимной системы K^+ , $\text{Ba}^{2+}\|\text{Br}^-$, MoO_4^{2-} системы на симплексы проведено исследование методом ДТА квазибинарной системы $\text{KBr}-\text{BaMoO}_4$. t - x -диаграмма стабильной диагонали $\text{KBr}-\text{BaMoO}_4$ представлена на рис. 2. Ветви первичной кристаллизации бромида калия и молибдата калия сходятся в квазидвойной эвтектической точке e_7 : 727°C , 7% BaMoO_4 ($\text{ж}_{e_7} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{BaMoO}_4$). Таким образом, квазибинарная система $\text{KBr}-\text{BaMoO}_4$ является стабильной диагональю трехкомпонентной взаимной системы, разбиение выполнено верно.

Проведен рентгенофазовый анализ образца смеси, отвечающего точке конверсии K_2 . Для этого образец, содержащий смесь 50% $\text{BaBr}_2 + 50\%$ K_2MoO_4 , нагрели до температуры $525-540^\circ\text{C}$, выдержали 30 мин, а затем закалили в лед. По результатам РФА, в образце кристаллизуются две фазы – KBr и BaMoO_4 , что также подтверждает теоретический вариант разбиения системы термодинамическим методом.

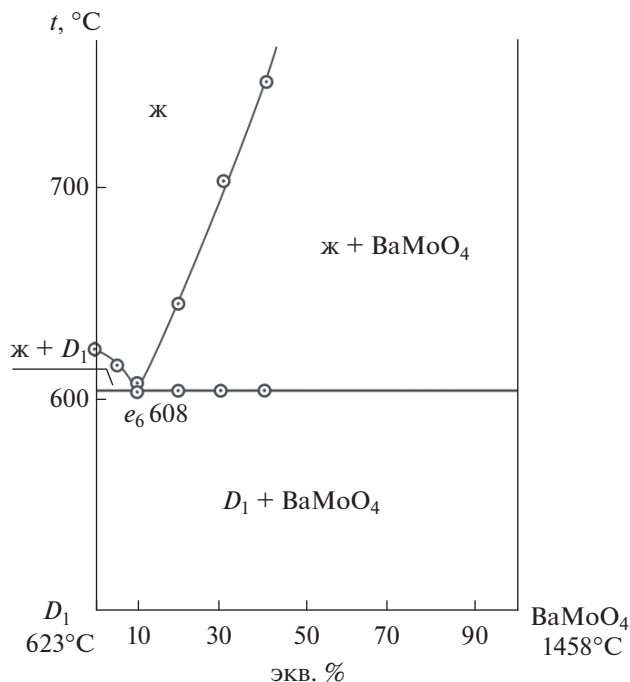


Рис. 3. t - x -диаграмма квазибинарной системы $D_1-\text{BaMoO}_4$.

Также для подтверждения разбиения системы с помощью ДТА изучена стабильная секущая, являющаяся квазибинарной системой $D_1-\text{BaMoO}_4$ (рис. 3).

Ветви первичной кристаллизации соединения конгруэнтного типа плавления и молибдата бария сходятся в квазидвойной эвтектической перекрестной точке e_6 (608°C , 10% BaMoO_4) с трехфазным равновесием $\text{ж}_{e_6} \rightleftharpoons D_1 + \text{BaMoO}_4$.

Для экспериментального изучения тройной взаимной системы проекционно-термографическим методом [25] рассмотрены политермические разрезы AB , NF , CY . В стабильном треугольнике $D_1-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4$ (рис. 1) выбран и исследован политермический разрез AB в поле кристаллизации бромида бария. t - x -диаграмма разреза представлена на рис. 4. Установлено наличие третичной кристаллизации с тройной эвтектикой E_1 ($t_{E_1} = 597^\circ\text{C}$). Пересечением ветвей вторичной кристаллизации бромида калия, молибдата бария и эвтектической прямой в точке \bar{E}_1 определили проекцию тройной эвтектики на плоскость разреза AB с постоянным соотношением компонентов KBr и BaMoO_4 . На разрезе $\text{BaBr}_2-\bar{E}_1-E_1$ (рис. 5), исходящем из вершины BaBr_2 , определены координаты тройной эвтектической точки E_1 : 597°C , 65% BaBr_2 , 32% KBr , 3% BaMoO_4 .

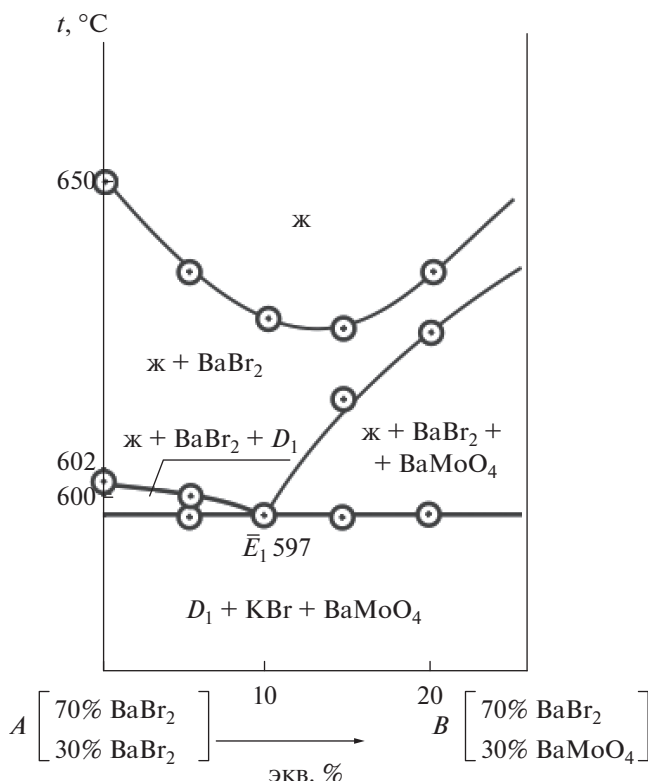


Рис. 4. t - x -диаграмма политермического разреза AB квазитройной системы $KBr-BaBr_2-BaMoO_4$.

Ликвидус квазитройной системы $D_1-BaBr_2-BaMoO_4$ представлен пятью полями кристаллизации компонентов $BaBr_2$, $2KBr \cdot BaBr_2$ (D_1) и $BaMoO_4$. Наибольшее поле принадлежит молибдату бария.

Для нахождения невариантной точки в симплексе $KBr-D_1-BaMoO_4$ (рис. 1) экспериментально изучен политермический разрез NF , расположенный в поле кристаллизации бромида калия. По экспериментальным данным политермического сечения (рис. 6) определена температура плавления эвтектической точки и соотношение в ней компонентов $BaBr_2$ и $BaMoO_4$.

Изучением невариантного разреза $KBr-\bar{E}_2-E_2$, исходящего из вершины бромида калия, через найденное направление \bar{E}_2 определены координаты тройной эвтектической точки E_2 : $606^\circ C$, $57\% KBr$, $40.5\% BaBr_2$, $2.5\% BaMoO_4$ (рис. 7). Ликвидус квазитройной системы $KBr-D_1-BaMoO_4$ представлен тремя полями кристаллизации компонентов $D_1 = 2KBr \cdot BaBr_2$, KBr и $BaMoO_4$. Наибольшее поле принадлежит бромиду калия.

Аналогичное исследование провели и в симплексе $KBr-K_2MoO_4-BaMoO_4$ (рис. 1), в котором изучен политермический разрез SY ($S - 60\% KBr$,

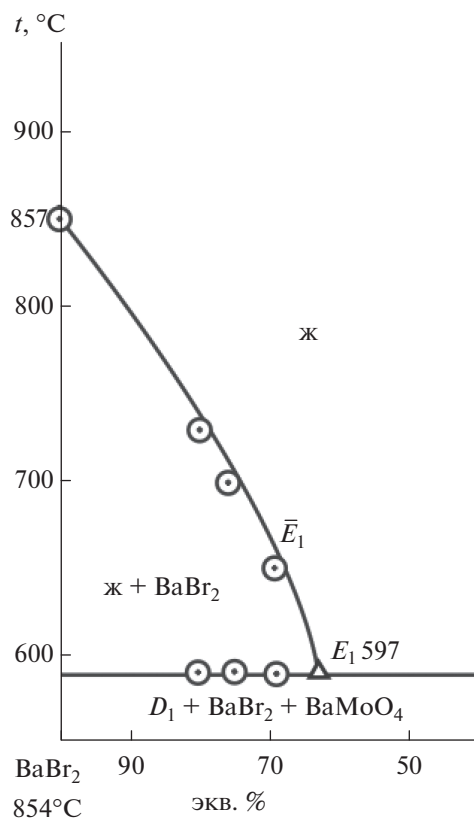


Рис. 5. t - x -диаграмма невариантного разреза $KBr-E_1$ квазитройной системы $KBr-BaBr_2-BaMoO_4$.

$40\% K_2MoO_4$; $Y - 60\% KBr$, $40\% BaMoO_4$), расположенный в поле кристаллизации бромида калия (рис. 8).

На разрезе SY были определены температуры плавления тройных эвтектики (E_3) и перитектики (P) и соотношение в них компонентов KBr и $BaMoO_4$ (\bar{E}_3 и \bar{P}_1). Составы эвтектики E_3 и перитектики P выявлены при исследовании разрезов $KBr-\bar{E}_3-E_3$ (рис. 9) и $KBr-\bar{P}-P$ соответственно:

$E_3 - 602^\circ C$, $36\% KBr$, $60\% K_2MoO_4$, $4\% BaMoO_4$. Для тройного эвтектического состава экспериментально определена энтальпия плавления: $\Delta H_m(E_3) = 24.48$ кДж/кг.

$P_1 - 613^\circ C$, $60\% KBr$, $33\% K_2MoO_4$, $7\% BaMoO_4$.

Все найденные невариантные точки нанесены на квадрат составов системы K^+ , $Ba^{2+}||Br^-$, MoO_4^{2-} (рис. 10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам экспериментальных исследований установлено, что трехкомпонентная вза-

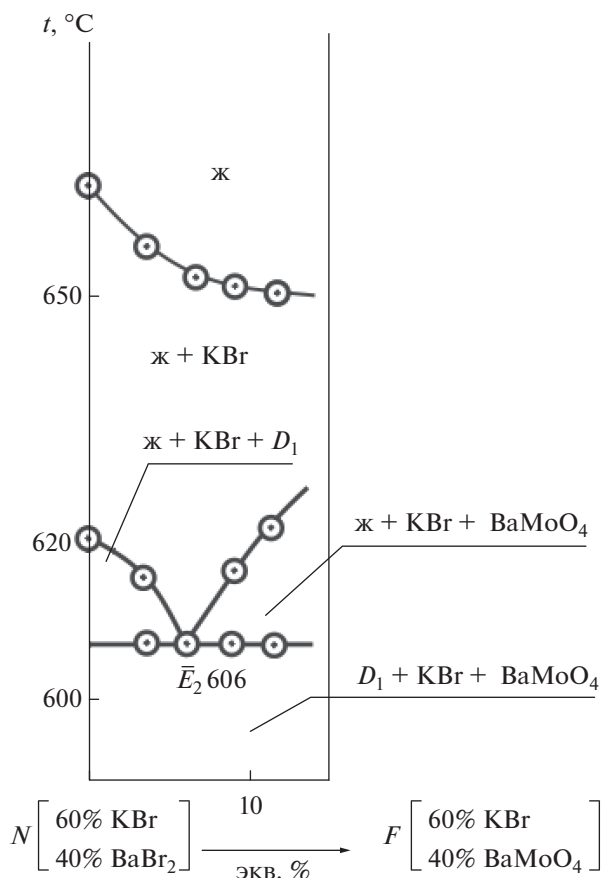


Рис. 6. t - x -диаграмма политермического разреза NF квазитройной системы $KBr-BaBr_2-BaMoO_4$.

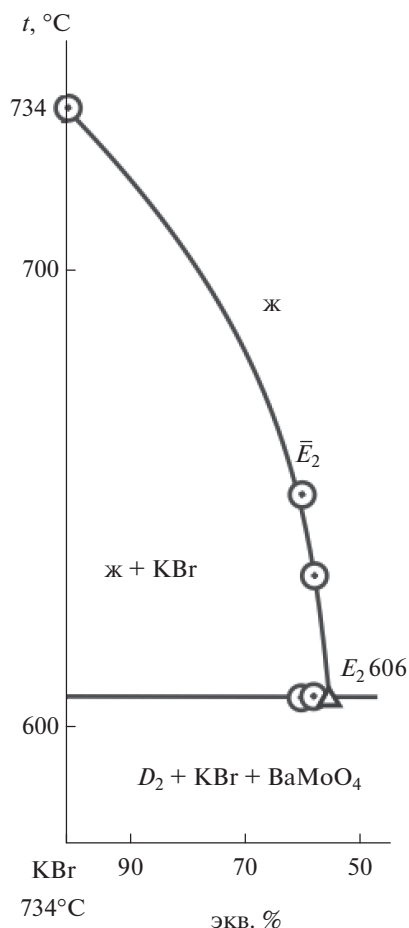


Рис. 7. t - x -диаграмма невариантного разреза $BaBr_2-E_2$ квазитройной системы $KBr-BaBr_2-BaMoO_4$.

имная система $K^+, Ba^{2+}||Br^-, MoO_4^{2-}$ разбивается тремя стабильными секущими $KBr-BaMoO_4$, $D_1-BaMoO_4$, D_2-KBr на четыре стабильных фазовых треугольника: $KBr-D_2-K_2MoO_4$, $KBr-D_2-BaMoO_4$, $KBr-D_1-BaMoO_4$, $BaBr_2-D_1-BaMoO_4$ ($D_1 = 2KBr \cdot BaBr_2$, $D_2 = K_2MoO_4 \cdot BaMoO_4$). Данные разбиения подтверждены РФА. Максимальное поле кристаллизации на квадрате составов отвечает тугоплавкому молибдату бария, оттесняющему поля кристаллизации остальных фаз.

Фазовые равновесные состояния для различных элементов квадрата составов приведены в табл. 2.

В системе, кроме реакций обмена в точке K_1 , протекают и реакции образования двойных соединений $2KBr \cdot BaBr_2$ (K_2BaBr_4 , D_1) и $K_2MoO_4 \cdot BaMoO_4$ (K_2BaMoO_4 , D_2):

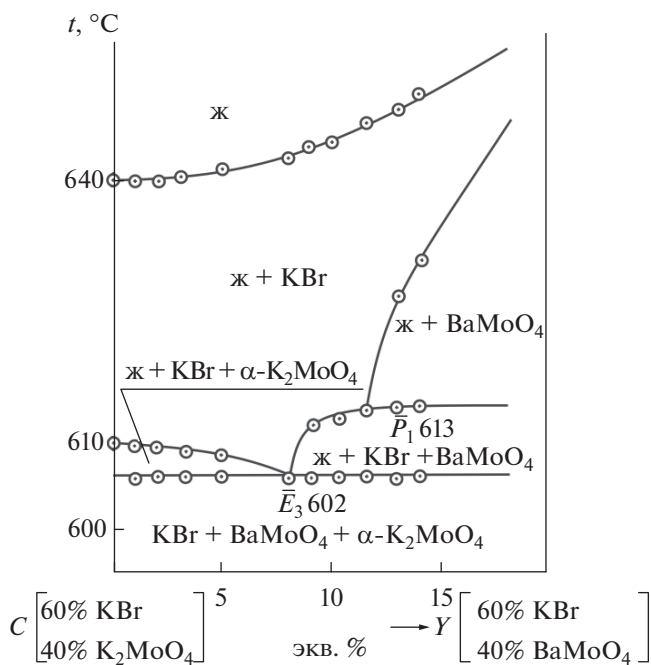
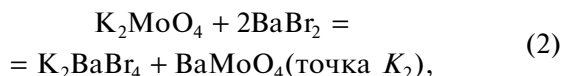


Рис. 8. t - x -диаграмма политермического разреза CY квазитройной системы $KBr-K_2MoO_4-BaMoO_4$.

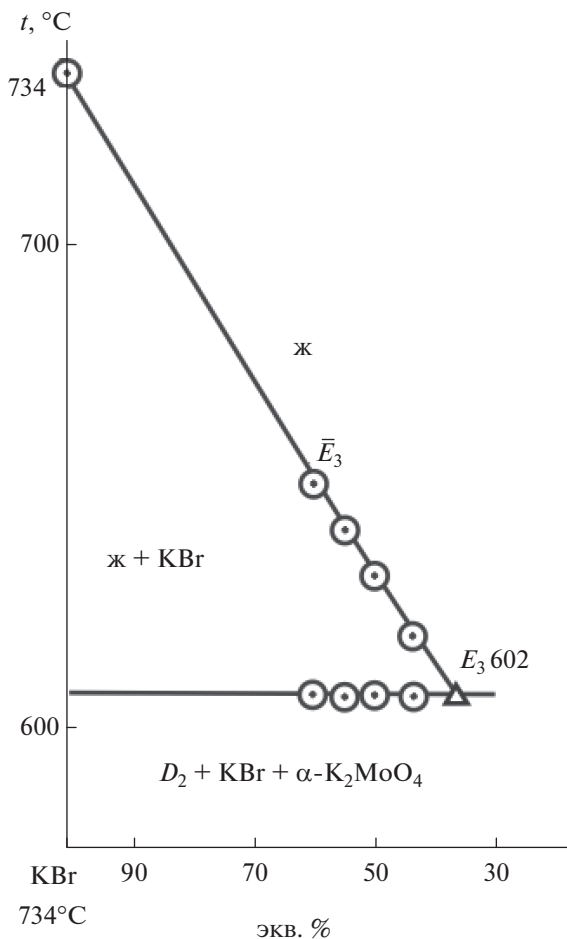


Рис. 9. t - x -диаграмма невариантного разреза квази-трояной системы $\text{KBr}-\text{K}_2\text{MoO}_4-D_2$.

Таблица 2. Фазовые равновесные состояния для различных элементов квадрата составов

| Элемент диаграммы | Фазовое равновесие |
|------------------------------|--|
| Дивариантные равновесия | |
| Поле $e_1E_1e_2$ | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{BaBr}_2$ |
| Поле $e_2E_1e_6E_2e_3$ | $\text{ж} \rightleftharpoons D_1$ |
| Поле $e_3E_2e_7P_1E_3e_4$ | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$ |
| Поле $e_4E_3e_5$ | $\text{ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-K}_2\text{MoO}_4$ |
| Поле $e_5E_3P_1p_2$ | $\text{ж} \rightleftharpoons D_2$ |
| Поле $p_2P_1e_7E_2e_6E_1e_1$ | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{BaMoO}_4$ |
| Моновариантные равновесия | |
| Линия e_1-E_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{BaBr}_2 + \text{BaMoO}_4$ |
| Линия e_2-E_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_1 + \text{BaBr}_2$ |
| Линия e_6-E_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_1 + \text{BaMoO}_4$ |
| Линия e_6-E_2 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_1 + \text{BaMoO}_4$ |
| Линия e_3-E_2 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_1 + \text{KBr}$ |
| Линия e_7-E_2 | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{BaMoO}_4 + \text{KBr}$ |
| Линия e_7-P_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{BaMoO}_4 + \text{KBr}$ |
| Линия p_1-P_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{BaMoO}_4 + D_2$ |
| Линия E_3-P_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + D_2$ |
| Линия e_4-E_3 | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \alpha\text{-K}_2\text{MoO}_4$ |
| Линия e_5-E_3 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_2 + \alpha\text{-K}_2\text{MoO}_4$ |
| Нонвариантные равновесия | |
| Точка E_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_1 + \text{BaBr}_2 + \text{BaMoO}_4$ |
| Точка E_2 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_1 + \text{BaMoO}_4 + \text{KBr}$ |
| Точка E_3 | $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + D_2 + \alpha\text{-K}_2\text{MoO}_4$ |
| Точка P_1 | $\text{ж} \rightleftharpoons D_2 + \text{BaMoO}_4 + \alpha\text{-K}_2\text{MoO}_4$ |

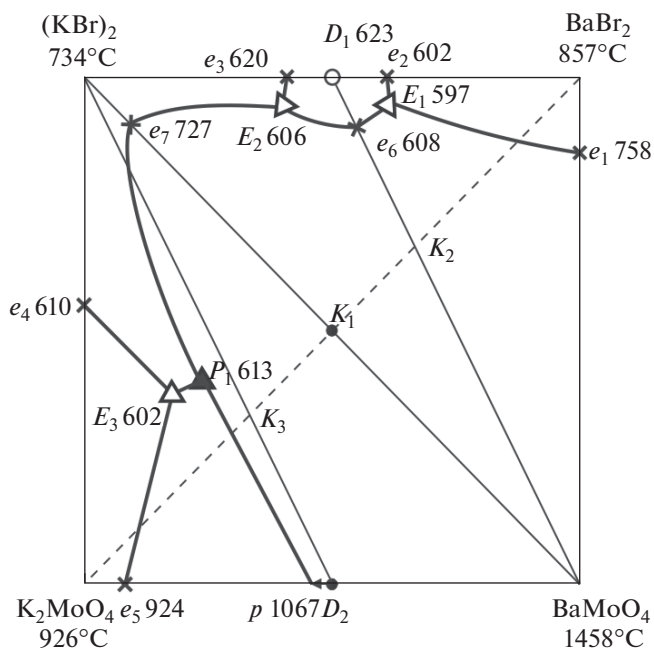
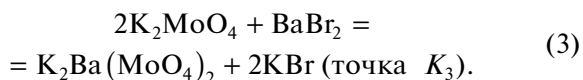


Рис. 10. Квадрат составов системы $\text{K}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$.



Для составов, расположенных на участке диагонали BaBr_2-K_2 , из приведенных реакций реализуется реакция (2) – образование соединения K_2BaBr_4 , которое с BaBr_2 и BaMoO_4 образует симплекс $\text{K}_2\text{BaBr}_4-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4$. Составы на нестабильной диагонали между точками K_2 и K_1 характеризуются протеканием реакций (2) и (1), в результате которых из расплава кристаллизуются три фазы: KBr , K_2BaBr_4 и BaMoO_4 . Составы между точками K_1 и K_3 характеризуются протеканием реакций (1) и (3), в результате которых после кристаллизации из расплава образуются три твердые фазы стабильного треугольника $\text{KBr}-\text{BaMoO}_4-\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2 (D_2)$. А на последнем участке диагонали $K_3-\text{BaMoO}_4$ в смесях после расплавления и кристаллизации образуются три твердые фазы:

KBr, K_2MoO_4 и $K_2Ba(MoO_4)_2$, т.е. протекает только реакция (3).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губанова Т.В., Афанасьева А.Д., Бузгон Е.А., Гаркушин И.К. Трехкомпонентные системы $NaF-NaVO_3-Na_2CrO_4$ ($\Gamma = Cl, Br$) // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 257–260. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1802019>
2. Данилова В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. Применение физико-химического анализа при разработке и исследовании противогололедных реагентов // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 984–987. <https://doi.org/10.1134/S0044457X1909006X>
3. Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Губанова Т.В., Фролов Е.И., Истомова М.А., Гаркушин А.И. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 374–391. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120095>
4. Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Мусаева П.А., Кондратюк И.М., Егорова Е.М. Фазовые равновесия в системе $NaF-NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1243–1251. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20110159>
5. Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е., Истомова М.А. Поиск электролитов для химических источников тока на основе древ фаз (древ кристаллизации) солевых систем // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 95–109.
6. Дробашева Т.И., Снежков В.И., Расторопов С.Б. Ионные расплавы поливольфрамов, молибдатов щелочных металлов и их применение для выращивания кристаллов целевого назначения // Современные наукоемкие технологии. 2011. № 5. С. 69–70.
7. Базарова Ж.Г., Логвинова А.В., Базаров Б.Г. Фазообразование в системах $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr_2(MoO_4)_2$ ($R = Al, Fe, Cr, Y$) // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1350–1355. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20120040>
8. Фролов Е.И., Губанова Т.В. Многокомпонентные системы $LiCl-LiBr-Li_2SO_4$ и $LiCl-LiBr-Li_2SO_4-Li_2MoO_4$ // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1521–1524. <https://doi.org/10.1134/S0036023617110079>
9. Гаркушин И.К., Рагрина М.С., Сухаренко М.А. Исследование стабильного тетраэдра четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K, Cs\|F, Cl$ // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 94–98. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18010130>
10. Ushak S., Fernández A.G., Grageda M. Using Molten Salts and Other Liquid Sensible Storage Media in Thermal Energy Storage (TES) Systems // Advances in Thermal Energy Storage Systems. 2015. P. 49–63.
11. Егорова Е.М., Игнатьева Е.О., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М. Изучение фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $Na, K\|I, MoO_4$ // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 645–649. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18050185>
12. Вердиев Н.Н., Бабаев Б.Д., Гасаналиев А.М. Фазовые равновесия в системах $Li, Na, Ba\|MoO_4$ и $Li, Ca, Ba\|MoO_4$ // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 309–312.
13. Химические источники тока: справочник / Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
14. Быстров В.П., Ливчак А.В. Теплоаккумуляторы с использованием фазового перехода // Вопросы экономики теплоэнергетич. ресурсов в системах вентиляции и теплоснабжения. Сб. науч. тр. М.: Изд. ЦНИИЭПИО, 1984.
15. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорцев Г.Е., Истомова М.А. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем: уч. пособие. Самара: СамГТУ, 2012. 125 с.
16. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
17. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 440 с.
18. Посытайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем: Ч. III. Двойные системы с общим катионом. Справочник. М.: Металлургия, 1979. 78 с.
19. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
20. Гасаналиев А.М., Трунин А.С., Дибиров М.А. Система $K_2MoO_4-CaMoO_4-BaMoO_4$ // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 6. С. 1716–1718.
21. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Рыжкова Д.С. Исследование трехкомпонентной взаимной системы $Na, Ba\|Br, MoO_4$ // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 881–888. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19080038>
22. Бергман А.Г., Бухалова Г.А. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексобразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228–249.
23. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 99 с.
24. Лупейко Т.Г., Тарасов Н.И., Зяблин В.Н., Петров М.П. Новые возможности расчетов термодинамических характеристик солевых систем на основе их диаграмм плавкости. М. 2012. С. 90–94.
25. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах // Тр. Самар. науч. школы по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем. Т. 9. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2006. 183 с.

УДК 66.091:548.55:546.34'882

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ МАГНИЕМ И БОРОМ

© 2021 г. С. М. Маслобоева¹*, И. Н. Ефремов¹, И. В. Бирюкова¹, 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, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

После доработки 07.08.2021 г.

Принята к публикации 19.08.2021 г.

Разработана технологическая схема получения гомогенной однофазной шихты ниобата лития, легированной магнием и бором. Из шихты методом Чохральского выращены монокристаллы ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$, характеризующиеся высокой химической однородностью распределения допирующих примесей. Исследования кристаллов позволяют отнести их к кристаллам оптического качества. Результаты работы важны в разработке технологии получения материалов с низким эффектом фоторефракции для использования их в нелинейной оптике, а также в других областях науки и техники.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, легирование, плотность микродефектов, статический пьезомодуль, монодоменизация

DOI: 10.31857/S0002337X21120101

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и модернизация технологий новых нелинейно-оптических материалов электронной техники является важнейшей задачей современного материаловедения. Как известно [1–5], сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) характеризуется высокой лучевой стойкостью, хорошими нелинейными, электрооптическими, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими, фотовольтаическими и фоторефрактивными свойствами, что обуславливает возможность его широкого применения в устройствах преобразования и генерации оптического излучения, голографической записи информации, модуляции, дифракции и других областях.

Для ниобата лития положение точки конгруэнтного плавления на фазовой диаграмме, по литературным данным, варьируется в диапазоне составов от 48.3 до 48.65 мол. % Li_2O [1, 5], что позволяет получать кристаллический ниобат лития различного состава в пределах области гомогенности для номинально чистых кристаллов и, соответственно, варьировать его свойства, расширяя спектр применения. В этом случае важным условием является выращивание кристаллов ниобата лития из шихты с высокой степенью чистоты, что ведет к увеличению стоимости материала [4]. Существенно изменить свойства кристаллов можно

за счет введения различных примесей. Так, например, допирование кристаллов LiNbO_3 ионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Hf^{4+} в концентрациях, превышающих “пороговые” значения, позволяет во много раз снизить фоторефрактивный эффект [6–11]. Аналогичное явление наблюдается и при легировании кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава катионами Gd^{3+} , V^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} ; при этом катионы V^{3+} являются наиболее “нефоторефрактивными” и приводят к практически полному гашению фоторефракции в кристаллах [12].

Значительно расширить область применения кристаллов LiNbO_3 возможно, используя легирование несколькими примесями. К настоящему времени имеются работы, посвященные изучению свойств таких кристаллов. Одним из активаторов во многих случаях является ион Mg^{2+} , а другими, например, Gd^{3+} , Pr^{3+} , Cr^{3+} [13–24]. Однако в литературе отсутствуют данные по двойному легированию кристаллов ниобата лития ионами Mg^{2+} и V^{3+} . При этом определенный интерес вызывают кристаллы LiNbO_3 , в которых примесь магния содержится в “пороговых” концентрациях. Основной задачей в этом случае является выращивание структурно и оптически однородных кристаллов с равномерно распределенными допирующими примесями.

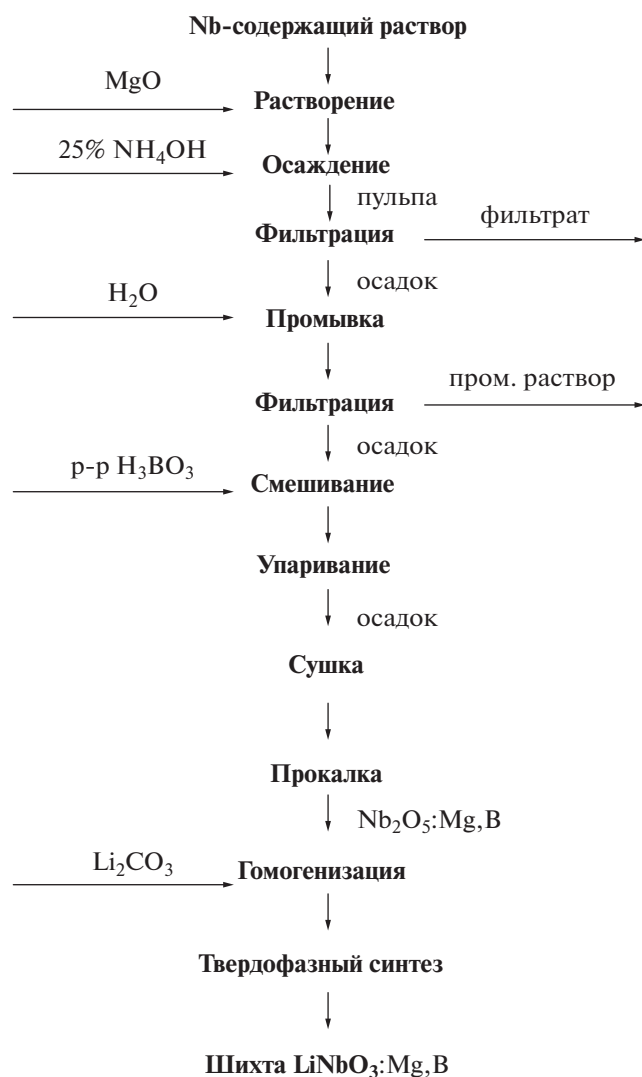


Рис. 1. Технологическая схема получения однофазной легированной магнием и бором шихты ниобата лития.

Цель настоящей работы заключалась в разработке технологической схемы получения оптически однородных кристаллов ниобата лития, одновременно легированных магнием и бором, и исследованию свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ методами экспресс-оценки их оптического качества и пьезоакустики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(4.0 \text{ мол. } \%), \text{B}(<0.01 \text{ мас. } \%)$ для выращивания методом Чохральского кристаллов ниобата лития осуществлен методом гомогенного легирования [25] на основе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$, полученного в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1.

Исследования проводили, используя высокочистый фторидный ниобийсодержащий раствор, который получали растворением Nb_2O_5 (“ос. ч.”) в HF (“ос. ч.”). Раствор имел состав (г/л): $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 151.6$, $\text{F}^- - 138.5$. В него вводили оксид магния MgO (“ос. ч.”) с 1%-ным избытком от расчетного значения. Далее 25%-ным раствором NH_4OH (“ос. ч.”) до pH 11–12 [26] осаждали гидроксидный остаток, содержащий ниобий и магний. Его отфильтровывали на нутч-фильтре и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T : Ж = 1 : 3$. Подсушенный до влажности 60–70% при 90°C гидроксидный остаток смешивали при $T : Ж = 1 : 2$ с раствором H_3BO_3 (“х. ч.”) заданной концентрации с учетом потерь бора в процессе синтеза шихты [27]. Смесь перемешивали в течение 3 ч. Образовавшуюся пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при 140°C и прокаливали при 1000°C в течение 3 ч. В ходе проведенных операций получали прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$.

Гранулированную шихту $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ конгруэнтного состава (мольное отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$) получали методом твердофазного синтеза из гомогенизированной смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ и Li_2CO_3 (“ос. ч.”). Ввиду малой концентрации бора, сравнимой с концентрацией примесного состава Nb_2O_5 , расчет необходимого количества Li_2CO_3 проводили без учета его содержания в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$. Процесс синтеза-грануляции шихты осуществляли в отжиговой печи ПВК-1.4-25. Температурный режим выбирали исходя из исследований получения гранулированной шихты из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ [28]. Нагрев проводили со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 1230°C с последующей выдержкой в течение 5 ч. Термообработку и синтез прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ и шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ проводили в платиновых тиглях.

Концентрацию Mg в прекурсоре $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ и шихте определяли методом рентгенофлуоресцентного (РФС) анализа на приборе Спектроскан МАКС-GV, а также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП); бор анализировали методом МС-ИСП. Содержание ниобия в исходном растворе и шихте ниобата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом. Фтор в $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ анализировали методом пиролиза, а фторид-ионы в исходном растворе — потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Концентрацию катионных примесей (Mg , Al , Si , Ca , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zr , Ta , Mo , Sn , Pb) определяли методом спектрального анализа на приборе ДФС-13, а содержание Li в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ —

методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ и шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

Монокристаллы ниобата лития, легированные магнием и бором, диаметром 30 мм и длиной цилиндрической части 25 мм выращивали в направлении [001] методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 85 мм на воздухе в ростовой установке индукционного типа “Кристалл 2”. Конструкция теплового узла обеспечивала сочетание температурного градиента над расплавом ($3^\circ\text{C}/\text{мм}$) и протяженной изотермической области в зоне послеростового отжига монокристалла. Скорость перемещения составляла 0.6 мм/ч, скорость вращения – 12 об./мин, что обеспечивало формирование плоского фронта кристаллизации.

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

Определение концентрации магния и бора после термической обработки в легированных монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ проводили методом МС-ИСП, для чего были срезаны пластины с верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей були. Оставшуюся часть були монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов в температурном интервале 1223.4–931 $^\circ\text{C}$.

Контроль степени монодоменистности, определение статического пьезоэффекта и оценку оптического качества выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ проводили аналогично [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных показал, что легирующая примесь Mg в пределах допустимых погрешностей метода анализа при выбранных условиях практически количественно переходит в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$, в котором концентрация магния составила 0.7265 мас. % (РФС) и 0.6699 мас. % (МС-ИСП) при расчетном его значении в прекурсор 0.728 мас. %. Концентрация бора в прекурсор 0.01112 мас. %. По содержанию катионных примесей (Mo, Zr, Al, Ti, Co $< 5 \times 10^{-4}$; Fe $\leq 3 \times 10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V $< 2 \times 10^{-4}$; Cr, Pb, Sn $< 3 \times 10^{-4}$; Ca, Si $\leq 1 \times 10^{-3}$ мас. %), определенных методом спектрального анализа, прекурсор может быть использован для получения шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$.

Результаты РФА свидетельствуют, что в пределах изученных концентраций прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ не является однофазным. На рентгенограмме образца, прокаленного при 1000°C в течение 3 ч, четко отмечается пик 2.94 Å, соответствующий фазе MgNb_2O_6 [30], остальные рефлексы совпадают с основной фазой Nb_2O_5 [31].

На основе прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg},\text{B}$ синтезирована гранулированная шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$, содержащая (мас. %): Mg – 0.6499 (РФС) и 0.5831 (МС-ИСП), B – 0.00857. Содержание фтора как в прекурсор, так и в шихте было ниже предела чувствительности используемого метода анализа ($< 1 \times 10^{-3}$ мас. %). Шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ по результатам РФА была однофазной и соответствовала LiNbO_3 [32]. Исходя из данных химического анализа она содержала 62.09 мас. % Nb и 4.35 мас. % Li, что соответствует заданному конгруэнтному составу (мольное отношение $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$). По концентрации катионных примесей (Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2 \times 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \times 10^{-3}$; Ta $< 1 \times 10^{-2}$ мас. %) шихта $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ может быть использована для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

Выращено четыре кристалла ниобата лития, легированных магнием и бором. Первый, весом 104 г, был получен из гранулированной гомогенно легированной шихты в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. Следующие три монокристалла диаметром 30, 32, 32 мм, длиной цилиндрической части 25 мм и весом 104.2, 105.6 и 106.1 г соответственно (рис. 2) выращивали, догружая номинально чистую шихту ниобата лития к оставшемуся после выращивания предыдущего монокристалла плаву, т.е. последовательно разбавляя исходный расплав. При этом масса полной загрузки 1775 г, как и уровень расплава в тигле, оставались постоянными. На выращивание одного монокристалла расходовалось не более 6% массы расплава.

Расчетную концентрацию магния в разбавленном расплаве для выращивания каждого следующего монокристалла определяли по количеству оставшегося в расплаве магния и массе полной загрузки. Количество ушедшего из расплава магния рассчитывали исходя из веса выращенного кристалла и средней его концентрации:

$$\Delta C_S = (C_{\text{конус}} + C_{\text{торец}})/2,$$

где $C_{\text{конус}}$ и $C_{\text{торец}}$ – концентрации магния в пластинах, срезанных с конусной и торцевой частей були.

В табл. 1 приведены результаты анализа содержания магния в расплаве и в кристаллах, по которым на основании методики, описанной в работах [33, 34], рассчитаны значения эффективного



Рис. 2. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$, выращенные из расплава путем последовательного разбавления плава номинально чистой шихтой конгруэнтного состава.

коэффициента распределения примеси в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$:

$$K_{\text{эф}} = C_{S\text{конус}}/C_L,$$

где $C_{S\text{конус}}$ – концентрация магния в конусе кристалла, C_L – концентрация магния в расплаве.

Установлено, что зависимости $K_{\text{эф}} = f(C_L)$ и $C_L = f(C_S)$ имеют линейный характер и могут быть описаны уравнениями: $K_{\text{эф}} = -0.2648C_L + 2.1163$ (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0.9775$) и $C_L = 0.6816C_S + 1.8905$ ($R^2 = 0.9899$) соответственно.

Анализ экспериментальных данных показывает, что присутствие ионов бора в малых количествах (0.00857 мас. %) в расплаве кардинальным образом изменяет структуру расплава [28, 29, 35] и характер распределения магния как в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$, так и в выращенных монокристаллах. Несмотря на сохраня-

ющую общую тенденцию к линейному снижению эффективного коэффициента распределения от 1.47 до 1.22 с увеличением концентрации магния в расплаве от 2.5 до 3.4 мол. %, обращают на себя внимание аномально высокие значения $K_{\text{эф}}$ и более чем в 2 раза бóльшая скорость изменения его величины по отношению к аналогичному концентрационному участку в системе расплав–кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [36]: с увеличением концентрации MgO в исходном расплаве от 2.94 до 4 мол. % $K_{\text{эф}}$ снижается от 1.15 до 1.04, при этом сохраняется характерное для $K_{\text{эф}} > 1$ уменьшение концентрации магния по длине монокристалла на ≈ 0.20 мол. % MgO . Для всех выращенных монокристаллов (табл. 1) налицо равномерное распределение легирующего компонента в объеме були, что свидетельствует о высокой концентрационной однородности, характерной для систем расплав–кристалл с $K_{\text{эф}} = 1$. Подобное

Таблица 1. Концентрация магния в расплаве и кристаллах по результатам МС-ИСП и эффективный коэффициент распределения магния в кристаллах

| Кристалл | [Mg] в расплаве | | [Mg] в кристалле | | | | $K_{\text{эф}}$ |
|----------|-----------------|--------|------------------|--------|--------|--------|-----------------|
| | мас. % | мол. % | конус | | торец | | |
| | | | мас. % | мол. % | мас. % | мол. % | |
| 1 | 0.5831 | 3.4 | 0.71 | 4.2 | 0.71 | 4.2 | 1.22 |
| 2 | 0.49 | 2.9 | 0.66 | 3.9 | 0.66 | 3.9 | 1.35 |
| 3 | 0.45 | 2.7 | 0.62 | 3.7 | 0.61 | 3.7 | 1.38 |
| 4 | 0.41 | 2.5 | 0.61 | 3.6 | 0.60 | 3.5 | 1.47 |

явление наблюдается и в расплавах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [35], $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [37], но при более высоких концентрациях примеси в расплаве и связано прежде всего с изменением его ионного состава и структуры [35].

Следует также отметить, что применение гомогенно легированной шихты способствует более равномерному распределению примеси в объеме расплава, что подтверждается результатами химического анализа застывшего плава после выращивания 4-го монокристалла: концентрация магния на поверхности и в объеме тигля была одинаковой и равнялась 0.4 мас. % (2.5 мол. %).

В соответствии с данными МС-ИСП концентрация бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В составляла следовые количества. Анализ содержания бора в пластинах, срезанных с конусной и торцевой частей були, показал, что оно находится в пределах $(8-9) \times 10^{-5}$ мас. %. При этом концентрация посторонних примесей в кристаллах составляет: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее 2×10^{-4} ; Ca, Si менее 1×10^{-3} мас. %.

Известно, что одним из основных показателей степени структурной однородности и монодоменности кристаллов ниобата лития является значение его пьезоэлектрического модуля d_{333} . На рис. 3 для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В представлены зависимости величины поляризационного заряда $Q_{\text{п}}$ от прикладываемой силы F . В ходе расчетов были получены следующие значения пьезомодуля d_{333} для каждого из исследуемых кристаллов: $d_{333(1)} = 5.1 \times 10^{-12}$; $d_{333(2)} = 6.6 \times 10^{-12}$; $d_{333(3)} = 4.2 \times 10^{-12}$; $d_{333(4)} = 8.1 \times 10^{-12}$ Кл/Н. Для сравнения на графике (рис. 3) представлены результаты измерений величины $Q_{\text{п}}$ до проведения процесса монодоменизации (прямая 5).

На рис. 4 показаны амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В. Во всех полученных кристаллах наблюдались два ярко выраженных пика электроакустического резонанса. В кристалле 1 основной пик (главный резонанс) наблюдался на частоте 198.3 кГц, амплитуда пика главного резонанса примерно в три с половиной раза превышала фоновое значение. Кроме основного резонанса, на АЧХ наблюдался второстепенный пик на частоте 119.1 кГц. В кристалле 2 главный резонанс располагался на частоте 183.6 кГц, амплитуда пика главного резонанса в 4 раза превышала фоновое значение. Частота второстепенного пика равнялась 119.05 кГц, причем амплитуда второстепенного резонанса незначительно превышала амплитуду основного пика. В кристалле 3 главный резонанс наблюдался на частоте 180.5 кГц, амплитуда пика главного резонанса примерно в 4.2 раза превышала фоновое значение. Кроме основного резонанса, наблюдался второстепенный

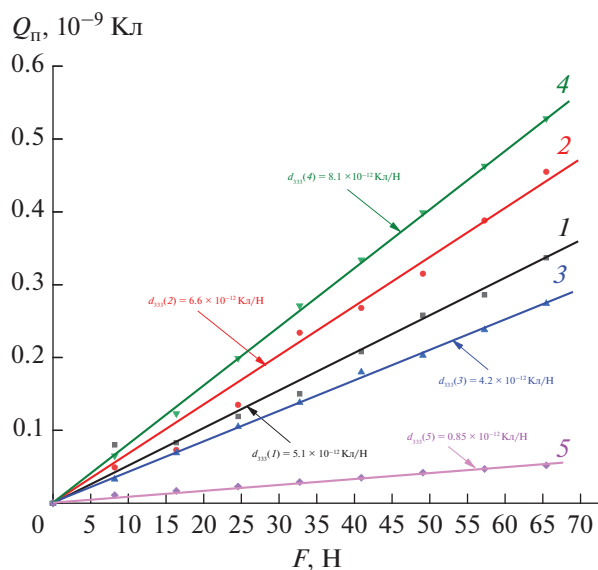


Рис. 3. Зависимости $Q_{\text{п}} = f(F)$: 1–4 — измерения после монодоменизации кристаллов 1–4; 5 — полидоменный кристалл.

пик на частоте 117.2 кГц. Для кристалла 4 главный резонанс наблюдался в виде двух близко расположенных по частоте пиков, примерно равной амплитуды, в 4–4.5 раза превышающей фоновое значение. Побочный резонанс был зафиксирован на частоте 118.7 кГц.

Таким образом, на всех полученных АЧХ выращенных кристаллов наблюдаются два пика — основного и побочного резонанса. Это свидетельствует о том, что процесс монодоменизации данными кристаллами был пройден. Однако невысокая амплитуда пиков, а также наличие сдвоенного резонанса в кристалле 4 и второстепенного пика в кристалле 2, по амплитуде превышающего основной, говорят о том, что монодоменизация полученных кристаллов прошла не идеально. Данные АЧХ согласуются с невысокими значениями компонент d_{333} для исследуемых кристаллов.

Отсюда следует вывод, что для получения более высокой степени монодоменности выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В необходима корректировка режимов процесса монодоменизации.

На основе экспресс-оценки оптического качества исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, В по количеству центров рассеяния установлено, что в них отсутствуют протяженные оптические дефекты. Плотность микродефектов (табл. 2) варьируется в диапазоне от 7 до 9 на 1 см^{-3} , что свидетельствует о получении кристаллов оптического качества.

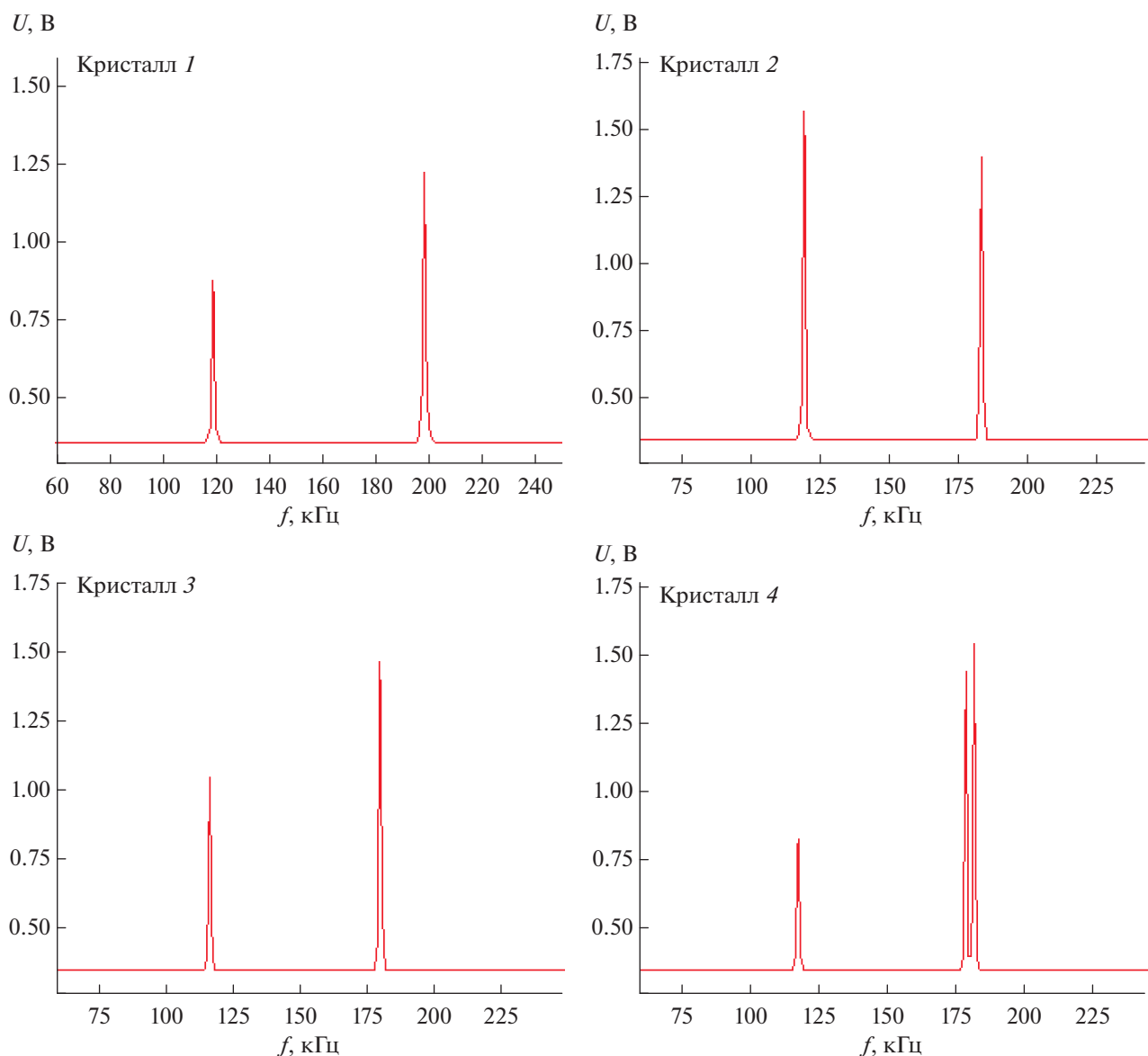


Рис. 4. АЧХ низкочастотной части спектра исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$.

Таблица 2. Результаты экспресс-оценки оптического качества исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$

| Кристалл | Количество рядов | Суммарное количество центров рассеяния | Среднее количество центров рассеяния в ряду | Плотность микродефектов, см^{-3} |
|----------|------------------|--|---|---|
| 1 | 25 | 6 | 0.24 | 7.63 |
| 2 | 25 | 7 | 0.28 | 8.91 |
| 3 | 25 | 7 | 0.28 | 8.91 |
| 4 | 25 | 6 | 0.24 | 7.63 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема получения пентаоксида ниобия, легированного магнием и бором, и одно-

фазной шихты ниобата лития на его основе. Определены условия синтеза шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,B}$ заданного состава, которая использована для выращивания методом Чохральского монокристаллов ниобата лития оптического качества.

Подтверждена высокая концентрационная однородность распределения допирующих примесей как в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$, так и в объеме расплава. Рассчитаны эффективные коэффициенты распределения магния в системе расплав–кристалл.

С использованием пьезоакустического метода показано, что для всех исследуемых кристаллов необходима корректировка режимов монодоменизации. Экспресс-оценка кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{B}$ по количеству центров рассеяния позволила отнести их к кристаллам оптического качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Гурзаян Г.Г., Дмитриев В.Г., Никогосян Д.Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
3. Gunter P., Jean Pierre Huignard J.P. Photorefractive Materials and Their Applications 3 Applications. N.Y.: Springer Science + Business Media: LLC, 2007. 365 p.
4. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
5. Volk T., Wohleke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
6. Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 847–849. <https://doi.org/10.1063/1.94946>
7. Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-Damage-Resistant $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ Crystal // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 996–998. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000996>
8. Qiao H., Xu J., Wu Q., Yu X., Sun Q., Zhang X., Zhang G., Volk T.R. An Increase of Photorefractive Sensitivity in $\text{In}:\text{LiNbO}_3$ Crystal // Opt. Mater. 2003. V. 23. P. 269–272. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00299-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00299-9)
9. Kong Y., Wen J., Wang H. New Doped Lithium Niobate Crystal with High Resistance to Photorefractive— $\text{LiNbO}_3:\text{In}$ // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 280–281. <https://doi.org/10.1063/1.113517>
10. Yamamoto J.K., Kitamura K., Iyi N., Kimura S. Sc_2O_3 -Doped LiNbO_3 Grown by the Float Zone Method // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. № 3. P. 522–526. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90165-F](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90165-F)
11. Li S., Liu S., Kong Y., Deng D., Gao G., Li Y., Gao H., Zhang L., Huang Z., Chen S., Xu J. The Optical Damage Resistance and Absorption Spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Hf}$ Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 3527–3534.
12. Сюй А.В. Нелинейно-оптические эффекты с широкополосным излучением в кристаллах ниобата лития: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Хабаровск: ДВГУПС, 2013. 39 с.
13. Rahman M.K., Riscob B., Bhatt R. Investigations on Crystalline Perfection, Raman Spectra and Optical Characteristics of Transition Metal (Ru) Co-Doped $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ Single Crystals // ACS OMEGA. 2021. V. 6. № 16. P. 10807–10815. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00452>
14. Kong T., Luo Y., Wang W., Kong H., Fan Z., Liu H. Enhanced Ultraviolet Damage Resistance in Magnesium Doped Lithium Niobate Crystals through Zirconium Co-Doping // Materials. 2021. V. 14. № 4. P. 1017. <https://doi.org/10.3390/ma14041017>
15. Zhou L., Liu Y., Lou H., D Y., Xie G., Zhu Z., Deng Z., Luo D., Gu C., Chen H. Octave Mid-Infrared Optical Frequency Comb from Er:Fiber-Laser-Pumped Aperiodically Poled $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ // Opt. Lett. 2020. V. 45. № 23. P. 6458–6461. <https://doi.org/10.1364/OL.410958>
16. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V. Study of Electrical Characteristics of Homogeneously Doped $\text{LiNbO}_3:\text{Zn},\text{Mg}$ in the Temperature Range of 450–900 K // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 12. P. 1987–1993. <https://doi.org/10.1134/S1063784220120208>
17. Ma C., Yu S., Lu F., Liu K., Xu Y., Ma C. Enhancement of Near-Infrared Photoluminescence in $\text{Mg}:\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ Containing Au Nanoparticles Synthesized by Direct Ion Implantation // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 33. 335206. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8f4e>
18. Long S., Yang M., Ma D., Zhu Y., Lin S., Wang B. Enhanced Red Emissions and Higher Quenching Temperature Based on the Intervalence Charge Transfer in Pr^{3+} Doped LiNbO_3 with Mg^{2+} Incorporation // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 3. P. 1062–1071. <https://doi.org/10.1364/OME.9.001062>
19. Galutskii V.V., Stroganova E.V., Yakovenko N.A., Sudarikov K.V., Rasseikin D.A., Yurova N.A. Structure of the $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$ Crystal and Its Properties at Visible and Terahertz Wavelengths // J. Opt. Technol. 2018. V. 85. № 4. P. 250–254. <https://doi.org/10.1364/JOT.85.000250>
20. Dai L., Liu C., Tan C., Yan Z., Xu Y. Optical Properties of Mg^{2+} , Yb^{3+} , and Ho^{3+} Tri-Doped LiNbO_3 Crystals // Chin. Phys. B. 2017. V. 26. № 4. 044207. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/4/044207>
21. Fan M., Li T., Zhao S., Liu H., Sang Y., Li G., Li D., Yang K., Qiao W., Li S. Experimental and Theoretical Investigation on Passively Q-Switched Laser Action in c-Cut $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ // Appl. Opt. 2015. V. 54. № 31. P. 9354–9358. <https://doi.org/10.1364/AO.54.009354>
22. Zhang T., Wang B., Ling F., Fang S.Q., Xu Y. Growth and Optical Property of Mg, Fe Co-Doped Near-Stoichiometric LiNbO_3 Crystal // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. P. 350–353.
23. Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E. Growth and Properties of Pr^{3+} Doped LiNbO_3 Crystal with Mg^{2+} Incorporation: A Potential Material for Quasi-Parametric Chirped Pulse Amplification // Opt. Mater. 2020. V. 105. P. 109893. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893>
24. Маслбоева С.М., Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А. Получение и исследование кри-

- сталлов ниобата лития, легированных магнием и цинком // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 856–864.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20060100>
25. *Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В.* Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2017. Т. 38(64). С. 34–43.
26. *Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г.* Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 8. С. 1264–1268.
27. *Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г.* Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $Nb_2O_5\langle B \rangle$ и шихты $LiNbO_3\langle B \rangle$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 433–440.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16040140>
28. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Калинин В.Т.* Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5(31). С. 434–438.
29. *Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н.* Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208–1214.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2011007X>
30. *Pagola S., Carbonio R.E., Alonso J.A., Fernandez-Diaz M.T.* Crystal Structure Refinement of $MgNb_2O_6$ Columbite from Neutron Powder Diffraction Data and Study of the Ternary System $MgO-Nb_2O_5-NbO$, with Evidence of Formation of New Reduced Pseudobrookite $Mg_{5-x}Nb_{4+x}O_{15-\delta}$ ($1.14 \leq x \leq 1.60$) Phases // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. P. 76–84.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7538>
31. *Kato K.* Structure Refinement of $H-Nb_2O_5$ // Acta Crystallogr., Sect. B. 1976. V. 32. P. 764–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876003944>
32. *Hsu R., Maslen E.N., Boulay D., Ishizawa N.* Synchrotron X-ray Studies of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Acta Crystallogr., Sect. B. 1997. V. 53. P. 420–428.
<https://doi.org/10.1107/S010876819600777X>
33. *Бирюкова И.В.* Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: Дис. ... канд. техн. наук. Апатиты. 2005. 132 с.
34. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н.* Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15040120>
35. *Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В.* Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легирования кристаллов ниобата лития // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1971–1977.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.12.48498.230-18>
36. *Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В.* Выращивание крупногабаритных кристаллов $LiNbO_3\langle Mg \rangle$ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 293–300.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13030147>
37. *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.

УДК 546.47:535.37

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ В НАНОКОМПОЗИТАХ ОКСИДА ЦИНКА С ОКСИДАМИ ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ

© 2021 г. И. О. Собина¹, В. Ю. Тимошенко¹, С. В. Савилов¹, А. Ю. Стеблянко², А. Н. Баранов^{1, *}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), ул. Трубецкая, 8, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anb@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2021 г.

После доработки 29.07.2021 г.

Принята к публикации 29.07.2021 г.

Наноконпозиты, состоящие из наночастиц оксида цинка и оксида эрбия и иттербия, были синтезированы из спиртовых растворов и подвергнуты термическому отжигу на воздухе. Фазовый и химический состав, а также микроструктура полученных образцов исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентным анализом, методами просвечивающей электронной микроскопии, включая рентгеноспектральный микроанализ, и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. В спектрах ФЛ нанокристаллов ZnO, декорированных нанокристаллами Yb₂O₃, обнаружено возрастание относительной интенсивности полосы ФЛ ионов Yb³⁺ при приближении к двойной энергии возбуждения ионов Yb³⁺, что указывает на наличие кооперативного механизма возбуждения ионов при передаче энергии электронного возбуждения от матрицы ZnO. Установлено, что при совместном присутствии ионов Er³⁺ и Yb³⁺ в фазе оксида редкоземельных элементов (РЗЭ) интенсивность ФЛ ионов Yb³⁺ уменьшается, что указывает на конкуренцию процессов возбуждения ионов Er³⁺ и Yb³⁺ при передаче энергии от ZnO к ионам РЗЭ. Полученные результаты указывают на пути использования наноконпозитов на основе ZnO и РЗЭ для создания люминесцентных источников в широком спектральном диапазоне.

Ключевые слова: нанокристаллы, наноконпозиты, оксид цинка, эрбий, иттербий, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X21120137

ВВЕДЕНИЕ

Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют низкий коэффициент поглощения света, поэтому для их эффективного возбуждения нужно использовать различные сенсibilизаторы широкогополосного поглощения, например, органические лиганды [1] или полупроводниковую матрицу [2].

Известным сенсibilизатором ионов РЗЭ является матрица ZnO, которая уже была успешно применена для передачи энергии к ионам РЗЭ при поглощении внешнего УФ-излучения [3, 4]. Оксид цинка благодаря широкой запрещенной зоне (порядка 3.3 эВ) проявляет эффективную люминесценцию в УФ-диапазоне за счет экситонных состояний и в видимом диапазоне за счет дефектных состояний [5, 6].

Расширение спектра люминесценции в ближний ИК-диапазон важно для многих приложений, например, для понижающего преобразования энергии в солнечных батареях [7], а также для

ИК-люминесцентных меток в целях биовизуализации в области наибольшей прозрачности биологической ткани [8]. Известно, что ион Yb³⁺ из-за наличия только двух уровней для возбуждения требует обычно резонансных условий. Присутствие наночастиц Yb₂O₃ на поверхности наночастиц ZnO может увеличить эффективность возбуждения ионов Yb³⁺ для последующего излучения в ближнем ИК-диапазоне [8]. В таких наноконпозитах эффективное возбуждение ионов Yb³⁺ объясняется переносом энергии от фотовозбужденных наночастиц ZnO по механизму Ферстера, в частности по механизму “разрезания кванта”, когда возбуждение от матрицы ZnO в виде высокоэнергетического кванта передается одновременно двум ионам Yb³⁺ и реализуется в виде испускания двух низкоэнергетических фотонов [8–11].

Увеличение интенсивности в видимом диапазоне через повышающее преобразование энергии может использоваться в оптоэлектронике, биовизуализации, детекторах ИК-излучения [12, 13]. Этого

Таблица 1. Элементный состав исследуемых образцов по данным РФЛА

| Образец | ZOEr1Yb1 | ZOEr1Yb5 | ZOEr2Yb2 | ZOEr2Yb5 |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| Zn, ат. % | 96.6 ± 0.1 | 90.5 ± 0.1 | 94.9 ± 0.1 | 90.8 ± 0.1 |
| Er, ат. % | 2.0 ± 0.1 | 1.8 ± 0.1 | 3.6 ± 0.1 | 2.9 ± 0.1 |
| Yb, ат. % | 1.4 ± 0.1 | 7.7 ± 0.1 | 1.5 ± 0.1 | 6.3 ± 0.1 |

можно достичь, используя пару ионов $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ [14–17]. За счет наличия совпадающих каналов возбуждения уровней ионов Er^{3+} и Yb^{3+} на длине волны около 980 нм (переходы ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ с длиной волны 988 нм и ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ с длиной волны 964 нм для Er^{3+} ; переход ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ с длиной волны около 980 нм для Yb^{3+}) они могут обмениваться энергией [18]. В частности, может происходить перенос энергии от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} с последующим ап-конверсионным возбуждением уровней ионов Er^{3+} .

В данной работе для получения нанокompозитов $\text{ZnO}/(\text{Er}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ была использована методика синтеза из спиртовых растворов, с помощью которой ранее была показана эффективность передачи энергии от ZnO отдельно к ионам Yb^{3+} [8]. Предполагалось исследовать фотолюминесценцию (ФЛ), механизмы передачи энергии в таких нанокompозитах от полупроводниковой матрицы ZnO к ионам Er^{3+} и Yb^{3+} и механизмы обмена энергией между ионами РЗЭ.

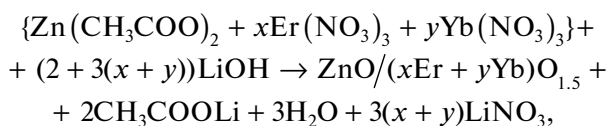
Целью работы являлось изучение зависимости эффективности люминесценции ионов иттербия и эрбия от состава нанокompозита на основе оксида цинка, а также исследование особенностей возбуждения ионов РЗЭ квантами света с различной энергией, что позволит выяснить потенциал таких нанокompозитов для создания светоизлучающих устройств в широком спектральном диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были приготовлены с использованием следующих реагентов:

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), CH_3OH (для хроматографии).

Нанокompозиты $\text{ZnO}/(\text{Er}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ были приготовлены из спиртовых растворов с последующим термическим отжигом на воздухе при 700°C по методике, описанной в работе [8]. Синтез проводили из спиртовых растворов в метаноле по следующей реакции:



где x – атомное содержание Er, y – атомное содержание Yb. Этот метод позволил получить наночастицы $\text{ZnO}/(\text{Er}, \text{Yb})_2\text{O}_3$, которые были стабильны в спиртовом растворе за счет ацетатных групп, адсорбированных на их поверхности.

В обозначении образцов, например ZOEr2Yb2 , отражаются содержания в мольных процентах РЗЭ в оксиде цинка (2 мол. % Er и 2 мол. % Yb).

Для контроля элементного состава приготовленных образцов был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на приборе ДР-02 “Радиян” при напряжении 15 кВ и силе тока 3 мА. Анализировались относительные интенсивности сигналов и соответствующие атомные доли Zn, Er, Yb.

Исследование образцов $\text{ZnO}/(\text{Er}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе JEM 2100F (JEOL Co. Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ, снабженном корректором сферических и хроматических aberrаций, установленным в просвечивающей моде, и энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором для определения элементного состава. Методика приготовления образца для анализа включала в себя диспергирование навески образца (1 мг) в воде при воздействии ультразвука в течение 15 мин. После этого каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, предварительно покрытую слоем поливинилформала.

РФА проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (излучение $\text{CuK}\alpha$).

Спектры ФЛ образцов измеряли при комнатной температуре на воздухе с помощью спектрометра Mightex при возбуждении различными непрерывными лазерными источниками с длинами волн 365, 405, 465, 532, 650 нм и мощностями 300, 500, 100, 50, 180 мВт соответственно. Порошки образцов наносились на металлические пластинки и фиксировались спиртовым раствором (этапном).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом РФЛА значения концентраций элементов исследуемых образцов в целом коррелируют с заложенными (табл. 1).

Согласно РФА (рис. 1), синтезированные наночастицы в основном представляют собой хоро-

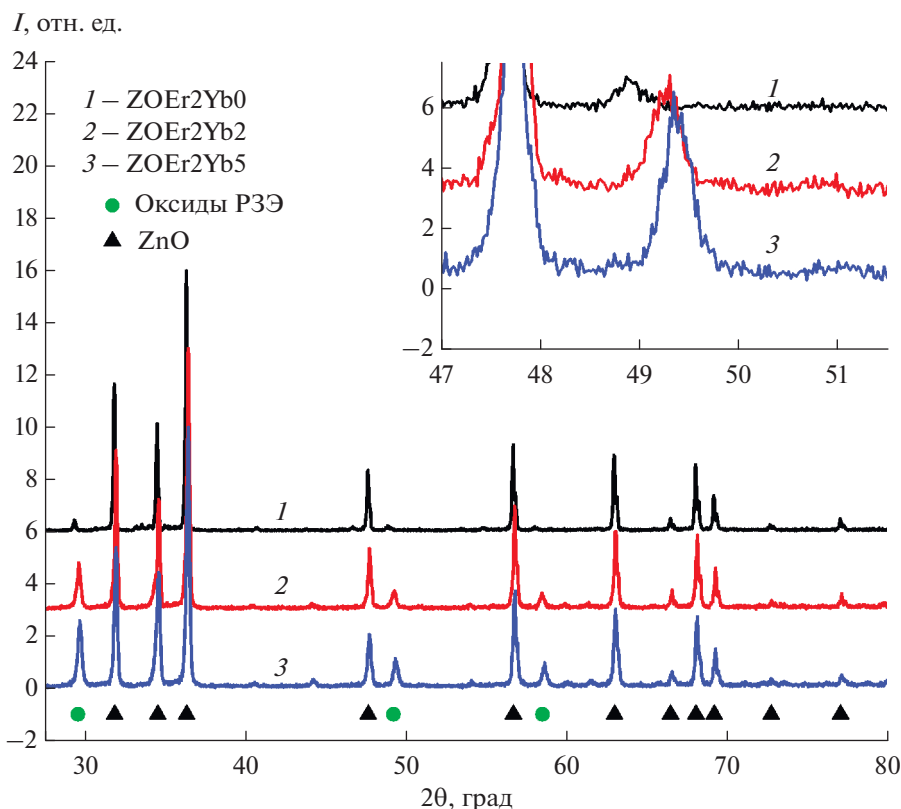


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $ZOErf_2Yb$ с содержанием Yb от 0 до 5%.

шо закристаллизованную фазу ZnO (структура вюрцита, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, карточка 36-1451) и твердый раствор оксидов эрбия и иттербия.

Рассчитанные параметры кристаллических решеток и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для ZnO и оксидов РЗЭ показаны в табл. 2. Параметры решетки ZnO не находятся в явной связи с концентрациями РЗЭ, что косвенно подтверждает отсутствие катионов РЗЭ в решетке оксида цинка [8, 9]. Изменение относительной концентрации Er_2O_3 и Yb_2O_3 приводит к линейному сдвигу пиков, соответствующих твердому раствору оксидов РЗЭ, в котором, согласно рассчитанным параметрам решетки, крайними

составами являются Er_2O_3 (кубическая структура, пр. гр. $Ia\bar{3}$, карточка 8-50) и Yb_2O_3 (кубическая структура, пр. гр. $Ia\bar{3}$, карточка 41-1106).

Размер ОКР образцов, определяемый уширением дифракционных пиков, находится в пределах 40–70 нм для ZnO и 14–48 нм для оксидов РЗЭ. Размеры нанокристаллов Er_2O_3 составляют 43–48 нм и уменьшаются в твердом растворе при увеличении содержания Yb_2O_3 . Размеры нанокристаллов ZnO не находятся в явной связи с суммарной концентраций РЗЭ.

Средний размер кристаллитов ZnO, определенный из соответствующих пиков дифракции по

Таблица 2. Размеры кристаллитов в исследуемых образцах по данным РФА с использованием формулы Шеррера

| Образец | a , нм | c , нм | D , нм | a , нм | D , нм |
|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------------|-------------|
| | ZnO | | | $(Er, Yb)_2O_3$ | |
| ZOErf1Yb1 | 3.2526(2) | 5.2110(4) | 48 ± 9 | 10.488(3) | 31 ± 15 |
| ZOErf1Yb5 | 3.2504(6) | 5.212(2) | 40 ± 6 | 10.4332(3) | 14 ± 6 |
| ZOErf2Yb2 | 3.2528(1) | 5.2099(2) | 54 ± 9 | 10.501(2) | 34 ± 13 |
| ZOErf2Yb5 | 3.2526(2) | 5.2100(6) | 42 ± 7 | 10.461(3) | 30 ± 14 |
| ZOErf1 | 3.2516(1) | 5.2073(2) | 66 ± 17 | 10.538(2) | 43 ± 29 |
| ZOErf2 | 3.2534(8) | 5.212(3) | 71 ± 8 | 10.543(1) | 48 ± 36 |

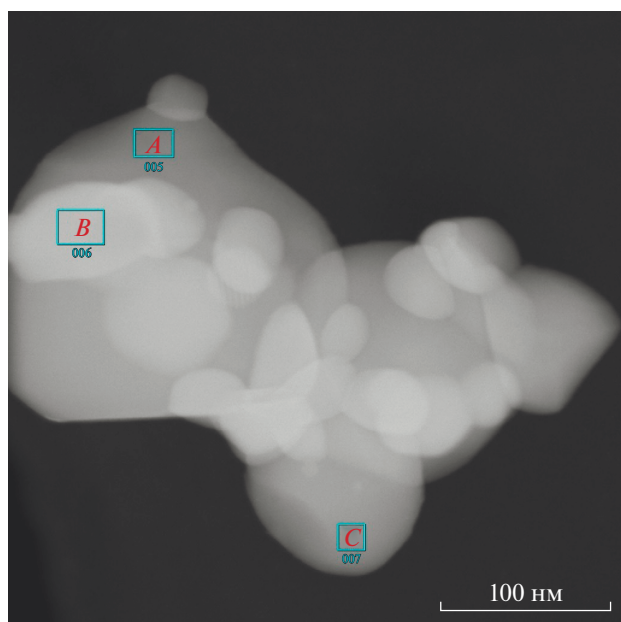


Рис. 2. ПЭМ-снимок образца $ZOEр2Yb5$.

методу Вильямсона–Холла, для образца $ZOEр2Yb5$ составил 40.7 ± 5.1 нм ($\epsilon = 5.6 \times 10^{-4}\%$), что близко к определенному по формуле Шеррера. Следовательно, деформации в нанокристаллах малы и основную роль в уширении пиков играют размерные эффекты.

Данные ПЭМ показывают, что наночастицы $ZOEр2Yb5$, отожженные при 700°C , имеют форму, близкую к сферической, а их размер составляет 80–500 нм для более темных по контрасту частиц и 10–80 нм для более светлых (рис. 2). Можно предположить, что более темный контраст отвечает частицам ZnO , а более светлый – оксидам РЗЭ, что находится в соответствии с рассчитанными ранее по данным РФА размерами кристаллитов, если предположить, что крупные частицы ZnO могут состоять из нескольких кристаллитов. Данное предположение подтверждается спектрами характеристического рентгеновского излучения (рис. 3). Хорошо видно, что крупные (темные) наночастицы соответствуют ZnO (области *A*, *C*), а мелкие (светлые) – твердому раствору оксидов РЗЭ (область *B*). Причем на других спектрах характеристического излучения пики Er и Yb также присутствовали вместе, что подтверждает нахождение Er_2O_3 и Yb_2O_3 в одной кристаллической решетке. Это предположение подтверждает и рис. 4. Можно заметить, что наночастицы отличаются типом кристаллических решеток, причем крупная наночастица имеет гексагональную структуру (ZnO), а мелкая кубическую (оксиды РЗЭ).

Согласно рис. 5, в спектре ФЛ нанокомпозитов на основе ZnO присутствуют широкая полоса

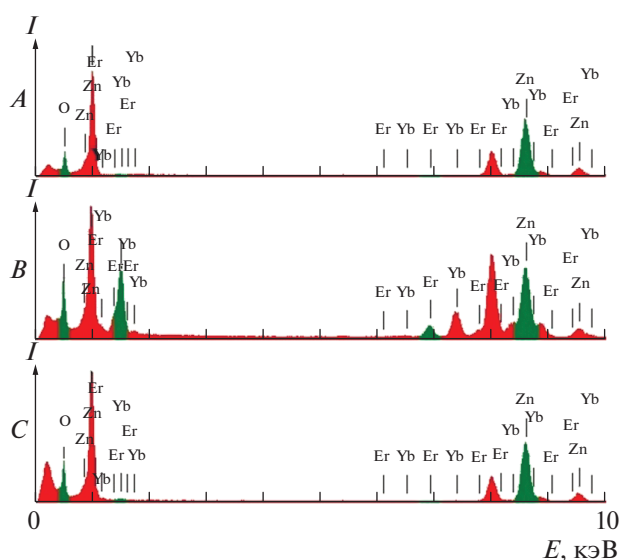


Рис. 3. Спектр характеристического рентгеновского излучения выделенных областей на ПЭМ-снимке (рис. 2).

с максимумом около 580–600 нм, которая связана с электронными переходами в состояниях дефектов, а также узкая линия около 980 нм, соответствующая переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ в ионах Yb^{3+} . Появление ФЛ иона Yb^{3+} сопровождается уменьшением интенсивности ФЛ полосы дефектных состояний. Этот факт можно интерпретировать как возбуждение ионов Yb^{3+} за счет передачи энергии от фото-возбужденных наночастиц ZnO .

Зависимость нормированной интенсивности ФЛ ионов Yb^{3+} образца $ZOYb0.5$ от энергии возбуждающих квантов немонотонная и имеет выраженный максимум (рис. 6). Это указывает на то, что эффективность возбуждения ионов Yb^{3+} значительно возрастает при приближении энергии возбуждающих фотонов к удвоенной энергии уровней Yb^{3+} –

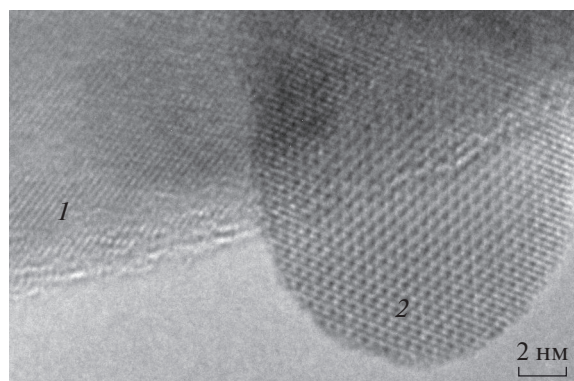


Рис. 4. ПЭМ-снимок с высоким разрешением образца $ZOEр2Yb5$ (1 – ZnO , 2 – оксиды РЗЭ).

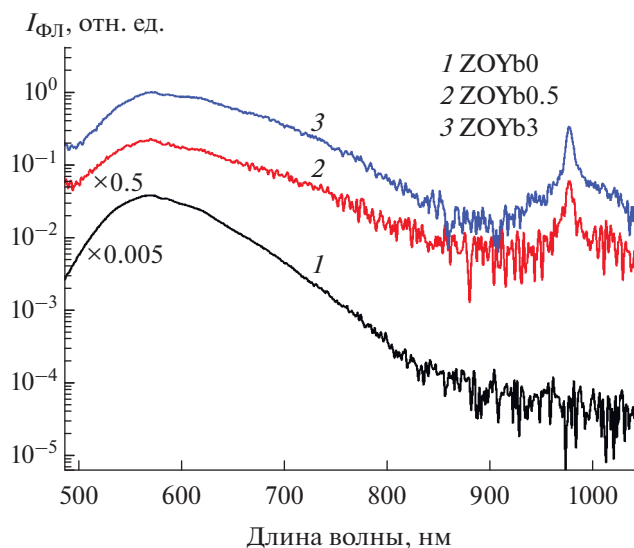


Рис. 5. Спектры ФЛ нанокompозитов на основе ZnO с различным содержанием Yb (длина волны возбуждающего света 465 нм).

2.52 эВ. Данный эффект свидетельствует о том, что наиболее эффективное возбуждение ионов Yb^{3+} идет по механизму “разрезания кванта”, когда передача энергии от фотовозбужденной матрицы ZnO происходит одновременно к двум ионам Yb^{3+} .

Рис. 7 показывает, что при добавлении ионов Yb^{3+} в нанокompозит ZOErl пик на длине волны около 980 нм становится более узким и смещается влево. Это говорит о том, что этот пик ФЛ есть сумма вкладов от ионов Er^{3+} и Yb^{3+} и доминирует ФЛ иона, концентрация которого выше.

При увеличении концентрации Er до 2% и различных концентрациях Yb пик в области 980 нм ведет себя качественно так же (рис. 8). Можно заметить, при увеличении концентрации Yb от 2 до 5% в спектре ФЛ появляются небольшие пики в области 640–690 нм, которые могут быть отнесены к переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} (уровень ${}^4F_{9/2}$ расщеплен). Это указывает на кооперативный механизм передачи энергии, например, от нескольких (двух) ионов Yb^{3+} к Er^{3+} .

На рис. 9 при равной концентрации Er и Yb видны только пики от ионов Er^{3+} . При увеличении концентрации Yb пики от ионов Er^{3+} исчезают, но появляется пик от ионов Yb^{3+} – значительно менее интенсивный, чем в отсутствие фазы Er_2O_3 (черная кривая). Данный факт указывает на конкуренцию процессов возбуждения ионов Er^{3+} и Yb^{3+} при передаче энергии от фотовозбужденной матрицы ZnO.

Итак, можно предложить следующий механизм ФЛ в нанокompозитах $\text{ZnO}/(\text{Er}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ (рис. 10). Фотовозбужденная матрица ZnO благодаря нали-

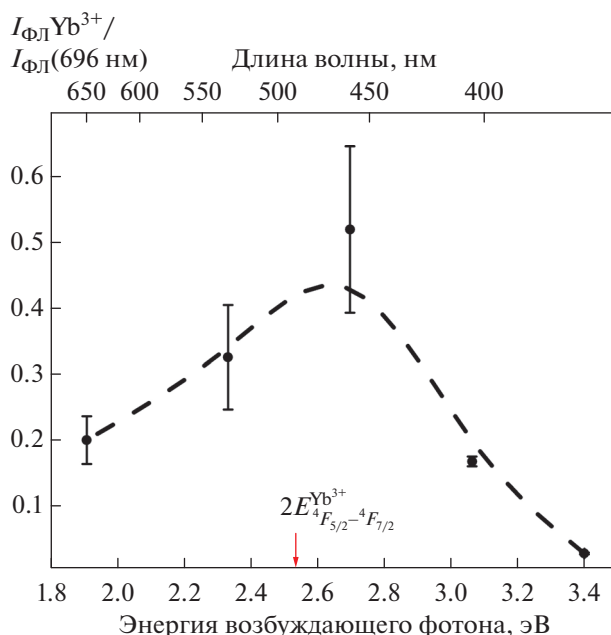


Рис. 6. Зависимость отношения интенсивности ФЛ ионов Yb^{3+} к интенсивности дефектной полосы (696 нм) от длины волны возбуждения (непрерывный лазер) для нанокompозита ZOYb0.5.

чию дефектных уровней посредством диполь-дипольного механизма Ферстера передает энергию на ионы Er^{3+} и на ионы Yb^{3+} , причем последний процесс происходит как с потерей энергии, так и по механизму “разрезания кванта”. Ионы РЗЭ могут также обмениваться энергией между собой

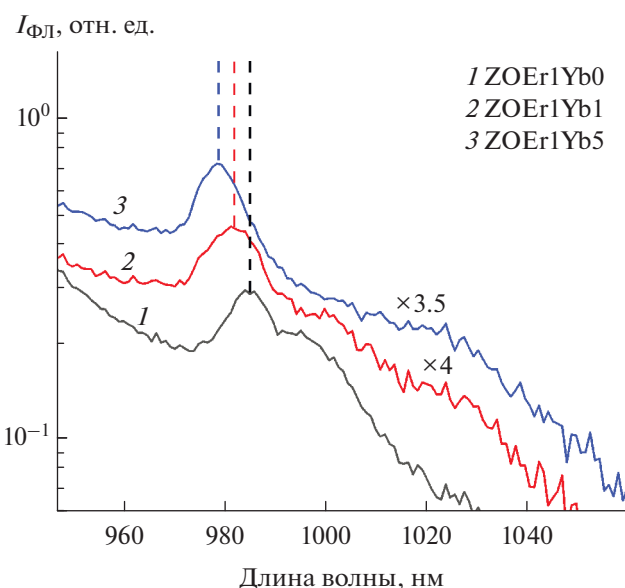


Рис. 7. Спектры ФЛ нанокompозитов ZOErl с различным содержанием Yb (длина волны возбуждающего света 405 нм).

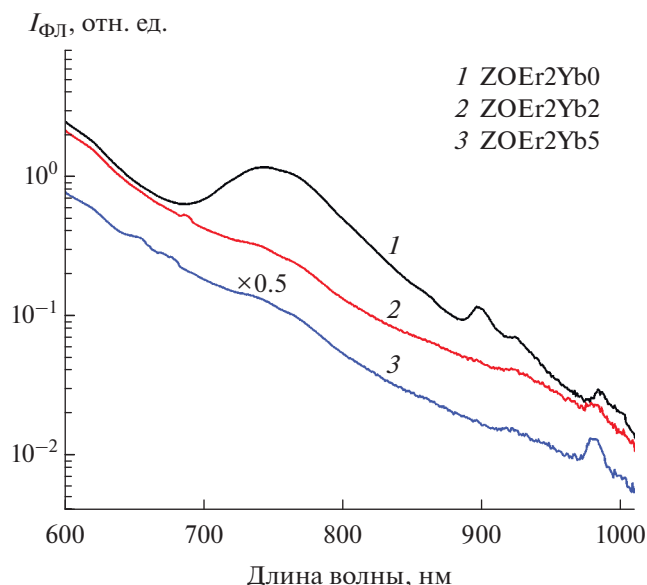


Рис. 8. Спектры ФЛ нанокomпозитов ZOE_r2 с различным содержанием Yb (длина волны возбуждающего света 405 нм).

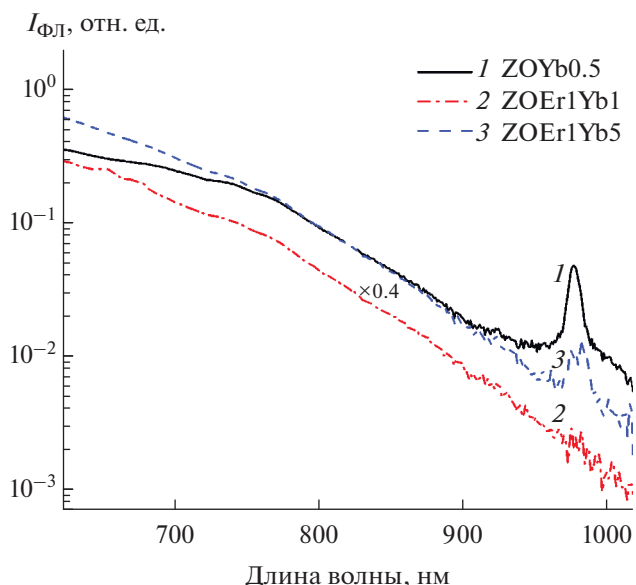


Рис. 9. Спектры ФЛ нанокomпозитов на основе ZnO с различным содержанием Er и Yb (длина волны возбуждающего света 465 нм).

по механизму Ферстера за счет близких по энергии переходов с длинами волн около 980 нм (переходы в ионах Er³⁺: ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴F_{7/2} → ⁴I_{11/2} и переход в ионах Yb³⁺: ⁴F_{5/2} → ⁴F_{7/2}). Передача энергии с ионов Er³⁺ затруднена вследствие, во-первых, того, что энергия между уровнями ионов Er³⁺ немного меньше, чем у Yb³⁺, а во-вторых, наличия в Er³⁺ более низколежащих уровней, на которые релаксирует электрон (⁴I_{13/2} и др.). При некоторых длинах волн и некоторых соотношениях концентраций РЗЭ наблюдается ап-конверсионный перенос энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ с последующими релаксацией электронов по уровням и излучением, в частности в диапазоне 640–690 нм. В целом взаимодействие между ка-

тионами РЗЭ слабое и в основном идет конкуренция процессов возбуждения ионов РЗЭ от матрицы ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структурные свойства и ФЛ наночастиц ZnO с осажденными на них наночастицами оксидов эрбия и иттербия. Наиболее эффективная ФЛ ионов Yb³⁺ на длине волны около 980 нм наблюдалась в нанокристаллах ZnO, декорированных нанокристаллами Yb₂O₃, при энергии возбуждающих квантов, близкой к удвоенной энергии возбуждения ионов Yb³⁺. Это указывает на передачу энергии от фотовозбужденных нанокристаллов ZnO одновременно двум ионам Yb³⁺.

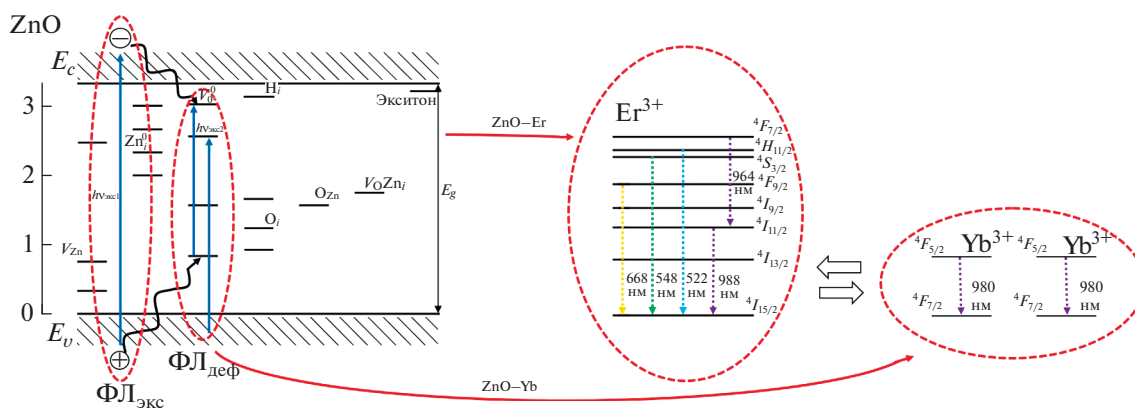


Рис. 10. Схема возбуждения и ФЛ в нанокomпозитах ZO/(Er,Yb)₂O₃.

Добавление Er приводит к уменьшению интенсивности ФЛ ионов Yb³⁺ и появлению линий свечения ионов Er³⁺.

Полученные результаты представляют интерес для понимания процессов передачи энергии от полупроводниковой матрицы к ионам РЗЭ, а также для создания светоизлучающих источников в широком спектральном диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа была поддержана грантом президента РФ для ведущих научных школ (№ 2726.2020.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193–1215.
2. Chen D., Wang Y., Hong M. Lanthanide Nanomaterials with Photon Management Characteristics for Photovoltaic Application // Nano Energy. 2012. V. 1. № 1. P. 73–90.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.004>
3. Du Y.P., Zhang Y.W., Sun L.D., Yan C.H. Efficient Energy Transfer in Monodisperse Eu-Doped ZnO Nanocrystals Synthesized from Metal Acetylacetonates in High-Boiling Solvents // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 32. P. 12234–12241.
<https://doi.org/10.1021/jp802958x>
4. Bang J., Yang H., Holloway P.H. Enhanced Luminescence of SiO₂:Eu³⁺ by Energy Transfer from ZnO Nanoparticles // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 8. P. 084709.
<https://doi.org/10.1063/1.2007647>
5. Kumar E.S., Singh S., Rao M.S.R. Zinc Oxide: The Versatile Material with an Assortment of Physical Properties // Springer Ser. Mater. Sci. 2014. V. 180. P. 1–38.
https://doi.org/10.1007/978-81-322-1160-0_1
6. Карипидис Т.К., Чукичев М.В., Мальцев В.В., Волкова Е.А., Леонюк Н.И. Влияние отжига на катодолюминесценцию синтетических монокристаллов цинкита // Неорган. материалы. 2009. Т. 46. № 1. С. 46–49.
<https://doi.org/10.1134/S0020168509010075>
7. Balestrieri M., Ferblantier G., Colis S., Schmerber G., Ulhaq-Bouillet C., Muller D., Slaoui A., Dinia A. Structural and Optical Properties of Yb-Doped ZnO Films Deposited by Magnetron Reactive Sputtering for Photon Conversion // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2013. V. 117. P. 363–371.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.06.032>
8. Shalygina O.A., Nazarov I.V., Baranov A.V., Timoshenko V.Yu. Structure and Photoluminescence Properties of Zinc Oxide/ Ytterbium Oxide Nanocomposites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 81. № 2. P. 333–337.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4258-y>
9. Shestakov M.V., Baranov A.N., Tikhomirov V.K., Zubavichus Ya.V., Kuznetsov A.S., Veligzhanin A.A., Kharin A. Yu., Rösslhuber R., Timoshenko V.Yu., Moshchalkov V.V. Energy-Transfer Luminescence of a Zinc Oxide/Ytterbium Oxide Nanocomposite // RSC Adv. 2012. V. 2. № 23. P. 8783–8788.
<https://doi.org/10.1039/C2RA20755A>
10. Dexter D.L. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity // Phys. Rev. 1957. V. 108. № 3. P. 630–633.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.630>
11. Shestakov M.V., Tikhomirov V.K., Kirilenko D.A., Kuznetsov A.S., Chibotaru L.F., Baranov A.N., Tende-
loo G., Moshchalkov V.V. Quantum Cutting in Li (770 nm) and Yb (1000 nm) Co-Dopant Emission Bands by Energy Transfer from the ZnO Nano-Crystalline Host // Opt. Express. 2011. V. 19. № 17. P. 15955–15964.
<https://doi.org/10.1364/OE.19.015955>
12. Kolesov R., Xia K., Reuter R., Stöhr R., Zappe A., Meijer J., Hemmer P.R., Wrachtrup J. Optical Detection of a Single Rare-Earth Ion in a Crystal // Nat. Commun. 2012. V. 3. № 1. P. 1029.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2034>
13. Gamelin D.R., Gudel H.U. Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems // Bern. Top. Curr. Chem. 2001. V. 214. P. 1–56.
https://doi.org/10.1007/3-540-44474-2_1
14. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
<https://doi.org/10.1021/cr020357g>
15. Sokolov S.A., Rösslhuber R., Zhigunov D.M., Latukhina N.V., Timoshenko V.Yu. Photoluminescence of Rare Earth Ions (Er³⁺, Yb³⁺) in a Porous Silicon Matrix // Thin Solid Films. 2014. V. 562. P. 462–466.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.084>
16. Huang X., Han S., Huang W., Liu X. Enhancing Solar Cell Efficiency: the Search for Luminescent Materials as Spectral Converters // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 1. P. 173–201.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35288E>
17. He S., Xia H., Zhang J., Zhu Y., Chen B. Highly Efficient Up-Conversion Luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Na₅Lu₉F₃₂ Single Crystals by Vertical Bridgman Method // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 8751.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09222-0>
18. Волкова Е.А., Ксенофонтов Д.А., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Кабалов Ю.К., Барило С.Н., Бычков Г.Л., Толстик Н.А., Кулешов Н.В. Жидкофазная эпитаксия монокристаллических слоев YAl₃(BO₃)₄, соактивированных Er и Yb, – основы планарных волноводов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1079–1082.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X11090120>

УДК 546.776':657.3:544.623:548.73

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НЕОДИМА НА ВИСМУТ В МОЛИБДАТЕ $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

© 2021 г. К. А. Чебышев¹, *, Л. В. Пасечник¹, Н. И. Селикова¹, Т. С. Бережная¹,
А. А. Заболотный¹, А. В. Игнатов¹

¹Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 83001 Украина

*e-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 06.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Методом рентгенофазового анализа изучено изоморфное замещение неодима на висмут в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Кристаллическая структура однофазного твердого раствора состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ исследована методом Ритвельда. Изучена проводимость модифицированного молибдата в температурном диапазоне 300–700°C.

Ключевые слова: молибдат неодима, структура флюорита, рентгенофазовый анализ, твердые растворы, пределы замещения, уточнение структуры

DOI: 10.31857/S0002337X21120034

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой флюорита находят широкое применение в науке и технике как разнообразные функциональные материалы. В последнее время значительный интерес вызывают флюоритоподобные молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. В зависимости от природы РЗЭ эти соединения проявляют ионопроводящие, каталитические, люминесцентные свойства [1–3].

В работе [4] впервые описан молибдат валового состава $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_8\text{O}_{47}$, полученный в окислительных условиях, который входит в область гомогенности соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ [5]. Показано, что это соединение кристаллизуется в структуре типа флюорита, определены области его существования. Позже молибдаты РЗЭ состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ от лантана до тербия получены в вакууме из оксидов Ln_2O_3 , MoO_3 и металлического молибдена [6].

Пространственная группа и координаты атомов для молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ определены в работе [7]. Это соединение кристаллизуется в кубической структуре, производной от флюорита, с удвоенным параметром ячейки ($a = 2a_f$). Ионы молибдена расположены упорядоченно по катионным позициям структуры флюорита. Большой заряд и малый размер ионов молибдена приводят к смещению ионов кислорода из позиций анионов идеального флюорита и образованию тетраэдров MoO_4 . Катионы РЗЭ занимают две позиции с искаженным кубическим кислородным окру-

жением. Позже строение молибдата неодима подтверждено методами рентгеноструктурного анализа на монокристаллах и дифракции нейтронов [8–10].

В работе [11] впервые изучены электрофизические свойства молибдатов лантана, празеодима, неодима, самария и гадолиния $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в восстановительных и окислительных условиях. Установлено, что в восстановительных условиях данные соединения обладают высокой смешанной электронно-ионной проводимостью. При окислении электронная составляющая уменьшается и проводимость становится чисто ионной. Наибольшей проводимостью обладает молибдат лантана, который неустойчив в окислительных условиях. Только молибдаты неодима и празеодима, которые также можно получить на воздухе, стабильны при окислении.

Изоморфное замещение неодима на лантан и празеодим в молибдате $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, полученном в окислительных условиях, приводит к росту проводимости с увеличением содержания модифицирующего элемента в системе [12]. Вероятно, улучшение проводимости обусловлено увеличением межзельного пространства и, соответственно, подвижности ионов кислорода. Увеличение проводимости в середине области существования твердых растворов на основе молибдата неодима при изовалентном замещении РЗЭ наблюдали в $\text{PbLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [13]. В то же время, замещение неодима ионами кальция по

схеме $\text{Nd}^{3+} + 1/2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 1/2 \text{V}_\text{O}$ в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ негативным образом сказывается на величине проводимости твердых растворов, что связано с уменьшением количества ионов кислорода в структуре [14].

Исходя из этого модифицирование флюорито-подобных соединений крупными трехзарядными катионами предположительно будет позитивным образом сказываться на их электропроводности. Так, например, введение небольших количеств висмута в молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ приводит к существенному увеличению проводимости [15]. Поэтому модифицирование висмутом молибдата $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ представляет интерес с точки зрения улучшения проводящих свойств. Кроме того, ион Bi^{3+} , в отличие от ионов лантаноидов, обладает парой $6s^2$ -электронов, которая может оказывать существенное влияние на изоморфное замещение и свойства твердых растворов.

Целью данной работы является изучение изоморфного замещения неодима на висмут в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Nd}_{5-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) синтезировали твердофазным методом из смесей оксидов Nd_2O_3 (“НдО-2”), Bi_2O_3 (“х. ч.”) и MoO_3 , полученного разложением парамолибдата аммония квалификации “х. ч.” при 500°C в течение 5 ч. Перед взвешиванием оксид неодима прокаливали в течение 1 ч при 1000°C , а оксиды молибдена и висмута — при 500°C в течение 4 ч. Шихту гомогенизировали с добавлением этилового спирта в агатовой ступке в течение 30 мин и прокаливали на воздухе при 500°C (для связывания MoO_3 и предотвращения его возгонки), 800 и 1000°C в течение 10 и 20 ч соответственно с промежуточной гомогенизацией. Прохождение реакции контролировали методом рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Для уточнения структуры методом Ритвельда использован массив данных, полученный съемкой по точкам с шагом $0.05^\circ 2\theta$ и экспозицией 3 с в диапазоне углов $2\theta 10^\circ - 140^\circ$. Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR [16, 17]. Параметры элементарных ячеек рассчитывали полнопрофильным анализом дифрактограмм методом Ле Бейла в программе FULLPROF.2k. В качестве исходной модели для уточнения использовали данные кристаллической структуры молибдата неодима состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [6].

Керамику для изучения электропроводности получали из порошков, прокаленных при 800°C . Таблетки диаметром 8 мм прессовали с добавлением 5%-ного раствора поливинилового спирта. Заготовки высушивали при $75-120^\circ\text{C}$ и для удаления спирта прокаливали 1 ч при температуре 300°C и 3 ч при 500°C , затем спекали при 1050°C в течение 20 ч. Относительная плотность керамики составляла около 93%. На поверхность керамических таблеток наносили электроды путем вжигания серебряносодержащей пасты при 850°C . Электрическую проводимость определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 на частоте 1 кГц в диапазоне температур $300-700^\circ\text{C}$ с шагом 10°C при скорости нагревания $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Из полученных зависимостей рассчитывали энергию активации для прямолинейных участков.

Микрозондовый элементный анализ проводили методом растровой электронной микроскопии на рентгеновском микроскопе JSM-6490LV с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 по 18 фрагментам поверхности скола керамического образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа показано, что введение висмута в молибдат неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ приводит к образованию твердых растворов в области $x < 0.1$ (рис. 1). При $x = 0.1$ на дифрактограммах появляются рефлексы фазы Nd_2MoO_6 (пр. гр. $I4_1/acd$). Увеличение содержания висмута до $x = 0.15$ приводит к появлению рефлексов фазы $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (пр. гр. $I4_1/a$). Отсутствие индивидуальных фаз молибдатов висмута и смещение рефлексов, относящихся к молибдатам Nd_2MoO_6 и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, свидетельствует об изоморфном замещении неодима висмутом в этих структурах.

Параметры элементарных ячеек молибдатов неодима представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что повышение содержания висмута приводит к увеличению параметра a фазы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, параметра c фазы Nd_2MoO_6 и параметров a и c фазы $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, что обусловлено замещением неодима висмутом во всех образующихся структурах.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии приведены в табл. 2. Видно, что в условиях синтеза не происходит существенной возгонки компонентов твердых растворов и состав соответствует заданному.

По данным рентгеновской дифракции для состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ проведено уточнение структуры методом Ритвельда. Расчетная и экспериментальная дифрактограммы, а также их разность и положения рефлексов приведены на рис. 2.

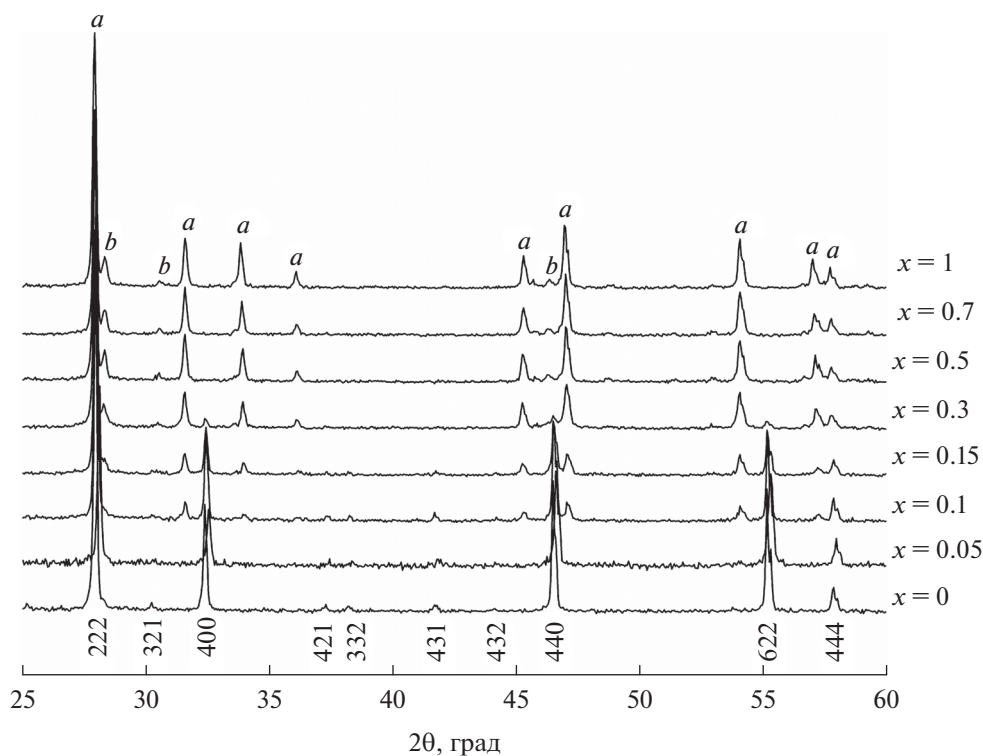


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Nd}_{5-x}\text{VixMo}_3\text{O}_{16+\delta}$; индексы hkl относятся к $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, a – Nd_2MoO_6 , b – $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Кристаллическая структура молибдата неоди-ма $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ является искаженной структурой флюорита с пр. гр. $R\bar{3}m$. Атомы молибдена, обладая значительно меньшим размером и большим зарядом, чем атом неоди-ма, образуют тетра-

эдры MoO_4 . Кислородная подрешетка искажает-ся, что ведет к деформированию кубического окружения атомов неоди-ма. Атомы молибдена в структуре упорядочены и занимают позицию $12d$ с координатами $(0, 0.75, 0.25)$. Атомы неоди-ма

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек фаз в образцах $\text{Nd}_{5-x}\text{VixMo}_3\text{O}_{16+\delta}$

| x | a , Å | a , Å | c , Å | a , Å | c , Å |
|------|--|---------------------------|-----------|-------------------------------|-------------|
| | $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ | Nd_2MoO_6 | | $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ | |
| 0 | 11.03916(16) | | | | |
| 0.05 | 11.04157(2) | | | | |
| 0.1 | 11.0374(8) | — | — | | |
| 0.15 | 11.0360(7) | 5.6534(5) | 31.630(4) | — | — |
| 0.3 | 11.0325(12) | 5.6592(3) | 31.645(4) | 5.2972(5) | 11.7076(11) |
| 0.5 | | 5.6594(5) | 31.675(4) | 5.2993(6) | 11.7085(15) |
| 0.7 | | 5.6602(5) | 31.711(4) | 5.3034(6) | 11.7117(15) |
| 1 | | 5.6597(5) | 31.755(4) | 5.3119(5) | 11.7117(14) |

Таблица 2. Элементный состав образца $\text{Nd}_{4.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

| Элемент | Vi | Mo | O | Nd |
|---------------------------|-----|------|------|------|
| $C_{\text{эксп}}$, ат. % | 0.3 | 12.9 | 67.0 | 19.8 |
| $C_{\text{теор}}$, ат. % | 0.2 | 12.2 | 67.3 | 20.2 |

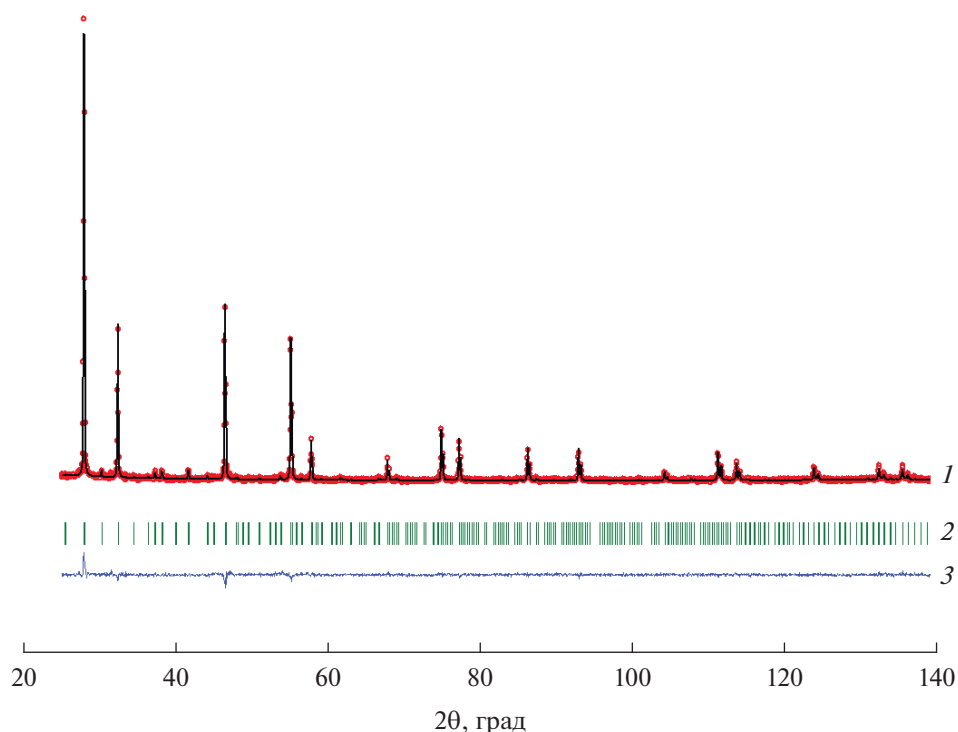


Рис. 2. Уточнение структуры методом Ритвельда: 1 – экспериментальная дифрактограмма (точки), расчетная дифрактограмма (линия); 2 – положения рефлексов; 3 – разность между экспериментальной и расчетной дифрактограммами.

размещаются в двух положениях: Nd1 – 12e (x , 0.25, 0.25), Nd2 – 8c (0, 0, 0), атомы кислорода: O1 – 48i (x , y , z), O2 – 16f (x , x , x). Уточненные координаты атомов образца $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ приведены в табл. 3. Факторы достоверности составляют: R_p – 8.07, R_{wp} – 10.5, R_{exp} – 9.37, R_B – 7.52, R_f – 16.0, χ^2 – 1.26.

Расчитанные по уточненным координатам атомов межатомные расстояния приведены в табл. 4. Введение висмута увеличивает межатомные расстояния катион–кислород в положении Nd2, что может свидетельствовать о размещении атомов висмута в соответствующих позициях.

Проводимость молибдатов измерена в диапазоне 300–700°C. На рис. 3 приведена температурная зависимость удельной проводимости однофазного твердого раствора состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в сравнении с проводимостью молибдата неодиима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. На зависимости для молибдата неодиима, модифицированного висмутом, наблюдаются два прямолинейных участка с перегибом при 420°C. Введение висмута приводит к значительному увеличению проводимости на низкотемпературном участке. В интервале температур от 420 до 700°C наблюдается некоторое уменьшение проводимости по сравнению с немодифицированным молибдатом неодиима. Энергия активации проводимости твердого раствора меньше по сравнению с энергией активации $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

(1.1 эВ) и составляет для низкотемпературного участка 0.30 эВ, для высокотемпературного – 1.08 эВ. Низкотемпературный участок можно отнести к области примесной проводимости, а высокотемпературный – к собственной.

Особенностью твердых растворов $\text{Nd}_{5-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ является низкий предел замещения неодиима на висмут ($x \approx 0.05$). Это нельзя объяснить только различием в ионных радиусах неодиима и висмута ($r_i(\text{Nd}^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$, $r_i(\text{Bi}^{3+}) = 1.17 \text{ \AA}$ для к. ч. 8 [18]), поскольку лантан, имеющий близкий к висмуту ионный радиус ($r_i(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$), замещает неодиим в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в значительно большем диапазоне (до $x = 0.61$) [12]. Для сравнения в табл. 5 приведены ионные радиусы атомов (r_i) и пределы замещения (x) неодиима висмутом (данная работа), а также лантаном [12], свинцом [19] и стронцием [20].

Таблица 3. Координаты атомов для образца $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

| Позиция атома | Координаты | Значение |
|---------------|------------|-----------|
| Nd1 (12e) | x | 0.0081(8) |
| O1 (48i) | x | 0.589(4) |
| | y | 0.361(2) |
| O2 (16f) | x | 0.127(4) |

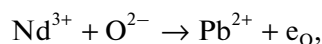
Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния (Å) для молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и твердого раствора $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

| Состав | $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ | $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ |
|------------|--|---|
| Nd(Bi)1–O1 | 2.567(3) | 2.54(3) |
| Nd(Bi)1–O2 | 2.377(3) | 2.33(4) |
| Nd(Bi)2–O1 | 2.615(2) | 2.66(3) |
| Nd(Bi)2–O2 | 2.283(2) | 2.43(4) |
| Mo–O1 | 1.768(2) | 1.77(3) |

Таблица 5. Пределы замещения в образцах $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (R = Bi, La, Pb, Sr)

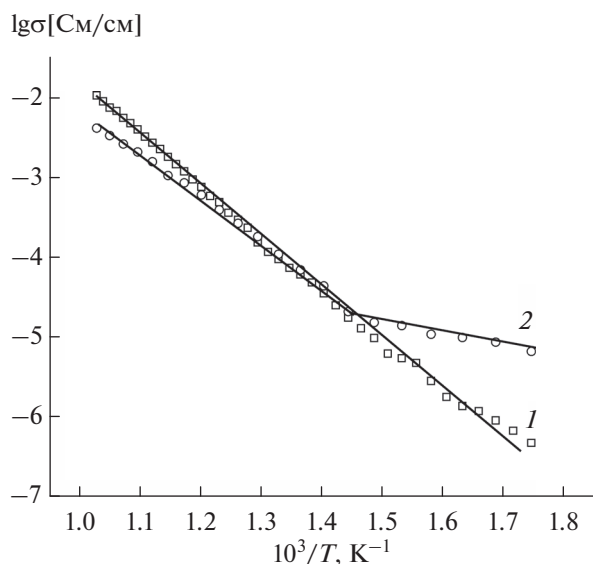
| R | Bi | La [11] | Pb [16] | Sr [17] |
|-----------------|------|---------|---------|---------|
| $r_i, \text{Å}$ | 1.17 | 1.16 | 1.29 | 1.26 |
| x | 0.05 | 0.61 | 0.82 | 0.7 |

При замещении неодима на двухзарядный катион наличие неподеленной электронной пары не является препятствием для образования широкой области твердых растворов. Как видно из представленных данных, предел замещения неодима на стронций, не имеющий неподеленной электронной пары, близок по значению к пределу замещения в твердых растворах $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. При замещении неодима свинцом неподеленная электронная пара может занимать вакансии на месте кислорода по схеме



где e_{O} – неподеленная электронная пара свинца, локализованная в вакансии в позиции кислорода.

Несмотря на близкие значения ионных радиусов лантана и висмута, ширина области гомогенности образующихся твердых растворов на основе молибдата неодима существенно различается. При этом неподеленная электронная пара катионов, входящих в данный тип структуры, является стереохимически активной благодаря несимметричному кислородному окружению. Отсутствие места локализации неподеленной пары электронов в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в случае изовалентного замещения неодима висмутом является лимитирующим фактором изоморфного замещения.

**Рис. 3.** Зависимости логарифма удельной электропроводности от температуры: 1 – $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 2 – $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным синтезом получены образцы $\text{Nd}_{5-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) при 1050°C . Методом рентгенофазового анализа показано, что предел замещения неодима на висмут составляет $x \approx 0.05$. Увеличение содержания висмута приводит к образованию молибдатов Nd_2MoO_6 и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

С введением висмута увеличиваются параметры элементарной ячейки как флюоритоподобного молибдата со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, так и фаз Nd_2MoO_6 и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, что свидетельствует о замещении неодима висмутом в этих фазах.

Уточнением кристаллической структуры установлено увеличение межатомных расстояний металл–кислород в положении $8c$ для твердого раствора $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Измерена электропроводность однофазного твердого раствора состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в диапазоне температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$.

Узкая область образования твердых растворов связана с наличием неподеленной пары электронов $6s^2$ висмута, активной в данной структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smet F., Ruiz P., Delmon B., Devillers M.* Evaluation of the Role Played by Praseodymium Molybdates in Pr_6O_{11} – MoO_3 Catalysts for the Selective Oxidation of Isobutene to Methacrolein // *Appl. Catal., A: General*. 1998. V. 172. P. 333–349. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00130-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00130-6)
2. *Li J., Chen L., Zhang J., Hao Z., Luo Y., Zhang L.* Photoluminescence Properties of a Novel Red-Emitting Phosphor Eu^{3+} Activated Scandium Molybdate for White Light Emitting Diodes // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 83. P. 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.004>
3. *Истомин С.Я., Котова А.И., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антупов Е.В.* $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 10. С. 1274–1279. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18100082>
4. *Мохосоев М., Гетьман Е.* Молибдаты неодима // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1969. Т. 5. С. 908–913.
5. *Voronkova V., Leonidov I., Kharitonova E., Belov D., Patrakeev M., Leonidova O., Kozhevnikov V.* Oxygen Ion and Electron Conductivity in Fluorite-Like Molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 615. P. 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.019>
6. *Hubert P.-H.* Sur l'Existence d'Une Nouvelle Phase Cubique à Faces centrées des Molybdites IV de Lanthanides Lourds à Haute Température // *C. R. Acad. Sci. Paris*. 1970. V. 271. P. 1179–1181.
7. *Hubert P.-H., Michel P., Thozet A.* Structure du Molybdate de Neodyme $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *C. R. Acad. Sci. Paris*. 1973. V. 276. P. 1779–1781.
8. *Alekseeva O.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Sorokina N.I., Bolotina N.B., Artemov V.V., Kharitonova E.P., Voronkova V.I.* Crystal Structure of the Oxygen Conducting Compound $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *Z. Kristallogr.* 2012. V. 227. P. 869–875. <https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1563>
9. *Yoshihisa I., Danilkin S.A., Avdeev M., Voronkova V.I., Takashi S.* Crystal structure of $\text{R}_{10}\text{Mo}_6\text{O}_{33}$ (R = Nd, Pr) from 3 K to 973 K by Neutron Powder Diffraction // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 303–306. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.005>
10. *Biendicho J.J., Playford H.Y., Rahman Seikh M.H., Norberg S.T., Eriksson S.G., Hull S.* The Fluorite-Like Phase $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ in the MoO_3 – Nd_2O_3 System: Synthesis, Crystal Structure, and Conducting Properties // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 12. P. 7025–7035. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>
11. *Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.* Oxide Ion Conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; $x \sim 0.5$) with a Fluorite-Related Structure // *Chem. Mater.* 1989. V. 1. № 2. P. 253–259.
12. *Get'man E.I., Chebyshev K.A., Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Selikova N.I., Radio S.V.* Isomorphous Substitutions and Conductivity in Molybdates $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ ($y \sim 0.5$), where Ln = La, Ce, Pr // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 686. P. 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.005>
13. *Орлова Е.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И.* Синтез и электрофизические свойства некоторых редкоземельных молибдатов с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 3. С. 475–479. <https://doi.org/10.7868/S0023476117030171>
14. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Levchenko A.V., Antipin A.M., Sorokina N.I., Belov D.A.* Ca-Doped Fluorite-Like Compounds Based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 673. P. 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.013>
15. *Voronkova V., Kharitonova E., Krasilnikova A.* Phase Transitions and Electrical Conductivity of Bi-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Oxide Ion Conductors // *Phys. Stat. Solidi A*. 2009. V. 206. P. 2564–2568. <https://doi.org/10.1002/pssa.200925184>
16. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis // *Mater. Sci. Forum*. 2001. P. 118–123.
17. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // *Newsletter*. 2001. V. 26. P. 12–19. <http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters>
18. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 751–767.
19. *Ardanova L., Chebyshev K., Ignatov A., Pasechnik L., Selikova N., Get'man E.I., Radio S.* Fluorite-Like Neodymium Molybdates Doped with Lead // *KEM*. 2020. V. 865. P. 49–53. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.865.49>
20. *Верескун А.Д., Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И.* Изоморфное замещение неодима стронцием во флюоритоподобном соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ // *Республ. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых “Химические проблемы Донбасса” (21–23 мая 2019 г.)*. Донецк: ДонГУ, 2019. С. 30.

УДК 547.1:546.287:271:666.32/.36

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИХ ОЛИГОБОРСИЛАЗАНОВ

© 2021 г. С. В. Жукова¹, *, П. А. Стороженко¹, О. Г. Рыжова¹, А. И. Драчев¹,
М. Г. Кузнецова¹, П. А. Тимофеев²

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

²АО “Композит”, Пионерская, 4, Королев, 141070 Россия

*e-mail: svetik-zh@ya.ru

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 03.09.2021 г.

Принята к публикации 05.09.2021 г.

Получены предкерамические олигосилазаны, проведено исследование их свойств до и после модификации амминбораном BH_3NH_3 . Изучено влияние температуры и продолжительности процесса модификации на формирование в олигосилазанах фрагментов Si–N–B. Установлено, что интенсивность замещения атомов водорода в амминборане зависит от температуры и протекает при 60–65°C преимущественно с замещением атомов водорода фрагмента– NH_3 , а при 70–140°C – фрагмента– BH_3 . Повышение содержания бора в олигосилазанах сопровождается увеличением молекулярной массы. Амминборан и его производные выступают в роли сшивающих агентов, что приводит в процессе пиролиза до 850°C к повышению выхода неорганического остатка олигоборсилазанов. При пиролизе до 1500°C термическая стабильность керамики состава SiBCN по сравнению с керамикой SiCN характеризуется снижением потери массы в 3.5 раза.

Ключевые слова: силазаны, олигоборсилазаны, предкерамические прекурсоры, керамика SiBCN, композиционные материалы

DOI: 10.31857/S0002337X21120150

ВВЕДЕНИЕ

Важное место среди функциональных материалов занимает керамика составов SiBN и SiBCN, которая характеризуется повышенной твердостью, устойчивостью к коррозии и термоудару, низкими значениями электропроводности и коэффициента термического расширения, а также высокой окислительной и термической стабильностью до 2000°C и выше [1], тогда как керамика типа Si_3N_4 , SiC_xN_y устойчива только до 1450°C [1, 2]. Керамика SiBN и SiBCN находят применение в качестве матриц керамоматричных композиционных материалов; жаропрочных, износостойких и коррозионностойких керамических покрытий [1–3].

При получении олигосилазанов для керамики состава SiBCN в качестве исходного сырья часто используют либо хлорсодержащие [2], либо редкие и малодоступные соединения [4] и катализаторы [5]. Методы получения прекурсоров сложные и многостадийные [4, 5]. Поэтому разработка технологии получения керамообразующих олигоборсилазанов с повышенной термоокислительной стабильностью при сокращении стадийности процесса и без использования хлорсодержащих

модификаторов представляет не только научный, но и практический интерес.

Цель данной работы – исследование возможности модификации олигосилазанов бором с концентрацией до ~3 мас. %, условий получения олигоборсилазанов заданного строения, изучение термической и термоокислительной стабильности олигосилазанов до и после модификации бором, а также керамики после пиролиза до 1500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные олигосилазаны – олигопергидросилазан (ОПГС) марки “Гидросил” и олигометилгидридсилазан (ОМГС) марки ПС-11 – получали аммонолизом дихлорсилаана и метилдихлорсилаана соответственно. Бормодифицированные олигосилазаны В-ОПГС и В-ОМГС получали взаимодействием ОПГС и ОМГС с амминбораном (АБ) по методике [6].

ЯМР-спектры на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{29}Si регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker AM-360 с рабочей частотой на протонах 360.13 МГц в дейтеробензоле при комнатной температуре. ИК-спек-

Таблица 1. Элементный состав образцов ОМГС и В-ОМГС

| Образец | C*, мас. % | | | | | Соотношение элементов** |
|----------|------------|------|-------|-------|------|---|
| | C | H | N | Si | B | |
| ОМГС | 25.40 | 6.53 | 20.64 | 47.43 | — | SiC _{0.54} N _{0.44} H _{0.14} |
| В-ОМГС-1 | 22.52 | 8.92 | 15.23 | 51.64 | 1.69 | SiB _{0.03} C _{0.44} N _{0.29} H _{0.17} |
| В-ОМГС-2 | 23.60 | 9.00 | 18.00 | 46.09 | 3.31 | SiB _{0.07} C _{0.51} N _{0.39} H _{0.20} |
| В-ОМГС-3 | 23.03 | 8.72 | 13.50 | 52.31 | 2.44 | SiB _{0.05} C _{0.44} N _{0.26} H _{0.17} |
| В-ОМГС-4 | 28.97 | 9.38 | 13.10 | 46.28 | 2.27 | SiB _{0.05} C _{0.63} N _{0.28} H _{0.20} |
| В-ОМГС-5 | 29.35 | 9.63 | 8.81 | 49.76 | 2.45 | SiB _{0.05} C _{0.59} N _{0.18} H _{0.19} |
| В-ОМГС-6 | 29.08 | 9.65 | 9.08 | 49.72 | 2.47 | SiB _{0.05} C _{0.59} N _{0.19} H _{0.19} |

* Массовая доля элементов пересчитана на 100%, доля кислорода не превышает 2 мас. %.

** Массовые соотношения рассчитаны относительно атома Si.

тры регистрировали методом ИК-Фурье-спектроскопии на ИК-спектрометре Specord M-80.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (колонка PlmixC, температура 25°C, элюент — тетрагидрофуран (ТГФ), скорость 1 мл/мин, объем пробы 50 мкл, калибровка по полистирольным стандартам фирмы Waters).

Термическую и термоокислительную стабильность олигосилазанов и олигоборсилазанов при пиролизе до 850°C исследовали методами ТГА и ДТА на воздухе и в аргоне на приборе Derivatograph-C (нагрев 5°C/мин).

Высокотемпературная обработка керамики после предварительного пиролиза до 850°C в аргоне включала ступенчатый пиролиз в аргоне при 1350, 1500, 1600°C с выдержкой 1 ч при каждой температуре. Термическую стабильность оценивали по потере массы.

Для удаления растворителей перед пиролизом до 850°C образцы, кроме В-ОМГС-5 и В-ОМГС-6 (табл. 1), предварительно вакуумировали при температурах 60–70°C. Образцы В-ОМГС-5 и В-ОМГС-6 для удаления растворителей предварительно выдерживали при 140°C в течение 1 ч: В-ОМГС-5 в вакууме, В-ОМГС-6 на воздухе.

Исследования методами СЭМ и рентгеновского элементного микроанализа (РЭМА) кера-

мики, полученной при 1350–1800°C, проводили на приборе SEM 505 фирмы Philips, оснащенной системой захвата изображения MicroCapture SEM3.0M и системой элементного микроанализа EDAX, с энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si (Li), тип SEM10. Разрешение микроскопа 30 Å.

Измерения кинематической вязкости 35-, 45-, 55%-ных растворов проводили при 20°C на вискозиметрах ВПЖ-2 с диаметрами капилляров 1.31 и 1.77 мм.

Содержание углерода, водорода, азота и золы (мас. %) определяли методом экспресс-гравиметрии по Прэглию–Коршун на автоматическом CHNS-анализаторе VarioMicrocube Elementar. Бор определяли сплавлением навески со щелочью в бомбе и разложением кислотой в сочетании со спектрометрическим определением в виде его комплекса с азометином. Содержание кремния определяли спектрофотометрическим методом, предварительно сплавления навеску с КОН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация олигосилазанов АБ происходит при взаимодействии связей N–H и Si–H олигосилазанов со связями B–H и N–H АБ с образованием фрагментов Si–N–B (рис. 1).

В ходе исследований установлено, что степень замещения атома водорода в АБ зависит от температуры, продолжительности процесса модификации, природы олигосилазана. Процесс модификации ОПГС начинается при 40°C, а ОМГС при 70°C и протекает с участием атомов водорода реакционных групп NH, NH₂ и SiH, SiH₂, а также фрагментов –BH₃, –NH₃ АБ.

Синтезированные олигоборсилазаны В-ОПГС и В-ОМГС были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ²⁹Si, ¹¹B и ИК-спектроскопии, позволяющими контролировать последовательность замещения атомов во-

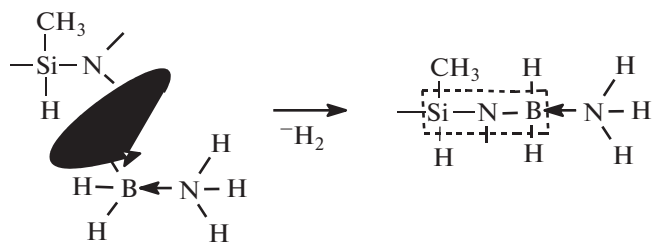


Рис. 1. Схема модификации олигосилазанов.

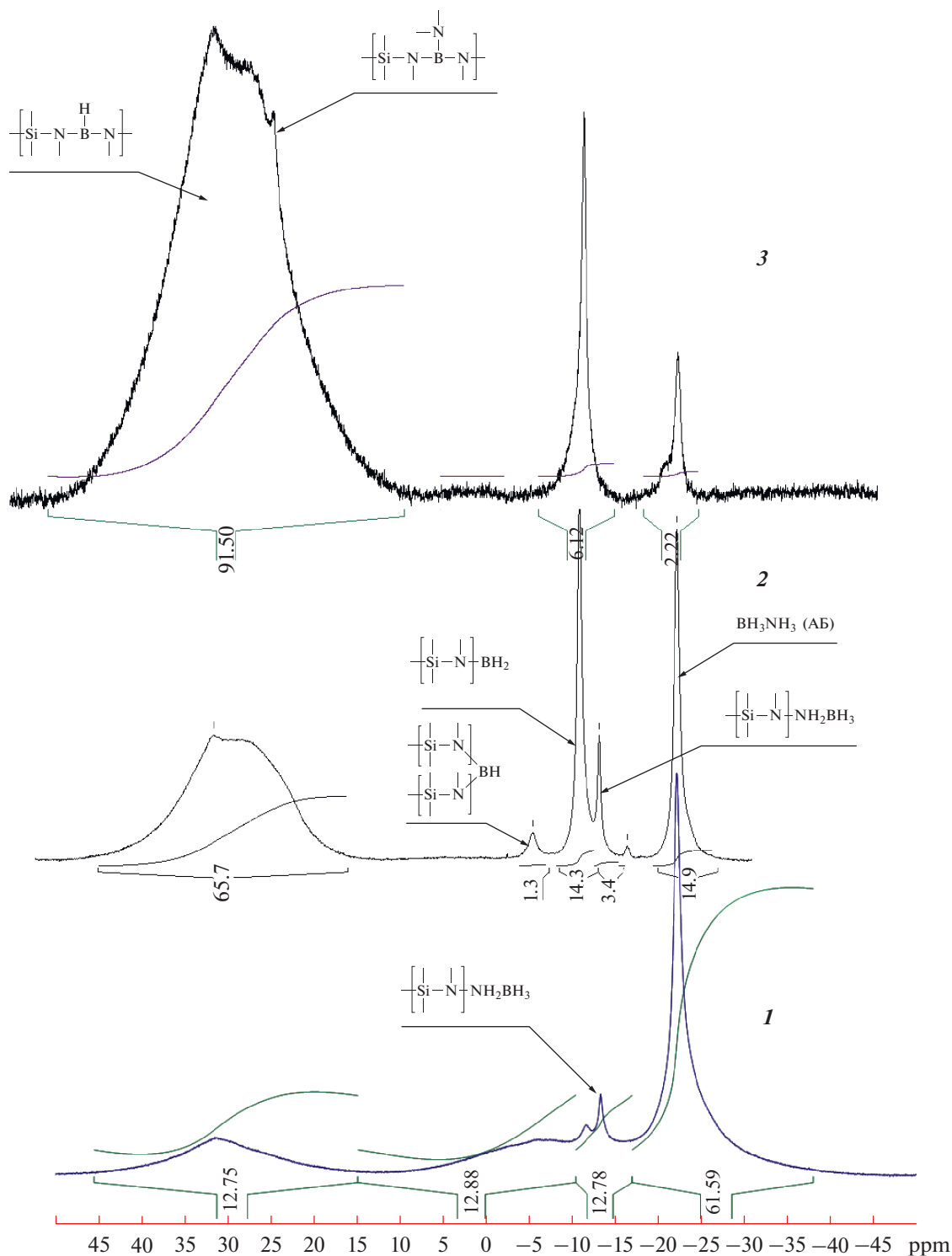


Рис. 2. Спектры ЯМР на ядрах ¹¹В олигоборсилазана, полученного при температурах: 65°C (18 ч) (1), 110°C (5 ч) (2), 140°C (3.5 ч) (3).

дорода в АБ. Ступенчатое повышение температуры (70, 90, 110 и 140°C) с выдержкой от 2 до 5 ч при каждой температуре способствует увеличению степени превращения исходного АБ, что подтверждается методом ЯМР на ядрах ¹¹В (рис. 2).

Процесс модификации ОМГС АБ при температурах 60–65°C с выдержкой до 18 ч происходит преимущественно с участием водорода фрагмента-NH₃ (рис. 2, спектр 1). Однако степень замещения водорода в исходном АБ при этом не превы-

Таблица 2. Характеристики молекулярно-массового распределения образцов ОМГС и В-ОМГС

| Образец | M_n | M_w | D |
|----------|-------|-------|------|
| ОМГС | 829 | 1714 | 2.10 |
| В-ОМГС-1 | 1089 | 2343 | 2.15 |
| В-ОМГС-3 | 918 | 2048 | 2.23 |
| В-ОМГС-4 | 1321 | 9482 | 7.18 |

Примечание. D – полидисперсность.

шает 38 мол. %. При $t \geq 70^\circ\text{C}$ активизируется замещение атомов водорода группы $-\text{BH}_3$ с увеличением степени превращения исходного АБ до 98 мол. % (рис. 2, спектр 3). Выход олигосилазановых боразинпроизводных составляет 91 мол. %, а продуктов частичного термоллиза $(\text{BH}_2-\text{NH}_2)_n$ [7] – около 7 мол. %. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{11}B сделано на основании данных [8].

При $t \geq 110^\circ\text{C}$ активизируется процесс дегидрирования АБ [7]. По-видимому, образовавшийся продукт $(\text{BH}_2-\text{NH}_2)_n$ содержит более реакционно-способные атомы водорода, которые обеспечивают высокую степень превращения исходного АБ (рис. 2, спектры 2, 3). При этом в ИК-спектрах олигоборсилазанов появление новых уширенных полос поглощения с частотами 1333, 1387, 1446 cm^{-1} , характерными для связей $\text{B}-\text{N}$, $\text{B}=\text{N}$ [3], сопровождается снижением интенсивности полос поглощения связей $\text{Si}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}_2$ олигосилазанов.

Концентрация бора в структуре олигосилазана определяет агрегатное состояние прекурсора. Так, В-ОМГС с мольным отношением $\text{Si}/\text{B} \leq 6$ представляют собой твердые продукты, а с отношением $\text{Si}/\text{B} > 6$ – вязкие жидкости. При жидкофазной пропитке каркасов используют олигобор-

силазаны с низким содержанием бора ($\text{Si}/\text{B} > 6$), так как при высоком содержании бора ($\text{Si}/\text{B} \leq 6$) наблюдаются повышение вязкостных характеристик и снижение их пропитывающей способности. В работе использовали В-ОМГС с мольным соотношением Si/B в диапазоне 3–18. Элементный состав полученных ОМГС и В-ОМГС приведен в табл. 1.

Процесс получения олигоборсилазанов сопровождается увеличением среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярных масс, как видно из анализа характеристик молекулярно-массового распределения образцов ОМГС и В-ОМГС, приведенных в табл. 2.

Пропитывающие составы должны иметь высокую пропитывающую способность и высокий выход неорганического остатка (ВНО) после пиролиза. Оптимальная пропитывающая способность получена при использовании толуольных растворов ОМГС и В-ОМГС с кинематической вязкостью в диапазоне 7–15 сСт, которая достигается при концентрациях 65–75 и 30–35 мас. % соответственно. При исследовании зависимости вязкости В-ОМГС-3 от длительности хранения установлено, что концентрация В-ОМГС в интервале 30–35 мас. % обеспечивает стабильность вязкости в течение 3 месяцев и более, тогда как при повышении концентрации до 45–55 мас. % наблюдается снижение стабильности вязкости (рис. 3).

Термическую и термоокислительную стабильности олигосилазанов до и после модификации бором оценивали по ВНО. Проведены исследования зависимости ВНО от концентрации АБ, природы олигосилазана, режимов термообработки в процессе модификации. Условия подготовки образцов к пиролизу описаны ранее.

Термические превращения в аргоне образцов ОМГС и В-ОМГС-3,4,6 протекают в два этапа (табл. 3). Первый – низкотемпературный, в диапазоне 150–400 $^\circ\text{C}$ – обусловлен процессами отверждения с участием концевых групп и удалением низкомолекулярных продуктов реакции. Второй – высокотемпературный, в диапазоне 400–850 $^\circ\text{C}$ – обусловлен термическими перегруппировками. Из табл. 3 видно, что наибольшая потеря массы для всех образцов происходит на первом этапе.

Увеличение времени проведения процесса модификации и концентрации бора с ~1.7 до 3.3 мас. % (В-ОМГС-1 и В-ОМГС-2 соответственно) при прочих равных условиях повышает ВНО в аргоне на 28 мас. %. Повышение температуры процесса модификации и температуры на стадии предварительного удаления растворителей перед пиролизом также способствует существенному увеличению ВНО. Так, для образцов В-ОМГС-3 и В-ОМГС-5 с одинаковой концентрацией бора повышение температуры процесса модификации от 110 до 140 $^\circ\text{C}$, а также температуры на стадии предварительного удаления растворителей перед

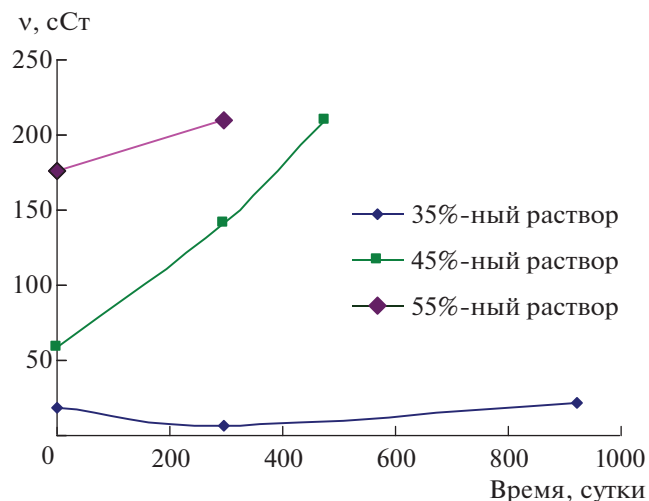


Рис. 3. Зависимости кинематической вязкости В-ОМГС-3 от длительности хранения.

Таблица 3. Выход неорганического остатка олигосилазанов после пиролиза до 850°C на воздухе и в аргоне

| Образец | C_B , мас. % | t_{max} , °C | τ , ч | t_1 , °C | M_1 , мас. % | t_2 , °C | M_2 , мас. % | t_1 , °C | M_1 , мас. % | t_2 , °C | M_2 , мас. % |
|----------|-------------------|----------------|------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|
| | | | | воздух | | | | аргон | | | |
| ОПГС | 0 | — | — | 300 | 93 | * | 93 | 400 | 60 | * | 60 |
| В-ОПГС-1 | 1.0 | 40 | 3 | н/о | н/о | н/о | н/о | 200 | 78 | * | 78 |
| В-ОПГС-2 | 3.0 | 100 | 1 | 200 | 95 | * | 95 | 180 | 86 | * | 86 |
| ОМГС | 0 | — | — | 280 | 93 | 600 | 82 | 400 | 57 | 650 | 50 |
| В-ОМГС-1 | 1.69 | 70 | 7 | 170 | 88 | 630 | 82 | 320 | 67 | 730 | 58 |
| В-ОМГС-2 | 3.31 | 70 | 14 | 180 | 91 | 700 | 92 | 300 | 87 | 750 | 80 |
| В-ОМГС-3 | 2.44 | 110 | 1.5 | 210 | 81 | 700 | 80 | 190 | 80 | 790 | 67 |
| В-ОМГС-5 | 2.45 | 140 | 2 | * | 100 | 650 | 95 | 250 | 88 | * | 88 |
| В-ОМГС-6 | 2.47 | 140 | 3.5 | * | 100 | 600 | 100 | 250 | 98 | * | 98 |

Примечание. C_B – концентрация бора; t_{max} – максимальная температура процесса модификации; τ – время выдержки при максимальной температуре; t_1, t_2 – температуры 1-го и 2-го этапов потери массы; M_1, M_2 – выходы неорганического остатка на 1-м и 2-м этапе; н/о – не определяли.

* Изменение массы отсутствует.

пиролизом с 70 до 140°C приводит к росту ВНО на 21 мас. %. Причем на воздухе процесс предварительного удаления растворителей (В-ОМГС-6) перед пиролизом способствует лучшему сохранению ВНО (до 98 мас. %), чем в вакууме (В-ОМГС-5).

Постепенное увеличение тепловыделения образцом В-ОМГС-5 на начальном участке нагрева до 400°C в аргоне (рис. 4б, кривая 1) вызвано экзотермическими реакциями, протекающими в объеме. Кривая ДТА плавно проходит через экстремум при 350°C, а далее наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект, что, по-видимому, обусловлено двумя конкурирующими процессами: экзотермическими реакциями,

протекающими в результате внутримолекулярных перегруппировок; деструкцией фрагментов цепи.

Термоокислительные превращения на воздухе образца В-ОМГС-5 сопровождаются увеличением массы и обусловлены взаимодействием олигоборсилазана с кислородом воздуха (рис. 4а). При этом термическая деструкция на начальном участке нагрева до 200°C (рис. 4а, кривая 1) сопровождается слабовыраженным эндотермическим эффектом. При 300°C появляется экзотермический пик, а при дальнейшем нагреве от 350 до 850°C наблюдается непрерывный рост тепловыделения, очевидно, связанный с увеличением интенсивности окислительных процессов.

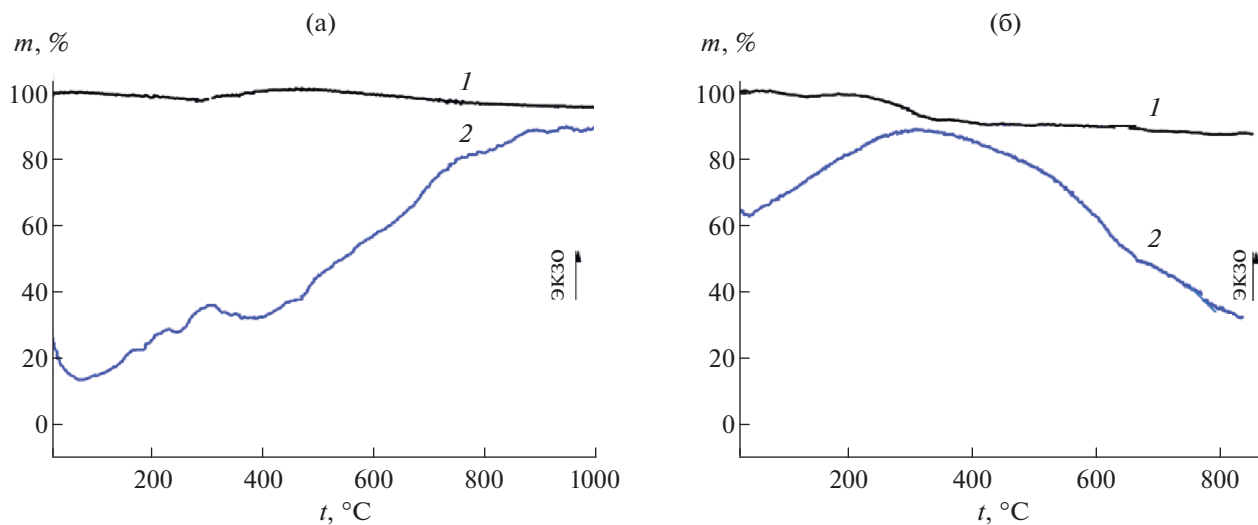


Рис. 4. Кривые ДТА (2) и ТГА (1) процесса пиролиза до 850°C образца В-ОМГС-5 на воздухе (а), в аргоне (б).

Таблица 4. Влияние температуры термообработки на потерю массы керамических образцов ОМГС и В-ОМГС-1

| Образец | Потеря массы, мас. % | | | |
|----------|----------------------|--------|--------|-------------|
| | 1350°C | 1500°C | 1600°C | 1350–1500°C |
| ОМГС | 3.8 | 36.8 | 52.0 | 40.6 |
| В-ОМГС-1 | 0.9 | 11.2 | 67.0 | 12.1 |
| Δ | +2.9 | +26.5 | -5 | +28.5 |

Примечание. Δ – разница между потерями массы ОМГС и В-ОМГС-1.

Существенное влияние на термическую и термоокислительную стабильность олигоборсилизанов оказывает природа исходного олигосилазана.

Как видно из табл. 3, для образцов ОПГС и В-ОПГС-1,2 второй этап термодеструкции в аргоне отсутствует совсем. Термоокислительные

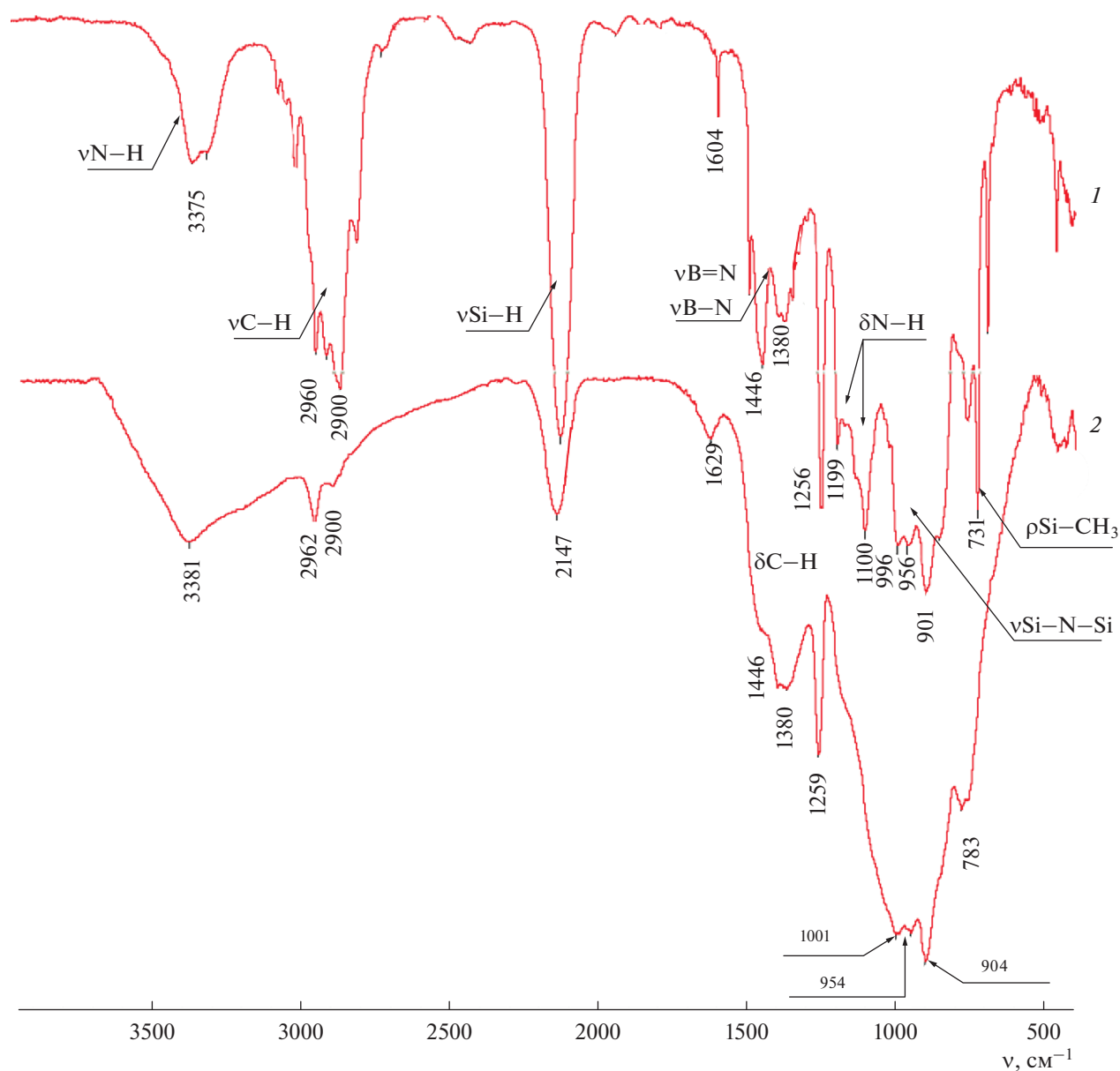


Рис. 5. ИК-спектры В-ОМГС (1) и керамики В-ОМГС, полученной после пиролиза 850°C в среде аргона (2).

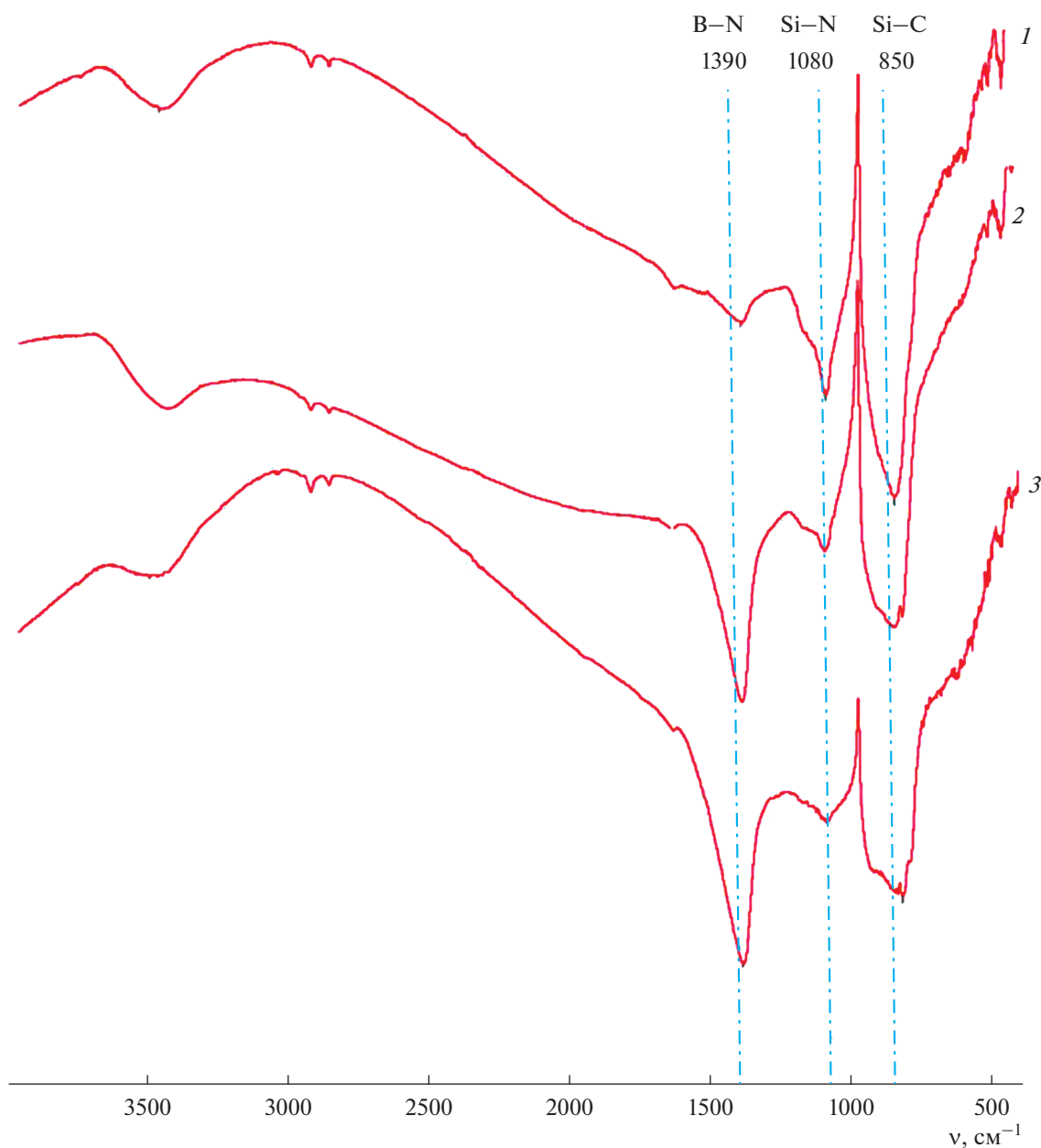


Рис. 6. ИК-спектры керамических образцов, полученных в среде аргона после термообработки до 1800°C: В-ОМГС-1 (1), В-ОМГС-2 (2), В-ОМГС-3 (3).

превращения образцов ОПГС и В-ОПГС на воздухе протекают в один этап, без дальнейшего изменения массы, по-видимому, вследствие образования защитного промежуточного слоя оксинитрида кремния.

Таким образом, введение фрагментов Si–N–В в структуру олигосилазанов позволило существенно повысить ВНО после пиролиза до 850°C. Для образцов В-ОПГС удалось повысить ВНО в 1.4 раза, а для образцов В-ОМГС – в 1.8 раз. По-видимому, АБ и его производные играют роль сшивающих агентов низкомолекулярных олигосилазанов, что приводит к увеличению молеку-

лярной массы при поликонденсации и повышению ВНО после пиролиза.

При исследовании термической стабильности после высокотемпературной обработки установлено, что по сравнению с керамикой ОМГС присутствие бора (≥ 1 мас. %) приводит к резкому снижению потери массы: при 1350°C в 4 раза, а при 1500°C в 3.5 раза. Однако при 1600°C наблюдается рост потери массы до 67 мас. % (табл. 4), по-видимому, вследствие образования кристаллических фаз α -SiC и α -SiC/ β -Si₃N₄ [2]. Таким образом, присутствие более 1 мас. % бора, суще-

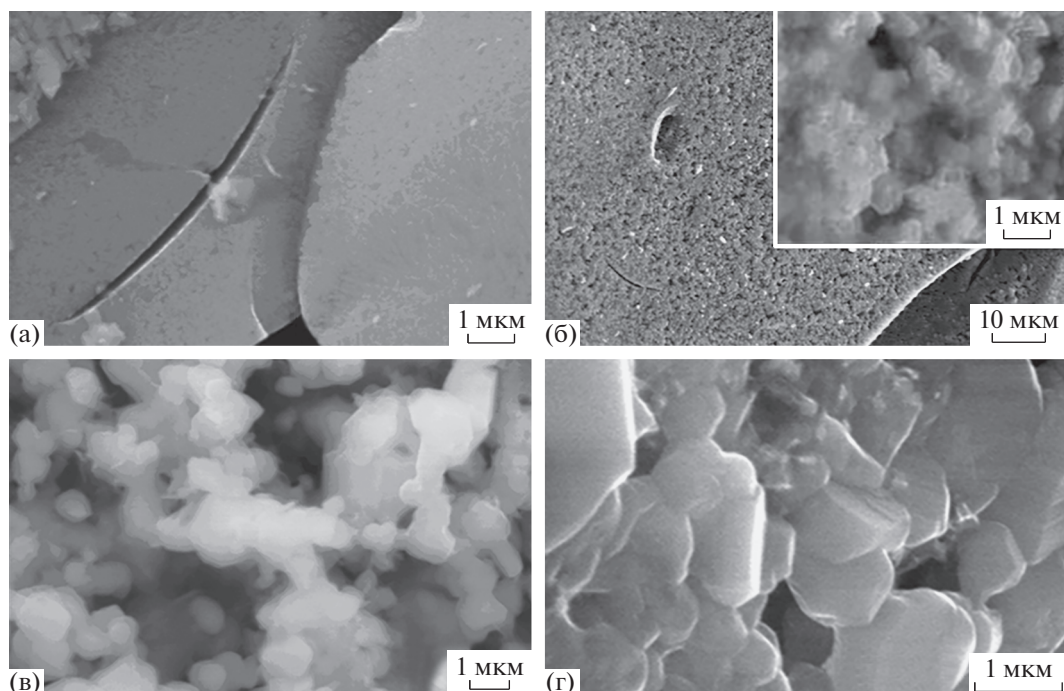


Рис. 7. Микрофотографии поверхности керамики В-ОМГС, полученной при 1350 (а), 1500 (б), 1600 (в), 1800°С (г).

ственно повышает термическую стабильность керамики до 1500°С: в интервале 1100–1500°С суммарная потеря массы у керамики В-ОМГС-1 на 28.5 мас. % ниже, чем у керамики ОМГС (табл. 4).

Термические превращения при пиролизе В-ОМГС до 850°С в ИК-спектре сопровождаются уменьшением интенсивности полос поглощения связей N–H, C–H и Si–H (рис. 5, кривые 1, 2). В керамике В-ОМГС присутствуют две широкие полосы поглощения, одна из которых соответствует валентным колебаниям связи B–N (1380 см⁻¹, 1446 см⁻¹ (плечо)), а уширенные абсорбционные полосы 904–1001 см⁻¹ представляют собой суперпозицию индивидуальных валентных колебаний связей Si–C–N и Si–N [3]. При увеличении температуры до 1800°С (рис. 6) появляются полосы поглощения связей B–N (1390 см⁻¹), Si–N (1080 см⁻¹), Si–C (850 см⁻¹).

С помощью СЭМ установлено, что при $t > 1500^{\circ}\text{C}$ в объеме керамики В-ОМГС активизируется процесс структуризации (рис. 7). Методом РЭМА определено, что атомы азота, бора, кремния и углерода остаются в составе керамики В-ОМГС-5 до 1800°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что путем химической модификации амминбораном получены олигоборсиланы заданного строения с повышенной термической и термоокислительной стабильностью, которые могут быть исполь-

зованы в качестве перспективных предкерамических пропиточных составов для формирования матриц керамоматричных композиционных материалов, термостойчивых до 1500°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riedel R., Kienzle A., Dressler W. et al. A Silicoboron Carbonitride Ceramic Stable to 2.000°С // *Nature*. 1996. V. 382. P. 796–798.
2. Weinmann M., Kamphowe T.W. et al. Synthesis and Thermal Behavior of Novel SiBCN Ceramic Precursors // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 623–632.
3. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. Тонкие пленки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование состава и структуры // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 3. С. 101–108.
4. Jaschke B., Klingebiel U., Riedel R. Cyclosilazanes and Borazines: Polymer Precursors to Silicon- and Boron-Containing Ceramics // *Appl. Organomet. Chem.* 2000. V. 14. P. 671–685.
5. Blum Y.D., Laine R.M. Process for Making Ceramic Materials: Пат. 5017529 США, С04В 35/58. Заявлено 01.12.1989; опублик. 21.05.1991.
6. Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Жукова С.В. и др. Способ получения олигоборсиланов: Пат. RU 2546664 С1, МПКС07F 5/02. Заявлено 30.12.2013; опублик. 10.04.2015.
7. Стороженко П.А., Свицын Р.А., Кецо В.А. и др. Синтез и физико-химические свойства амминборана // *Журн. неорган. химии*. 2005. Т. 50. № 7. С. 1066–1071.
8. Blum M.E., Bradley M.G., Butterick R. et al. Amineborane-Based Chemical Hydrogen Storage: Enhanced Ammonia Borane Dehydrogenation in Ionic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 7748–7749.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Cr–Mo–Al–C

© 2021 г. В. А. Горшков¹*, Д. Ю. Ковалев¹, О. Д. Боярченко¹, А. Е. Сычев¹

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук (ИСМАН), ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: gorsh@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 21.05.2021 г.

После доработки 02.08.2021 г.

Принята к публикации 20.08.2021 г.

Исследован высокотемпературный синтез литых композиционных материалов в системе Cr–Mo–Al–C. Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения из порошковой смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{Al} + \text{C}$ получены материалы на основе фазы $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{AlC}$. Синтез проводили в реакторе объемом 3 дм³ при давлении аргона 5 МПа. Показано, что соотношение исходных реагентов оказывает влияние на фазовый состав и структуру продуктов. Синтезированные материалы содержат фазы переменного состава $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{AlC}$ и $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})_3\text{Al}_2\text{C}$, а также вторичные фазы карбидов и интерметаллидов хрома и молибдена. Полученные продукты охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

Ключевые слова: СВС, литые материалы, МАХ-фаза, твердые растворы, карбиды, фазовый состав, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X21120071

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес вызывают соединения переходных металлов с алюминием и углеродом, особенно $\text{M}_{n+1}\text{AlC}_n$ (M – переходный металл), относящиеся к семейству МАХ-фаз [1]. Они имеют слоистую кристаллическую структуру с гексагональной плотной упаковкой $P6_3/mmc$, в которой карбидные блоки $[\text{M}_{n+1}\text{C}_n]$ разделены монослоями атомов Al. Интерес к МАХ-фазам обусловлен физико-химическими свойствами, связанными с особенностями кристаллической структуры. Материалы на их основе обладают свойствами, объединяющими достоинства металлов и керамики: низким удельным весом, высокой прочностью, низким коэффициентом теплового расширения, устойчивостью к окислению и термическому удару [2]. В семействе МАХ-фаз благодаря устойчивости в окислительной среде обращает на себя внимание фаза Cr_2AlC [3–5]. Основными способами ее получения являются синтез из элементов методом горячего прессования (HIP), плазмен-но-искровое спекание (SPS) [6–10].

Изоморфное замещение в соединениях $\text{M}_{n+1}\text{AlC}_n$ атомов переходного металла M близким по Периодической системе элементом ведет к изменению физико-химических свойств, что важно при создании функциональных материалов на основе четверных и более соединений со структурой МАХ-фазы. Известна возможность легирова-

ния Cr_2AlC d-металлами 4-го периода Периодической системы элементов. Синтезирован ряд соединений на основе Cr_2AlC при замещении части атомов Cr атомами Ti, Mn, V, Fe. В системе Cr–V–Al–C методом горячего прессования и спекания были получены фазы $(\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{AlC}$ в широком интервале составов [11–13]. В работе [14] методом микроволнового нагрева и спекания было проведено легирование Cr_2AlC марганцем и железом. МАХ-фазы $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ и $(\text{Cr}_{5/8}\text{Ti}_{3/8})_4\text{AlC}_3$ и ряд твердых растворов $(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$ ($x = 0.05–0.2$) синтезированы методом горячего прессования порошков элементов при 1500°C в течение 1 ч под давлением 30 МПа в протоке аргона [15, 16]. Вместе с тем представляет интерес легирование Cr_2AlC d-металлами других периодов, в частности Mo. МАХ-фаз, где в качестве элемента M выступает Mo, не существует. Из тройных фаз в системе Mo–Al–C известна $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ – сверхпроводник с температурой перехода ~9 К, которую получали методом дугового плавления при давлении ~10 ГПа [17, 18].

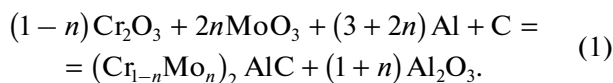
Перспективным методом получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), практически не требующий затрат электроэнергии и обладающий достаточной производительностью [19, 20]. Методом СВС получены МАХ-фазы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 [21–23]. Авторы использовали исходные

смеси, состоящие из порошков титана, алюминия, углерода и кремния. Другой подход – СВС-металлургия – заключается в использовании исходных смесей, состоящих из оксидов металлов, алюминия и углерода. Температура горения таких смесей превышает температуру плавления исходных реагентов и продуктов. В результате материал в процессе синтеза переходит в жидкое состояние с последующим фазоразделением и формированием слитка. Этот подход был ранее реализован при получении литых материалов на основе МАХ-фаз Cr_2AlC [24, 25], V_2AlC [26] и $(\text{V,Cr})\text{AlC}$ [27].

Целью настоящей работы является установление возможности получения методом СВС новых материалов на основе системы Cr-Mo-Al-C из порошковых смесей оксидов хрома(III), молибдена(VI) с алюминием и углеродом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали порошки оксида хрома(III) и молибдена(VI) квалификации “ч. д. а.”, алюминий (АСД-1) и графит (ПГ). Для расчета состава шихты использовали следующую суммарную химическую реакцию в расчете на получение МАХ-фазы $(\text{Cr}_{1-n}\text{Mo}_n)_2\text{AlC}$ для значений $n = 0, 0.4, 0.5, 0.6$ и 1.



Перед смешиванием порошки выдерживали в сушильном шкафу СНОЛ в течение 3 ч при температуре 60°C. Шихту готовили перемешиванием вручную в фарфоровой ступке. Реакционную смесь насыпной плотности и массой 20 г помещали в кварцевый тигель диаметром 20 и высотой 50 мм. Синтезы проводили в СВС-реакторе объемом 3 дм³ в среде Ar при начальном давлении 5 МПа по методике, описанной в [24, 25]. Скорость горений U_g определяли по видеозаписи процесса, измеряя время прохождения волны горения по высоте образца. Для оценки параметров синтеза использовали величины η_1 – выход продукта в слиток и η_2 – потеря массы за счет разлета реагентов при горении:

$$\eta_1 = M_{\text{сл}}/M_{\text{см}} \times 100\%,$$

$$\eta_2 = (M_{\text{см}} - M_{\text{к}})/M_{\text{см}} \times 100\%,$$

где $M_{\text{сл}}$ – масса слитка, $M_{\text{см}}$ – масса исходной смеси, $M_{\text{к}}$ – общая масса продукта после горения.

Синтезированные материалы исследовали методами рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор на вторичном пучке) и электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT (Ox-

ford Instruments). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе Crystallographica Search-Match [28] с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF2 [29]. Количественный РФА проводился методом Ритвельда в пакете программ PDWin “Буревестник” [30]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [31] и Materials Project [32]. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры элементарной ячейки и содержание фаз. Взвешенный (R_{wp}) фактор расхождения для всех образцов находился в интервале 8–12%. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки применялся метод внутреннего эталона, в качестве которого использовался Si (NIST SRM 640b).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При горении смеси 1 (табл. 1), не содержащей MoO_3 , после воспламенения на расстоянии 10–12 мм от инициирующей спирали наблюдались остановка фронта и затухание горения. Реакция является слабоэкзотермичной и распространяется в волновом режиме только при добавке в смесь высококалорийных реагентов [25].

Горение смеси 5 происходило в нестационарном режиме с нелинейным фронтом и сильным выбросом материала из тигля. Реакция $\text{MoO}_3 + \text{Al}$ является высокоэкзотермичной. Скорость горения данной смеси равна 3.5 см/с. Из-за больших потерь массы ($\eta_2 = 16\%$) выход целевого продукта в слиток составлял $\eta_1 = 35\%$ (табл. 1).

Смеси с различным соотношением компонентов в реакции (1) способны к горению при $n > 0.2$. Однако полное разделение на оксидную (Al_2O_3) и “металлическую” (Cr-Mo-Al-C) части происходило только в интервале $n = 0.4–0.6$. Смеси 2, 3 и 4 горят в стационарном режиме с практически плоским фронтом волны реакции и небольшим (менее 3%) выбросом материала из тигля. В процессе горения продукты синтеза плавятся и из-за различного удельного веса под действием гравитации разделяются на два слоя. После охлаждения

Таблица 1. Составы исходных смесей и параметры синтеза

| Смесь | n | U_g , см/с | η_1 , % | η_2 , % |
|-------|-----|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0 | 0 | – | – |
| 2 | 0.4 | 0.8 | 50 | 1.2 |
| 3 | 0.5 | 1.2 | 53 | 2.0 |
| 4 | 0.6 | 1.7 | 55 | 2.3 |
| 5 | 1 | 3.5 | 35 | 16 |

Таблица 2. Фазовый состав слитков, мас. %

| Смесь | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|------|------|------|----|
| <i>n</i> | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 1 |
| <i>x</i> | 0.36 | 0.37 | 0.45 | 1 |
| $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$ (<i>P6₃/mmc</i>) | 84 | 69 | 8 | 0 |
| $(Mo_xCr_{1-x})_3Al_2C$ (<i>P4₁32</i>) | 0 | 0 | 92 | 71 |
| Al_8Cr_5 (<i>I43m</i>) | 15 | 22 | 0 | 0 |
| Mo_3Al (<i>Pm3n</i>) | <1 | <1 | 0 | 19 |
| Mo_3Al_8 (<i>C2/m</i>) | 0 | 0 | 0 | 6 |
| Mo_2C (<i>Pbcn</i>) | 1 | 0 | 0 | 0 |
| MoC (<i>P6₃/mmc</i>) | 0 | 9 | <1 | 4 |

слои легко отделяются друг от друга. При этом выход целевого продукта составляет от 50 до 55%.

РФА “металлических” слитков, полученных при горении смесей 2–4, показал, что в результате синтеза образуется многофазный материал (табл. 2).

Максимальный выход МАХ-фазы (84 мас. %) был получен для смеси 2, содержащей минимальное количество MoO_3 . В этом случае дифрактограмма продукта (рис. 1а) указывает на преимущественное содержание МАХ-фазы, что подтверждается

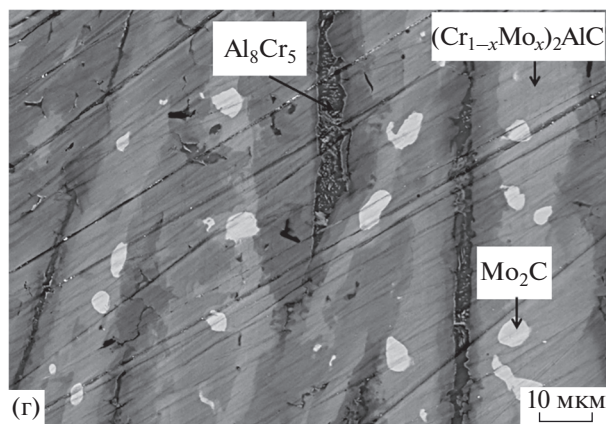
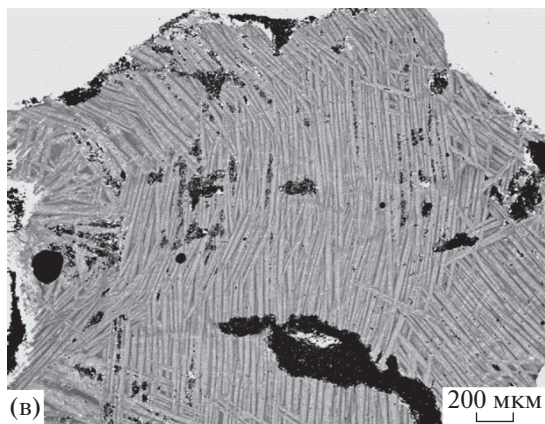
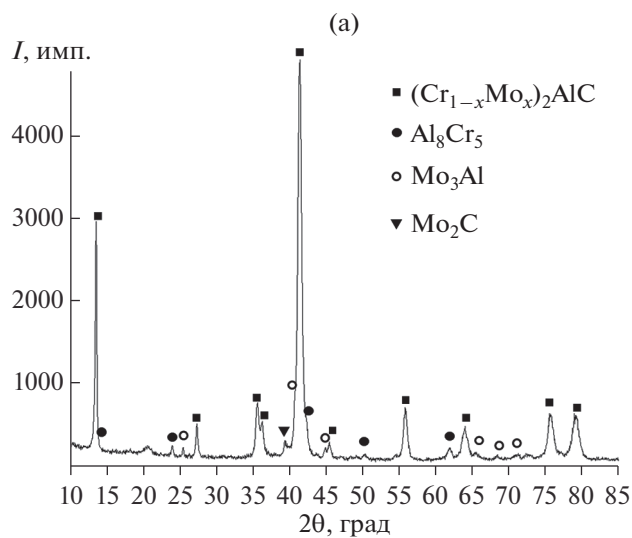


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и микрофотографии (б–г) продукта горения смеси 2.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки МАХ-фазы $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$

| | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| n | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0* |
| x | 0.36 | 0.37 | 0.45 | — |
| $a, \text{Å}$ | 2.910 | 2.923 | 2.924 | 2.86* |
| $\Delta a/a, \%$ | 1.76 | 2.22 | 2.24 | 0* |
| $c, \text{Å}$ | 13.056 | 13.079 | 13.090 | 12.82* |
| $\Delta c/c, \%$ | 1.84 | 2.02 | 2.11 | 0* |
| $V, \text{Å}^3$ | 95.76 | 96.80 | 96.92 | 90.81* |

* Параметры Cr_2AlC (PDF2, card#000-65-3492).

характером излома (рис. 1б) и слоистой ламинатной микроструктурой (рис. 1в, 1г).

Между зёрнами МАХ-фазы слоистой ламинатной формы располагаются области интерметаллида Al_8Cr_5 , содержание которого составляет 15 мас. %. Отмечается существенное смещение

дифракционных рефлексов МАХ-фазы относительно углового положения рефлексов Cr_2AlC (PDF2, card#000-65-3492). Сдвиг линий происходит в сторону меньших углов, что указывает на увеличение параметров элементарной ячейки. Принимая во внимание больший атомный радиус молибдена по сравнению с хромом, можно полагать, что в результате синтеза образовалась легированная молибденом МАХ-фаза $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$. Действительно, энергодисперсионный анализ (ЭДА) областей с характерной для МАХ-фаз слоистой структурой показал, что доля атомов молибдена составляет $x \sim 0.36$, что меньше заложенного расчетного состава $n = 0.4$. Кроме того, данные СЭМ показывают неравномерное распределение Cr и Mo. В зёрнах МАХ-фазы наблюдаются области светло-серого цвета, обогащенные Mo, и более темные области, обедненные Mo. Продукт содержит небольшое количество фазы Mo_2C , причем карбидные зёрна округлой формы располагаются в областях зёрен МАХ-фазы, обогащенных молибденом.

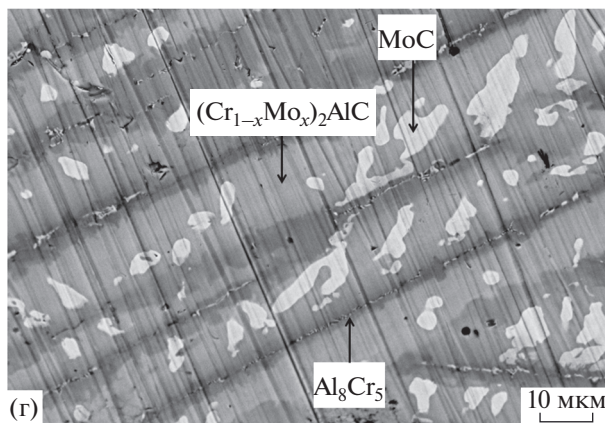
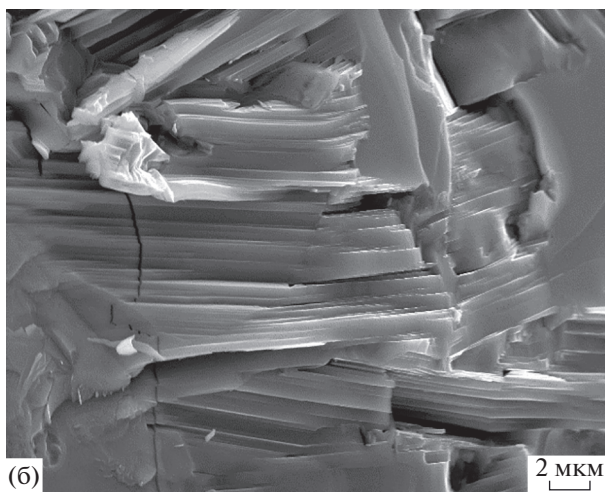
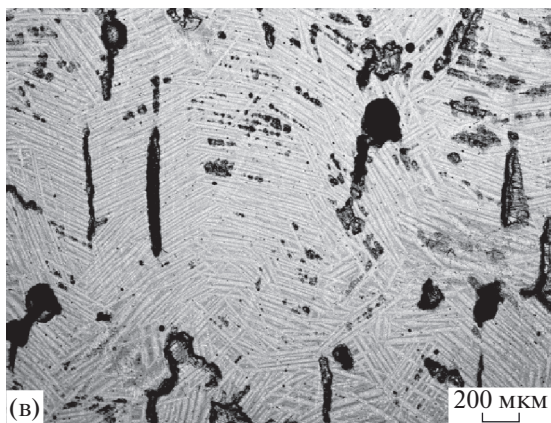
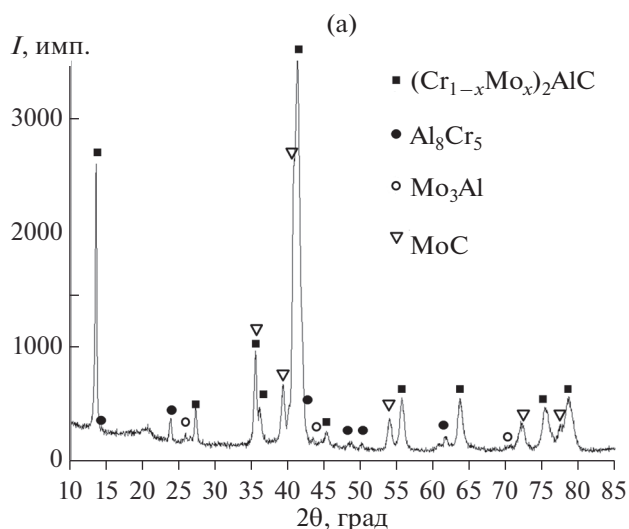
**Рис. 2.** Дифрактограмма (а) и микрофотографии (б–г) продукта горения смеси 3.

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки фазы $(Mo_xCr_{1-x})_3Al_2C$

| x | 0.5 | 1 | 1* |
|-----------------|--------|--------|---------|
| $a, \text{Å}$ | 6.703 | 6.865 | 6.866* |
| $V, \text{Å}^3$ | 301.14 | 323.52 | 323.68* |

* Параметры Mo_3Al_2C (PDF2, card#000-65-3346).

В продукте, полученном при горении смеси 3, содержание МАХ-фазы $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$ снижается до 69 мас. %, а количество примесных фаз Al_8Cr_5 и MoC увеличивается (табл. 2). Дифракционные рефлексы МАХ-фазы, как и в случае МАХ-фазы, синтезированной при горении смеси 2, смещены относительно углового положения рефлексов Cr_2AlC (рис. 2а). Микроструктура слитка также характеризуется слоистыми ламинатными зернами $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$, разделенными интерметаллидной прослойкой (рис. 2б). ЭДА зерен

МАХ-фазы показывает, что доля атомов молибдена составляет $x \sim 0.37$, что ниже заложенного расчетного состава $n = 0.5$. Микроструктура зерен $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$ свидетельствует о концентрационной неоднородности распределения Cr и Mo. Содержание карбида молибдена заметно увеличилось по сравнению с составом 2 (табл. 2), причем карбидные зерна также располагаются в областях зерен МАХ-фазы, обогащенных Mo (рис. 2в, 2г).

С увеличением доли MoO_3 (смесь 4) количество $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$ в продукте уменьшается до 8 мас. %, а основной фазой слитка является $(Mo, Cr)_3Al_2C$ (табл. 2). ЭДА показал, что доля атомов Mo в элементарной ячейке МАХ-фазы $(Cr_{1-x}Mo_x)_2AlC$ достигает $x \sim 0.45$ (рис. 3).

Очевидно, что полученная при горении смесей 2–4 МАХ-фаза является твердым раствором $(Mo_xCr_{1-x})_3Al_2C$ с изоморфным замещением структурных позиций атомов Cr атомами Mo. Данный вывод подтверждается также результатами прецизионного определения параметров

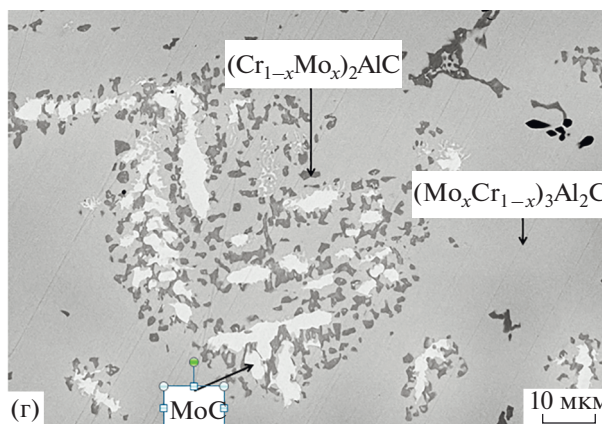
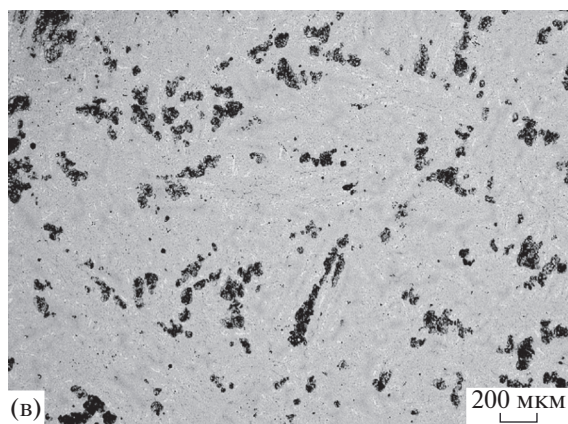
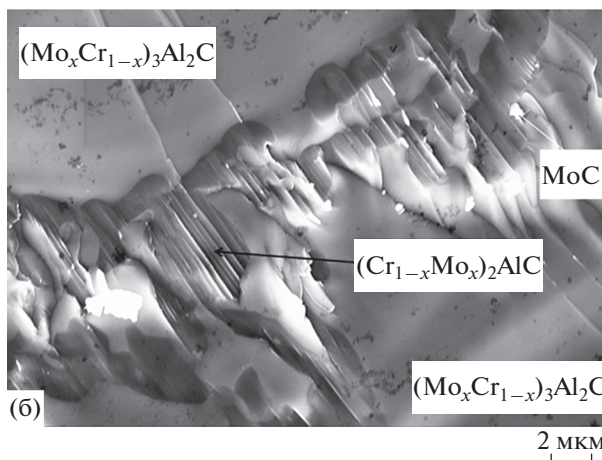
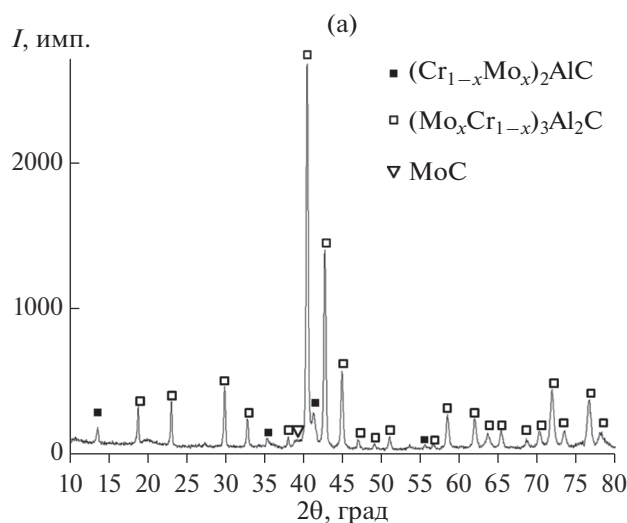


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и микрофотографии (б–г) продукта горения смеси 4.

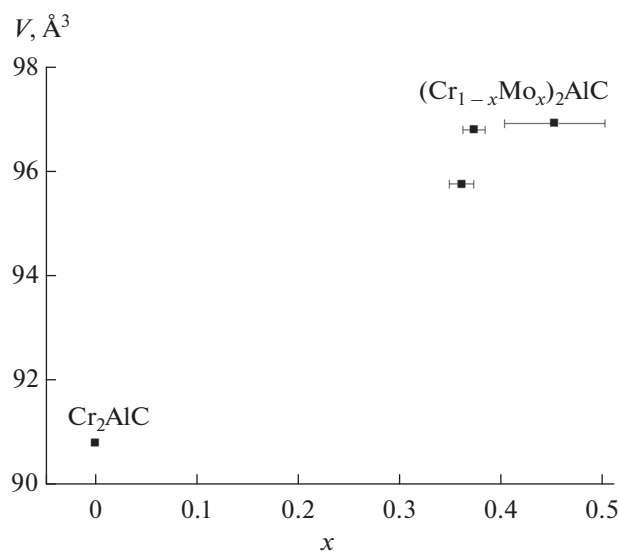


Рис. 4. Зависимость объема элементарной ячейки $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{AlC}$ от содержания Мо.

элементарной ячейки МАХ-фазы (табл. 3). В-первых, метрика ячейки существенно увеличивается по сравнению с фазой Cr_2AlC и, во-вторых, наблюдается явная тенденция увеличения параметров ячейки $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$ с увеличением содержания MoO_3 в реакционной смеси (рис. 4).

При идентификации фазового состава продукта горения смеси 4 оказалось, что рефлексы основной фазы существенно сдвинуты от углового положения рефлексов соединения $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ (PDF2, card#000-65-3346). Эта фаза имеет кубическую кристаллическую структуру типа β -Mn и является сверхпроводником с температурой перехода ~ 9 К [33]. Смещение рефлексов происходит в сторону больших углов относительно $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, что указывает на уменьшение метрики его элементарной ячейки. Учитывая меньший атомный радиус хрома по сравнению с молибденом, можно полагать, что в результате синтеза образовалась легированная хромом фаза $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})_3\text{Al}_2\text{C}$. ЭДА областей, содержащих эту фазу, показал, что происходит замещение около половины атомов Мо атомами Cr, т.е. $x \sim 0,5$, а ее параметр элементарной ячейки оказался существенно ниже, чем у $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. Вместе с тем, параметр ячейки фазы $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, полученной при горении смеси 5, в которой не было Cr_2O_3 , соответствует параметру ячейки $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ по данным PDF2 (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС из смеси порошков оксидов хрома(III), молибдена(VI) с алюминием и углеродом получены литые материалы, основу которых составляют четверные соединения: $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{AlC}$ и $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})_3\text{Al}_2\text{C}$. В процессе горения продукты

синтеза плавятся, а полное разделение на оксидную (Al_2O_3) и “металлическую” (Cr–Mo–Al–C) части происходит для смесей с соотношением реагентов $(1-n)\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2n\text{MoO}_3 + (3+2n)\text{Al} + \text{C}$ при $n = 0,4-0,6$. Синтезированные материалы содержат также карбиды молибдена и интерметаллические фазы хрома и молибдена, что обусловлено недостаточным временем существования расплава.

Количественное соотношение фаз в конечном продукте определяется составом исходной смеси. Максимальный выход МАХ-фазы с $x = 0,36$ $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{AlC}$ 84 мас. % получен для смеси с $n = 0,4$. Синтезированная МАХ-фаза является твердым раствором с изоморфным замещением структурных позиций атомов Cr атомами Mo и параметрами элементарной ячейки большими, чем у фазы Cr_2AlC . С увеличением доли MoO_3 в смеси содержание Mo в $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{AlC}$ возрастает до $x = 0,45$, однако общее содержание МАХ-фазы в конечном продукте снижается до 8 мас. %.

При горении смеси с $n = 0,6$ получено новое четверное соединение $(\text{Mo}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_3\text{Al}_2\text{C}$ с кристаллической структурой типа β -Mn, являющееся легированной хромом фазой $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. Параметр его элементарной ячейки 6.7028(7) \AA существенно ниже, чем у $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, что связано с меньшим радиусом атома Cr по сравнению с Mo.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. The MAX Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201–281. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
2. Hettinger J.D., Lofland S.E., Finkel P., Meehan T., Palma J., Harrell K., Gupta S., Ganguly A., El-Raghy T., Barsoum M.W. Electrical Transport, Thermal Transport, and Elastic Properties of M_2AlC (M = Ti, Cr, Nb, and V) // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 2005. V. 72. P. 115–120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120>
3. Tian W.B., Wang P.L., Zhang G., Kan Y., Li Y., Yan D. Synthesis and Thermal and Electrical Properties of Bulk Cr_2AlC // Scr. Mater. 2006. V. 54. P. 841–846. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.009>
4. Lin Z., Zhou Y., Li M. Synthesis, Microstructure and Property of Cr_2AlC // J. Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. № 6. P. 721–746.
5. Schneider J.M., Sun Z., Mertens R., Uestel F., Ahuja R. Ab-initio Calculations and Experimental Determination of the Structure of Cr_2AlC // Solid State Commun. 2004. V. 130. № 7. P. 445–449. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.02.047>
6. Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Biest O. Synthesis and Characterization of Cr_2AlC Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4442–4445. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.023>
7. Xiao Li.O., Li S.B., Song G., Sloof W.G. Synthesis and Thermal Stability of Cr_2AlC // J. Eur. Ceram. Soc.

2011. V. 31. P. 1497–1502.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009>
8. *Panigrahi B.B., Chu M.-C., Kim Y.-I., Cho S.-J., Gracio J.J.* Reaction Synthesis and Pressureless Sintering of Cr₂AlC Powder // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2010. V. 93. № 6. P. 1530–1533.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03560.x>
 9. *Xiao D., Zhu J., Wang F., Tang Y.* Synthesis of Nano Sized Cr₂AlC Powders by Molten Salt Method // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. № 9. P. 7341–7345.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10590>
 10. *Duan X., Shen L., D. Jia, Zhou Y., Zwaag S., Sloof W.G.* Synthesis of High-purity, Isotropic or Textured Cr₂AlC Bulk Ceramics by Spark Plasma Sintering of Pressureless Sintered Powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. № 5. P. 1393–1400.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.008>
 11. *Zhou Y.C., Meng F.L., Zhang J.* New MAX-Phase Compounds in the V–Cr–Al–C System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 1357–1360.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02279.x>
 12. *Halim J., Chartier P., Basyuk T., Prikhna T., Caspie E.N., Barsoum M.W., Cabioc’h T.* Structure and Thermal Expansion of (Cr_xV_{1-x})_n + 1AlC_n Phases Measured by X-ray Diffraction // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 15–21.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.022>
 13. *Caspie E.N., Chartier P., Porcher F., Damay F., Cabioc’h T.* Ordering of (Cr,V) Layers in Nanolamellar (Cr_{0.5}V_{0.5})_n + 1AlC_n Compounds // *Mater. Res. Lett.* 2015. V. 3. № 2. P. 100–106.
 14. *Hamm C.M., Bocarsly J.D., Seward G., Kramm U.I., Birke C.S.* Non-Conventional Synthesis and Magnetic Properties of MAX Phases (Cr/Mn)₂AlC and (Cr/Fe)₂AlC // *J. Mater. Chem.* 2017. V. 5. № 23. P. 5700–5708.
<https://doi.org/10.1039/C7TC00112F>
 15. *Liu Z., Zheng L., Sun L., Qian Y., Wang J., Li M.* (Cr_{2/3}Ti_{1/3})₃AlC₂ and (Cr_{5/8}Ti_{3/8})₄AlC₃: New MAX-phase Compounds in Ti–Cr–Al–C System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 1. P. 67–69.
<https://doi.org/10.1111/jace.12731>
 16. *Kim C., Hwang S., Ha J., Kang S., Cheong D.* Synthesis of a Cr₂AlC–Ti₂AlC Ternary Carbide // *J. Ceram. Proc. Res.* 2010. V. 11. № 1. P. 82–85.
 17. *Karki A.B., Xiong Y.M., Vekhter I., Browne D., Adams P.W., Thomas K.R., Chan J.Y., Prozorov R., Kim H., Young D.P.* Structure and Physical Properties of the Noncentrosymmetric Superconductor Mo₃Al₂C // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2010. V. 82. № 6. P. 064512.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.064512>
 18. *Bonalde I., Kim H., Prozorov R., Rojas C., Rogl P., Bauer E.* Evidence for Conventional Superconducting Behavior in Noncentrosymmetric Mo₃Al₂C // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2011. V. 84(134506). P. 1–4.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134506>
 19. *Merzhanov A.G.* The Chemistry of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 12. P. 1779–1786.
<https://doi.org/10.1039/B401358C>
 20. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtan-sky D.V.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Advanced Materials and Coatings // *Int. Mater. Rev.* 2017. V. 62. № 4. P. 203–239.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
 21. *Łopacinski M., Puszyński J., Lis J.* Synthesis of Ternary Titanium Aluminum Carbides Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technique // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84. № 12. P. 3051–3053
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2001.tb01138.x>
 22. *Zhu C.C., Zhu J., Wu H., Lin H.* Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and Thermodynamic Calculation Based on First Principles // *Rare Met.* 2015. V. 34. № 2. P. 107–110.
<https://doi.org/10.1007/s12598-013-0174-2>
 23. *Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytschev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S.* Formation of Nanolaminate Structures in the Ti–Si–C System: a Crystallochemical Study // *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2014. V. 23. № 4. P. 217–221.
<https://doi.org/10.3103/S1061386214040049>
 24. *Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F.* High-Temperature Synthesis of a Cast Material with a Maximum Content of the MAX Phase Cr₂AlC // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 3. P. 271–277.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517030062>
 25. *Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Khomenko N.Yu., Sachkova N.V.* Production of Cast Materials Based on the Cr₂AlC MAX Phase by SHS Metallurgy Using Coupled Chemical Reactions // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. V. 61. № 3. P. 362–367.
<https://doi.org/10.3103/S1067821220030086>
 26. *Горшков В.А., Карпов А.В., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е.* Синтез, структура и свойства материала на основе MAX-фазы V₂AlC // *Физика металлов и металловедение.* 2020. Т. 121. № 8. С. 842–848
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080033>
 27. *Сычев А.Е., Горшков В.А., Карпов А.В., Сачкова Н.В., Ковалев И.Д., Беликова А.Ф.* Синтез и свойства композиционного материала на основе твердого раствора (V,Cr)AlC // *Физика металлов и металловедение.* 2021. Т. 122. № 3. С. 306–313.
<https://doi.org/10.31857/S0015323021030141>
 28. *Siegrist T.* Crystallographica – a Software Toolkit for Crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1997. V. 30. P. 418–419. <http://www.crystallographica.co.uk>.
 29. International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com/>.
 30. *Фирсова В.А., Пятыгина Н.Г., Иванова Т.И.* Метод Ритфелда – Rietveld. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2010613016 от 06.05.10.
 31. *Crystallography Open Database.* <http://www.crystallography.net/cod>.
 32. *Jain A., Ong S.P., Hautier G.* The Materials Project: a Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // *APL Mater.* 2013. V. 1. № 1. P. 011002.
<https://doi.org/10.1063/1.4812323> <https://materialsproject.org/>.
 33. *Bauer E., Rogl G., Chen X.-Q., Khan R.T., Michor H., Hilscher G., Royanian E., Kumagai K., Li D.Z., Li Y.Y., Podloucky R., Rogl P.* Unconventional Superconducting Phase in the Weakly Correlated Noncentrosymmetric Mo₃Al₂C Compound // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 064511.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.064511>

УДК 669.275

ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

© 2021 г. Н. П. Бобырь¹, А. В. Голубева^{1, *}, Н. Н. Преснякова¹, В. А. Степанов², Д. И. Кочетов²,
Р. А. Федосеев², В. А. Барсук³, А. А. Медников¹, А. В. Спицын¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

²Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение “ЛУЧ”,
ул. Железнодорожная, 24, Подольск, Московская обл., 142100 Россия

³ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,
ул. Пушкиновых, вл. 12, Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: Golubeva_AV@nrcki.ru

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 16.08.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

В работе методом бестигельной электронно-лучевой плавки создавались крупнокристаллические сплавы вольфрама с 1, 3, 5 ат. % легирующих добавок – Re, Mo, Ta, Cr, Fe, V. Характеристики полученных слитков исследовались путем взвешивания, химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа. Установлено, что полученные сплавы вольфрама с тугоплавкими Re, Mo, Ta состоят из крупнокристаллических зерен с размерами >1 см. Легирующая добавка равномерно распределена в объеме сплава. В объеме материалов практически отсутствуют полости. Напротив, сплавы вольфрама с легкоплавкими Cr, Fe, V содержат большое количество полостей размером 0.5 мкм–2 мм. Установлено, что легирующие легкоплавкие элементы находятся в вольфрамовой матрице в виде вкраплений. Показано, что выбранный метод подходит для получения крупнокристаллических сплавов вольфрама с тугоплавкими металлами (Re, Mo, Ta) и неприменим для производства крупнокристаллических сплавов W с легкими компонентами (Cr, Fe, V).

Ключевые слова: сплавы вольфрама, легирование, электронно-лучевая бестигельная плавка, крупнокристаллический сплав, пористость

DOI: 10.31857/S0002337X21120022

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам – самый тугоплавкий материал в мире. Вольфрамовая облицовка будет использоваться в строящемся термоядерном реакторе ИТЭР для защиты стенок камеры реактора от разрушения при контакте с горячей плазмой. Существенными недостатками вольфрама являются его хрупкость при комнатной температуре, а также интенсивное окисление при температуре выше 573°C [1] в контакте с воздухом или водой, приводящее к быстрому разрушению материала. Эти проблемы предлагают решать легированием вольфрама различными элементами [2].

Ta и Re – два ближайших к вольфраму элемента Периодической системы Менделеева. Оба этих материала тугоплавки и обладают плотностью, близкой к плотности вольфрама (см. табл. 1). Именно их в первую очередь рассматривают в

качестве легирующих элементов для вольфрама в термоядерных реакторах. Помимо того, что добавка рения или тантала приводит к улучшению обрабатываемости вольфрама, эти элементы, а также осмий, в любом случае будут образовываться в термоядерных установках в результате трансмутации вольфрама под действием нейтронного облучения [3].

Для термоядерных приложений имеет смысл рассматривать те легирующие добавки, которые отвечают критерию сниженной активации под облучением термоядерными нейтронами. Этому требуются, помимо W, отвечают C, O, Si, Fe, Mn, Ta, V, Cr, Ti, Ga, Se. Прочие элементы, в частности Ni, Al, Nb, Mo, в термоядерных установках желательнее не использовать или использовать ограниченно [4]. Тем не менее, некоторые авторы не исключают возможность использования молибдена

Таблица 1. Температуры плавления и кипения вольфрама и некоторых других металлов

| Металл | V | Cr | Fe | Mo | Ta | W | Re |
|------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Атомный номер | 23 | 24 | 26 | 42 | 73 | 74 | 75 |
| Температура плавления, °С | 1910 | 1907 | 1539 | 2623 | 3020 | 3422 | 3182 |
| Температура кипения, °С | 3407 | 2671 | 3070 | 4639 | 6100 | 5555 | 5596 |
| Плотность, г/см ³ | 6.11 | 7.19 | 7.87 | 10.22 | 16.65 | 19.25 | 21.02 |

в термоядерных реакторах [5], в том числе для легирования вольфрама [6].

Легирование вольфрама сопряжено со значительными техническими сложностями из-за его тугоплавкости. Свойства вольфрама и ряда возможных легирующих элементов приведены в табл. 1. Температура плавления вольфрама превышает не только температуру плавления всех других металлов, но также температуру кипения хрома, железа и ванадия. Поэтому получение бинарных сплавов W–Fe, W–Cr и W–V представляет собой весьма сложную задачу.

Свойства металла или сплава зависят не только от его состава. Микроструктура сплава, оказывающая критически важное влияние на механические свойства, весьма существенно зависит от типов и количества примесей, условий плавления и остывания сплава, термообработки после плавки и специфической истории каждого образца (механическая обработка, резка, прогрев).

Идеальным объектом для сравнительных исследований свойств вольфрама и легированного вольфрама является монокристалл – материал, в котором плотности точечных дефектов, дислокаций, граней кристаллитов на единицу объема на порядок меньше, чем в поликристаллическом образце. В этом случае различиями в микроструктуре можно пренебречь и сосредоточиться на том, как именно наличие конкретного легирующего компонента влияет на свойства вольфрама на макро- и микроуровнях.

Наиболее распространенные способы получения сплавов вольфрама – литье, порошковая металлургия, плавка в электронно-лучевых и дуговых плавильных печах [7, 8].

Недостатками литья являются неоднородность химического состава в пределах одного кристалла и в различных зонах слитка, вероятная гравитационная ликвация [9], а также неизбежное загрязнение сплава материалом контейнера (в случае вольфрама контейнером мог бы быть графит).

Применение порошковой металлургии практически неизбежно, если соединить металлы путем литья невозможно, например при производстве W–Cr-сплавов [10]. Весьма частым недостатком метода является снижение плотности сплава за счет полостей в объеме.

Продукты плавки в дуговой печи имеют крупнокристаллическую структуру, однако отличаются повышенной хрупкостью из-за выделения примесей по граням кристаллитов в виде относительно толстых пленок оксидов, карбидов, нитридов [7, 11].

Плавка в электронно-лучевой печи осуществляется в высоком вакууме. В этих условиях происходит очищение вольфрама от большинства примесей, в т. ч. O, N, C, H, Fe, Cu, Ni, Mn, Co, невозможное при плавке другими методами. Существенное достоинство этого метода – возможность создания очень узкой области нагрева путем фокусирования пучка электронов [8]. По причине высокой чистоты материала после электронно-лучевой плавки кристаллиты W весьма крупные, что существенно снижает его пластичность.

Бестигельная зонная плавка осуществляется путем локального нагрева перемещаемой относительно зоны плавки заготовки электронным пучком. Плавка в вакууме и отсутствие тигля позволяют достичь высокой чистоты переплавляемого тугоплавкого материала.

Цель данной работы – получение крупных кристаллов вольфрама и его сплавов для последующего исследования влияния легирования на свойства сплава как материала термоядерного реактора.

Требовалось создать сплавы W–Re, W–Ta, W–Mo, W–Fe, W–Cr, W–V, удовлетворяющие следующим условиям:

- фазовое состояние – раствор легирующего элемента в объеме материала;
- равномерное распределение легирующего элемента по объему материала;
- отсутствие или минимальное количество пор с размером ≥ 20 нм;
- суммарная концентрация примесей, помимо легирующей добавки, не выше 0.1 ат. %.

Для достижения заявленной цели в данной работе был выбран метод бестигельной зонной плавки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление сплавов вольфрама осуществлялось в ФГУП “НИИ НПО “ЛУЧ” (г. Подольск, Московская область). Технология получения слитков включала в себя три основных этапа:

1) изготовление спрессованных и спеченных штабиков из вольфрамового порошка;

2) переплав штабика, получение вольфрамового поликристаллического прутка;

3) выращивание крупнокристаллического слитка или вторичный (в ряде случаев третий) переплав легированного поликристаллического прутка для получения однородного слитка.

Изготовление штабиков. В качестве исходного материала использовался порошок вольфрама марки ПВВ ТУ 48-19-72-92. При изготовлении штабиков выполняли определенную последовательность технологических операций.

1. Исходный порошок вольфрама проходил операцию вакуумной сушки в вакуумных сушильных шкафах ШСВ-65В.

2. Формование штабиков проводилось методом гидростатического обжатия порошка, помещенного в эластичную оболочку, в установке гидростатического прессования длиномерных заготовок ХИП 150×800-150. Пластифицирующие добавки при операции формования не применялись. Порошок засыпался в эластичную оболочку и прессовался в гидростате при давлении 150 МПа в течение 3–5 мин. Спрессованные штабики представляли собой цилиндры с определенными геометрическими и массовыми характеристиками.

3. Далее штабики подвергались сушке с обезгаживанием в вакуумных сушильных шкафах типа ШСВ-65В при температуре 300°C и давлении от 20 до 27 Па.

4. Заключительным этапом производства штабиков являлось высокотемпературное спекание в вакуумной печи сопротивления СШВЭ-1.2,5/25. Штабики помещали в электропечь, объем откачивали, а затем заполняли смесью Ag и H₂ (содержание водорода от 5 до 7 об. %) до давления 27 Па. После этого температуру в печи поднимали до 900°C и выдерживали в течение 2 ч. Затем температуру увеличивали до максимальной и выдерживали 1–2 ч. Далее печь охлаждалась до комнатной температуры. Режим отжига подобран таким образом, чтобы избежать образования закрытой пористости в штабиках.

В результате проведенных ранее исследований для вольфрама были выбраны следующие параметры спекания: температура спекания в диапазоне 1700–2000°C, скорость подъема и снижения температуры 200–500°C/ч, время выдержки при максимальной температуре 1 ч. Такой режим спекания позволяет получать штабики с относительной плотностью 75–80%.

Исходный порошок вольфрама одной марки, но разных производителей может иметь различные свойства. В данной работе проводилось сравнение качества плавки штабиков, изготовленных из по-

Таблица 2. Химический состав исходных порошков вольфрама

| Элемент | Химический состав, % (не более) | |
|----------------|---------------------------------|----------------------------|
| | ОАО “Победит” | АО “Компания “ВОЛЬФРАМОФФ” |
| Fe | 0.005 | 0.001 |
| Al | 0.001 | 0.001 |
| Si | 0.002 | 0.001 |
| Ca | 0.002 | 0.002 |
| Ni | 0.003 | 0.001 |
| P | 0.001 | 0.001 |
| S | 0.002 | 0.002 |
| Mo | 0.02 | 0.005 |
| C | 0.003 | 0.002 |
| As | 0.002 | 0.001 |
| K | 0.005 | 0.003 |
| Na | 0.005 | 0.002 |
| O ₂ | 0.02 | 0.3 |

рошков марки ПВВ ТУ 48-19-72-92 двух производителей: ОАО “Победит” (г. Владикавказ) и ЗАО “Компания “ВОЛЬФРАМОФФ”. В табл. 2 представлен химический состав исходных порошков.

На рис. 1 представлены результаты седиментационного анализа исходных порошков, полученные с применением фотоседиментометра ФСХ-6, позволившего определить распределение частиц порошка по размерам в процентном содержании, а также средний размер частиц и удельную поверхность порошковых материалов.

В порошке вольфрама производства ОАО “Победит” содержится 70% частиц менее 5 мкм, в порошке вольфрама производства ЗАО “Компания “ВОЛЬФРАМОФФ” таких частиц 60%, т.е. последний порошок в целом несколько крупнее.

Были проведены эксперименты по изменению режима спекания штабиков. В табл. 3 представлены параметры ранее применявшегося (режим 1) и разработанного в данной работе (режим 2) режимов спекания, в табл. 4 – свойства штабиков, полученных в этих двух режимах из порошков двух производителей.

На рис. 2 показан штабик вольфрама, полученный при спекании в режиме 2.

Вольфрам при комнатной температуре хрупок. Если пористость спеченного штабика невысока, велика вероятность образования трещин и сколов при механической обработке. Если в объеме штабика присутствует недостаточное количество микрополостей, развивающаяся трещина как правило прекращает свой рост, когда достигает полости. Было установлено, что штабики, спеченные

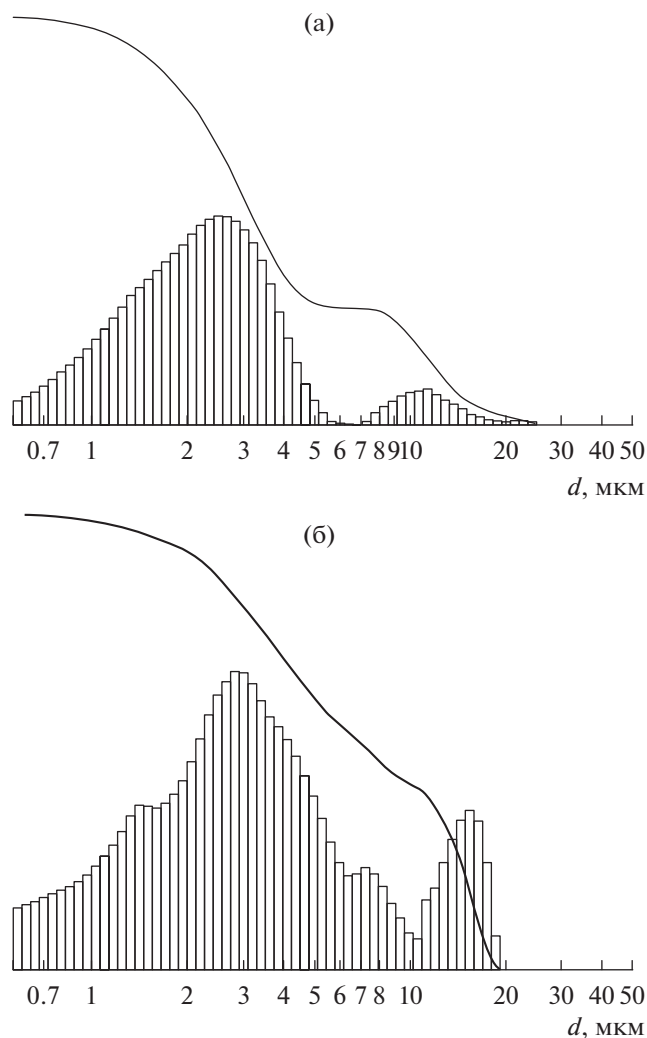


Рис. 1. Распределение по размерам частиц вольфрамового порошка: а – ОАО “Победит”, б – ЗАО “Компания “ВОЛЬФРАМОФФ”.

в режиме 2, легче обрабатываются на токарном станке, сохраняя целостность, чем спеченные по первому режиму.

Таблица 3. Сравнение режимов спекания штабиков вольфрама

| Режим | 1 | 2 |
|---|------|------|
| Скорость подъема и снижения температуры, °С/ч | 400 | 250 |
| Максимальная температура спекания, °С | 1800 | 1400 |
| Выдержка при максимальной температуре, ч | 1 | 2 |

Примечание. Атмосфера спекания: $\text{Ar} + 4\text{--}8\% \text{H}_2$ при $p = 0.2$ мм рт. ст.



Рис. 2. Фотография спеченного штабика вольфрама (режим 2).

При изготовлении контрольных образцов штабиков выявлены некоторые особенности.

1. Снижение температуры спекания, а также скорости нагрева и охлаждения в процессе спекания приводит к уменьшению относительной плотности и практически нулевой закрытой пористости штабиков, что способствует возможности дегазации штабиков через открытую пористость в процессе плавки в условиях градиента температуры по оси штабика и практически исключает кипение зоны расплава и ее проливы. Это позволяет снизить потери материала в процессе плавки и исключить выход из строя плавильной установки вследствие интенсивных газовых выбросов из расплава.

2. Штабики вольфрама с низкой относительной плотностью легче подвергаются механической обработке без разрушения.

3. Понижение температуры выдержки в аргоно-водородной среде с последующим высокотемпературным спеканием в вакууме способствует увеличению времени эксплуатации тепловых зон вакуумных печей, снижению загрязненности атмосферы в печи и, как показали результаты плавки штабиков, не снижает эффекта восстановления вольфрама. Последующая выдержка в вакууме, видимо, способствует удалению остаточных газов из открытых пор, что также повышает качество плавки.

4. Незначительное различие в размерах частиц исходного порошка вольфрама не влияет на качество плавки при одинаковых технологических приемах производства штабиков.

Переплав и легирование. Для получения нелегированных поли- и крупнокристаллических слитков вольфрама использовали нелегированные штабики. Сплавы изготовляли из штабиков, легированных соответствующей проволокой. Для этого на боковой поверхности вольфрамового штабика по всей его длине фрезеровали рассчитанное количество пазов шириной 2 мм, в которые закладывали проволоку-лигатуру диаметром 2 мм заданной массы. Осуществлялось легирование 1, 3, 5 ат. % Cr, V, Fe, Ta, Mo, Re. Переплав штабика осуществляли на установке бестигельной зонной плавки с электронно-лучевым нагревом. Схема ростовой камеры этой установки представлена на рис. 3.

Таблица 4. Свойства спеченных штабиков W после спекания

| Режим | 1 | | 2 | |
|----------------------------|---|--|--|---|
| Производитель | ОАО “Победит” | ЗАО “Компания “ВОЛЬФРА-МОФФ” | ОАО “Победит” | ЗАО “Компания “ВОЛЬФРА-МОФФ” |
| Относительная плотность, % | 78.8 | 80.2 | 59.3 | 60.7 |
| Закрытая пористость, % | 3.5 | 2.8 | 0 | 0 |
| Результат первичной плавки | Малоинтенсивный вынос металла, слабое кипение зоны расплава | Среднеинтенсивный вынос металла, слабое кипение зоны | Малоинтенсивный вынос металла, кипение зоны расплава отсутствует | Вынос металла и кипение зоны расплава отсутствуют |

Нижний 1 и верхний 3 экраны, выполненные из бескислородной меди, служат для формирования тепловых условий и фокусировки электронного пучка в расплавленной зоне 6. Водоохлаждаемые по внутренним полостям верхняя 2 и нижняя 11 станины, выполненные из бескислородной меди, служат опорами экранам и формируют конструкцию нагревательного узла. Верхний 5 и нижний 9 штоки установлены соосно и являются основными элементами кинематической системы, приводящими во вращательное и поступательное движение закрепленные на них заготовку и затравочный монокристалл. Расплавленная зона формируется между расположенными друг относительно друга торцами заготовки и затравочного кристалла.

Переплавляемый штабик устанавливали в ростовую камеру на верхний шток. На нижнем штоке крепили в патроне поликристаллический стержень диаметром 16 мм, служащий приемником вольфрама, стекающего в процессе перепада с нижнего торца штабика на верхний торец стержня. Процесс перепада вели при остаточном давлении $p \leq 5 \times 10^{-3}$ Па. Варьируя скорости перемещения верхнего и нижнего штоков, добивались того, чтобы остаточное давление в камере не превысило указанную величину вследствие высвобождения газа из полостей в процессе перепада.

В начале процесса перепада формировали единую расплавленную зону, близкую по форме к однополостному гиперboloиду. С учетом разности в значениях плотности штабика и прутка, скорость перемещения верхнего штока была выше, чем нижнего, на величину, пропорциональную разности плотностей, и составляла для верхнего штока 5–6, для нижнего – 3–4 мм/мин. Скорость вращения нижнего и верхнего штоков изменяли в диапазоне 8–12 об./мин. Мощность, выделяемая в расплавленной зоне, составляла от 10 до 14 кВт, анодный ток варьировался в пределах от 0.9 до 1.3 А, высокое напряжение – от 10 до 14 кВ. Диаметр полученного прутка составлял 16–18 мм, длина – 250–300 мм. Полученный пруток обрачи-

вали на токарном станке по всей длине до диаметра 16 мм. Для облегчения процесса затравления на нижнем торце заготовки протачивали конус по образующей длиной 5–10 мм и конусностью от 10° до 15° . Диаметр заготовки был на 10–15% меньше или равен диаметру выращиваемого слитка. Это требование диктуется условием реализации механизма роста по методу “поджима зоны” как наиболее устойчивого процесса роста крупнокристаллических сплавов в методе бестигельной зонной плавки с электронно-лучевым нагревом.

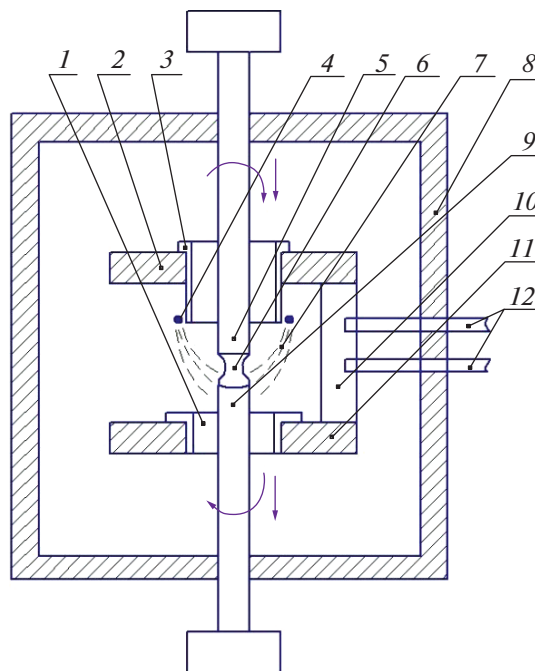


Рис. 3. Ростовая камера с нагревательным узлом: 1 и 3 – нижний и верхний медные экраны, 2 и 11 – верхняя и нижняя водоохлаждаемые станины катодного узла, 4 – вольфрам-ториевый катод, 5 и 9 – верхний и нижний штоки, 6 – расплавленная зона, 7 – электронный пучок, 8 – корпус установки, 10 – водоохлаждаемая проставка, 12 – водоохлаждаемые токовводы.



Рис. 4. Затравочный кристалл вольфрама.



Рис. 5. Крупнокристаллический слиток вольфрама.

Далее заготовка проходила операции обезжиривания, мойки в проточной и деионизованной воде, сушки в сушильном шкафу.

Переplавка и получение крупнокристаллических слитков. Переplавка с целью получения крупнокристаллических слитков осуществлялась в ростовой камере, схема которой приведена на рис. 3.

Заготовка устанавливается на цанговом концевике верхнего штока ростовой камеры, нижний торец заготовки центрировали относительно верхнего экрана и тестировали относительно вращения и перемещения.

Затравочный кристалл (рис. 4) с заданной ориентацией и углом отклонения оси роста от кристаллографической оси не более чем на 3° – 4° устанавливали на молибденовом цилиндрическом основании нижнего штока с последующей проверкой приводов на вращение и перемещение. Торец затравочного кристалла подвергали травлению в течение 10 мин в смеси фтористоводородной, серной и азотной кислот в отношении 3 : 2 : 1.

Перед закрытием ростовой камеры на вакуумную откачку нижний торец заготовки и верхний торец затравочного кристалла взаимно центрировали для предотвращения асимметрии расплавленной зоны относительно общей вертикальной оси штоков и экранов катодного узла.

После завершения процедуры установки ростовая камера герметизировалась и откачивалась до давления 5×10^{-3} мм рт. ст. По достижении этого давления включали приводы вращения и перемещения верхнего и нижнего штоков, а заготовку и затравочный кристалл устанавливали в зоне между верхней и нижней станинами катодного узла на расстоянии 8–15 мм друг от друга.

Нагрев и расплавление заготовки и затравочного кристалла осуществляли их бомбардировкой сфокусированным ускоренным электронным пучком, испускаемым катодом, нагретым до температуры 1500–1700°C. Катод находился под отрицательным потенциалом 10–15 кВ, а заготовка

и затравка – под потенциалом земли. Анодный ток составлял 0.8–1.5 А в зависимости от температуры плавления выращиваемого материала и диаметра растущего слитка. Регулируя ток накала катода, устанавливали последовательные значения высокого напряжения анодного тока, осуществляя процесс постепенного нагрева заготовки и затравочного кристалла при заданной мощности и постоянном контроле остаточного давления в ростовой камере. В процессе нагрева и плавления остаточное давление в камере не должно превышать 5×10^{-5} мм рт. ст.

Процесс получения поликристаллического слитка в результате переplавки штабика отличался от процесса роста крупнокристаллического слитка значениями скоростей роста и вращения верхнего и нижнего штоков. В случае неоднородного распределения легирующей примеси по длине и диаметру необходим был еще один переplав поликристаллического слитка для достижения гомогенного состояния.

На рис. 5 представлен изготовленный крупнокристаллический слиток вольфрама с затравочным кристаллом с ориентацией $\langle 111 \rangle$.

Исследование свойств полученных слитков. Для проведения аттестации (выявления дефектов кристаллической структуры) полученных слитков сплавов вольфрама их подвергали электрохимическому травлению в 3%-ном водном растворе NaOH. Травление проводили на посту электрохимического травления в специальной ванне, установленной в вытяжном шкафу. Слиток являлся анодом, стенки ванны – катодом. Плотность тока при электрохимическом травлении вольфрама не должна превышать 0.5–0.7 А/см², напряжение устанавливается ~12 В. Температура электролита была не более $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$, длительность травления составляла 1–1.5 мин до появления матовых полос травления, характерных для ориентации выращенного слитка. После травления слиток извлекали из ванны и для удаления продуктов электролиза промывали в проточной воде, используя кальцинированную соду.

С целью контроля качества слитков проводили: внешний осмотр на наличие объемных дефектов 3-го порядка (пор, трещин, сколов, раковин и т.д.); измерение геометрии слитка на предмет соответствия требованиям ТУ; контроль отклонения оси роста от кристаллографического направления методом рентгеноструктурного анализа; измерения химического состава слитков; исследование микроструктуры и нанопористости слитков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав. Для определения содержания примесей в образцах применяли следующие методы: высокотемпературной газовой экстрак-

ции (для определения углерода, водорода, азота и кислорода), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (для определения рения), искровой масс-спектрометрии (для определения остальных примесей). Результаты химического анализа состава материала на примере сплава W–Re иллюстрирует табл. 5.

Таким образом, требование высокой чистоты получаемых сплавов (суммарное содержание примесей <0.1 ат. %) выполнено. Данный результат является ожидаемым, т. к. для производства сплавов использовались материалы с малым содержанием примесей и в процессе бестигельной электронно-лучевой плавки происходило дополнительное очищение материала от примесей.

Пористость. Методом электроэрозионной резки из торцевых областей слитков были вырезаны образцы $10 \times 10 \times 1$ мм. На поверхностях образцов из сплавов W–V, W–Cr, W–Fe с содержанием легирующих добавок 1, 3, 5 ат. % установили наличие каверн с размерами до 1.5 мм (рис. 6). Расчет плотности этих сплавов после взвешивания показал значение 60–80% от теоретической плотности вольфрама, что говорит о высокой пористости слитков.

Образцы W и сплавов W–Mo, W–Re, W–Ta при визуальном осмотре выглядели монолитными. Взвешивание с последующим расчетом показало, что плотности изготовленных сплавов вольфрама с молибденом, танталом и рением соответствуют ожидаемым, что говорит о низком содержании пор в материале. После протравливания образцов в смеси азотной и плавиковой кислот можно четко видеть границы зерен. На примере сплава W–Mo

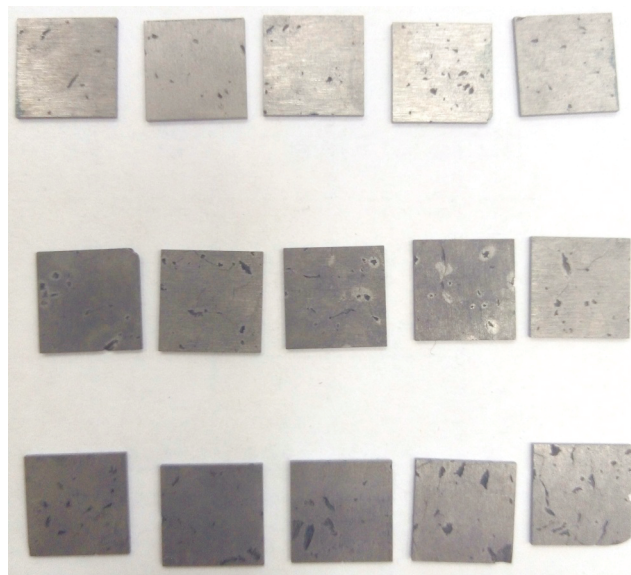


Рис. 6. Фотографии образцов сплавов W–Cr (верхний ряд), W–Fe (средний ряд), W–V (нижний ряд).

Таблица 5. Химический состав сплава W, легированного 5 ат. % Re

| Элемент | Содержание, частиц на миллион |
|----------------------------|-------------------------------|
| H | 4 |
| C | 17 |
| O | 100 |
| N | 6 |
| Ta | 300 |
| Re | 6.0% |
| W | Основа |
| Na, Mg, Si, Pm S, K, V, Cr | <0.01 |
| Al | 0.05 |
| Zn, Zr, Cd, Sn | <0.05 |
| Fe | 0.1 |
| Ni, Cu, | <0.02 |
| Pb, Bi | <0.2 |

это демонстрирует рис. 7, на котором представлены фотографии сплавов вольфрама с 1, 3 и 5% Mo. С ростом содержания молибдена в сплаве хрупкость материала возрастает, и при содержании 5% Mo образцы легко разламываются по границе зерен. Как можно видеть из рис. 7, зерна кристаллитов весьма крупные, характерный размер зерна превышает размер образца (10 мм). Рентгенографический анализ поверхностей образцов сплавов W–Re, W–Mo, W–Ta подтвердил, что данные материалы являются крупнокристаллическими.

Для исследования нанопористости из слитков W и сплавов W–Mo, W–Re, W–Ta были приготовлены образцы в виде дисков толщиной ~1 мм и диаметром 15 мм. Поверхности образцов визуально не содержали пор. Диски были подвергнуты травлению в смеси азотной, серной и плавиковой кислот, промыты в проточной и деонизованной воде. Далее образцы подвергли излому. Исследование нанопористости на свежих изломах дисков проводили на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU. Содержание легирующих элементов в сплавах определяли методом рент-

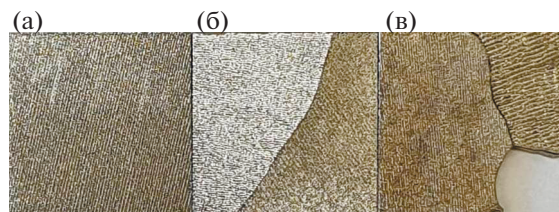


Рис. 7. Фотографии образцов сплавов вольфрама с молибденом: W–1Mo (а), W–3Mo (б), W–5Mo (в).

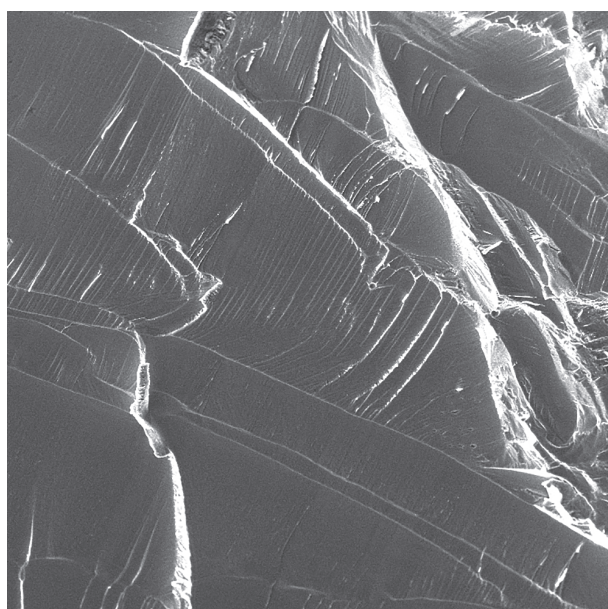


Рис. 8. Транскристаллический излом сплава W-5Ta.

генофлуоресцентного анализа на спектрометре СУР-02 РЕНОМ ФВ. Погрешность метода составляла $\pm 10\%$. Для примера на рис. 8 представлено изображение излома сплава W-5Ta. Нанопоры размером ≥ 20 нм в этих слитках не обнаружены.

Исследование шлифов слитков W-5Cr, F-5Fe, W-5V на растровом электронном микроскопе (см. рис. 9) выявило наличие пор с размером от единиц до сотен мкм в количестве более 1000 на мм^2 . Худший результат демонстрирует микрофотография слитка W-V: фактура поверхности напоминает губку. Более ясное представление о пористости материала дает микрофотография сечения сплава W-5V, вырезанного при помощи сфокусированного ионного пучка (см. рис. 10).

В отличие от сплавов W с Cr, Fe, V поверхность сплавов W-Ta не содержит полостей крупнее 1 мкм (рис. 9г).

Таким образом, с тяжелыми примесями – Mo, Ta, Re – получены хорошие крупнокристаллические сплавы с весьма низкой плотностью пор, тогда как материалы, полученные при легировании вольфрама легкими элементами – Fe, Cr, V, содер-

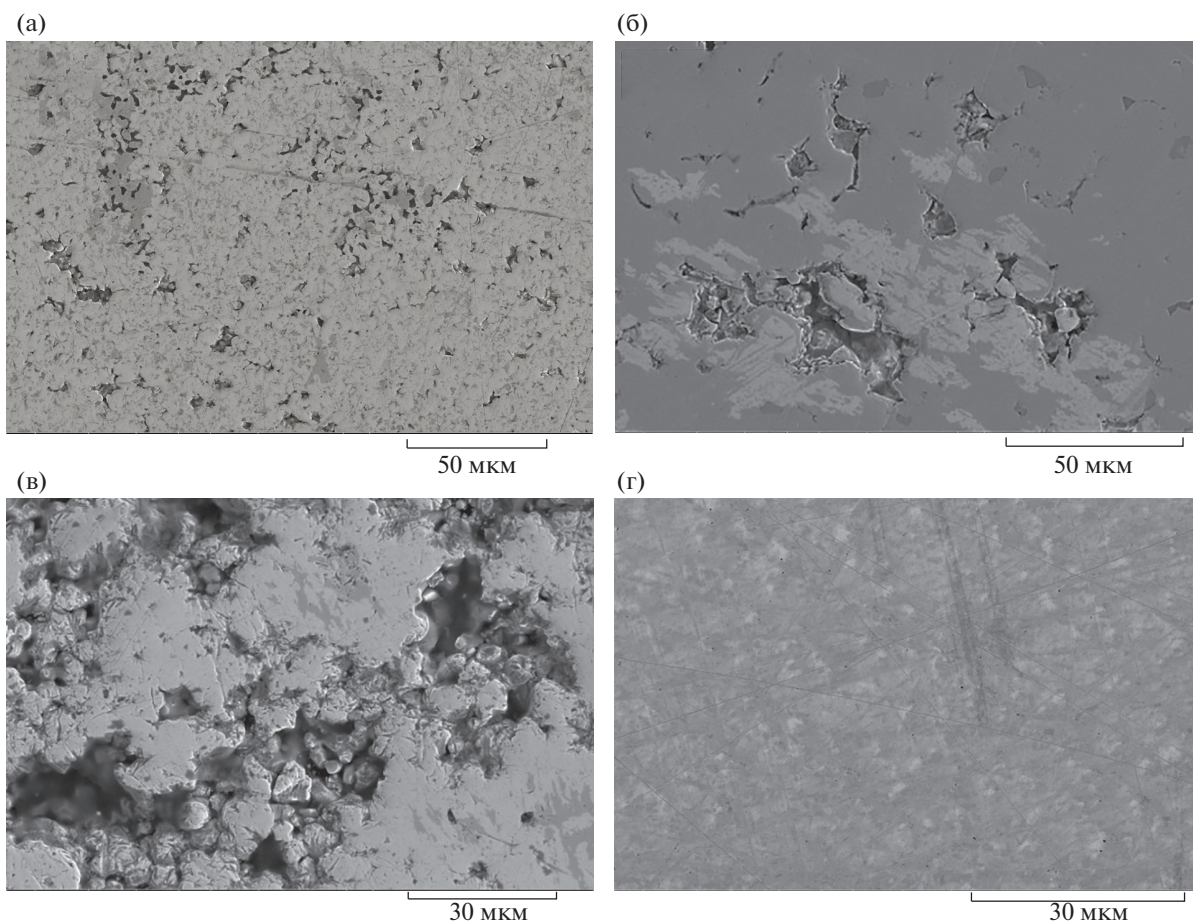


Рис. 9. Микроструктура поперечных шлифов сплавов, изображения получены на растровом электронном микроскопе: W-5Cr (а), W-5Fe (б), W-5V (в), W-5Ta (г).

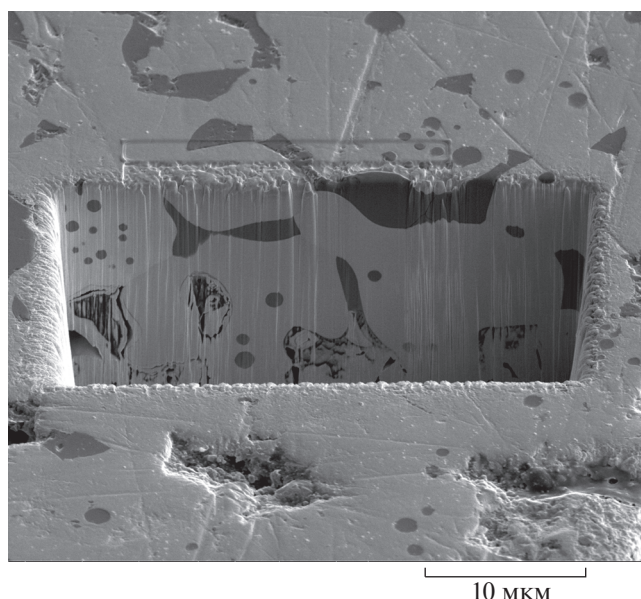


Рис. 10. Поперечное сечение слитка W–5% V, полученное при помощи фокусированного ионного пучка.

жат большое количество полостей. Последнее объясняется тем, что температуры кипения железа, хрома и ванадия ниже температуры плавления вольфрама и при нагревании заготовки выше температуры плавления легирующих добавок происходит закипание и высвобождение этих добавок в газообразной форме.

Равномерность распределения легирующей добавки была исследована методом энергодисперсионной спектроскопии. Полученные карты распределения примесей приведены на рис. 11. Выявленная неоднородность распределения легирующей добавки в слитках W–5Cr, W–5Fe, W–5V свидетельствует о том, что эти материалы представляют собой матрицу вольфрама с вкраплениями введенных добавок. Таким образом, требование создать гомогенные крупнокристаллические сплавы не достигнуто для добавок Cr, Fe, V. Напротив, в материалах W–Mo, W–Ta, W–Re легирующая добавка равномерно распределена по объему. Типичное рас-

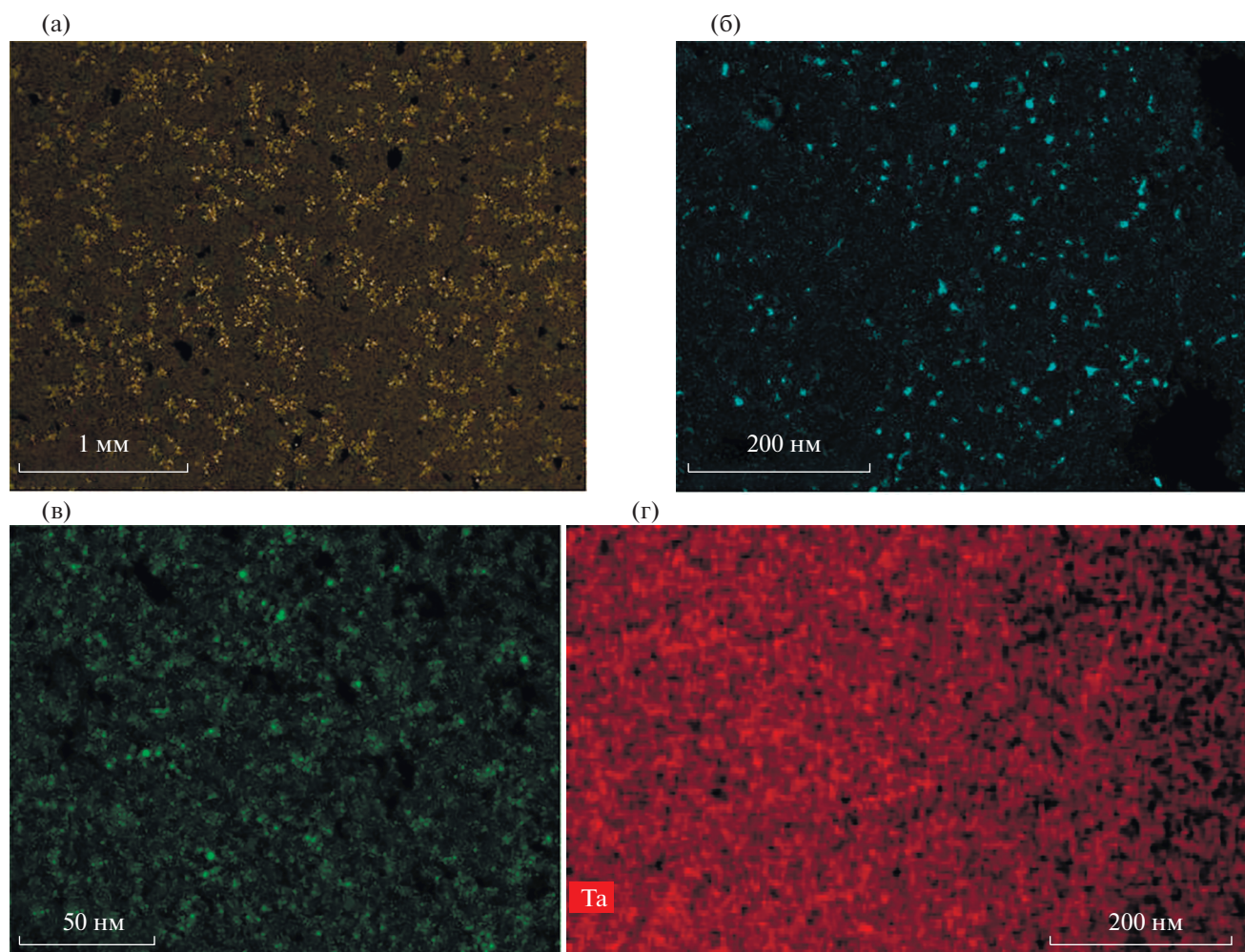


Рис. 11. Распределение легирующей добавки по сечению материала: W–5% Cr (а), W–5% Fe (б), W–5% V (в), W–5Ta (г).

пределение тугоплавкой легирующей добавки в сплаве вольфрама иллюстрирует рис. 11г.

Таким образом, использованный метод подходит для создания крупнокристаллических сплавов вольфрама с тугоплавкими добавками Mo, Re, Ta, но непригоден в случае легкоплавких добавок Fe, Cr, V.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для производства крупнокристаллических сплавов вольфрама был применен метод бестигельной электронно-лучевой плавки. Данным методом удалось получить крупнокристаллические слитки W и сплавов W–Re, W–Ta, W–Mo с содержанием легирующей добавки 1, 3, 5 ат. % и низким содержанием примесей. В полученных материалах легирующие добавки равномерно распределены по объему. Размер зерна в перечисленных сплавах превышает 1 см.

Метод бестигельной электронно-лучевой плавки оказался непригодным для производства крупнокристаллических сплавов вольфрама с легкоплавкими добавками Fe, Cr, V, поскольку полученные материалы содержат большое количество полостей от микро- до миллиметрового размера, а легирующие элементы присутствуют в виде вкраплений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-72-10162.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Ефименко Л.Н., Юрченко М.И.* Защита вольфрама от окисления при высоких температурах. М.: Атомиздат, 1968.
2. *Голубева А.В., Черкез Д.И.* Накопление водорода в разработанных для термоядерных установок сплавах вольфрама (обзор) // Вопросы атомной науки и техники. Серия термоядерный синтез. 2018. Т. 41. Вып. 4. С. 26–37.
3. *Qiang Zhao, Zheng Zhang, Mei Huang, Xiaoping Ouyang.* Effects of Transmutation Elements in Tungsten // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 162. P. 133–139.
4. *Колотов В.П.* Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов: Дис. ... докт. хим. наук. 2007.
5. *Kurishita H., Kitsunai Yu., Shibayama T., Kayano H. et al.* Development of Mo Alloys with Improved Resistance to Embrittlement by Recrystallization and Irradiation // J. Nucl. Mater. 1996. V. 233–237. P. 557–564.
6. *Diyou Jiang, Qing Zhou, Li Xue, Tao Wang et al.* First-Principles Study the Phase Stability and Mechanical Properties of Binary W–Mo Alloys // Fusion Eng. Des. 2018. V. 130. P. 56–61.
7. *Зеликман А.Н., Никитина Л.С.* Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.
8. *Ратников Д.Г.* Бестигельная зонная плавка. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
9. *Черепашин А.А., Колтунов И.И., Кузнецов В.А.* Материаловедение. М.: КноРус, 2011.
10. *Suresh Telu, Patra A., Sankaranarayana M., Mitra R. et al.* Microstructure and Cyclic Oxidation Behavior of W–Cr Alloys Prepared by Sintering of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 36. P. 191–203.
11. *Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г.* Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991.

ПОПРАВКА

DOI: 10.31857/S0002337X21120162

К статье *Е. Д. Политовой, Г. М. Калевой, Д. А. Бельковой, А. В. Мосунова, Н. В. Садовской, Д. А. Киселева, Т. С. Ильиной, В. В. Шварцмана* “Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства модифицированных керамик $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ ($x = 0-0.1$)”, опубликованной в № 9, 2021, Т. 57, С. 991–998.

Раздел “БЛАГОДАРНОСТЬ” следует читать в нижеследующем варианте:

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского сообщества (НННО) в рамках научного проекта № 21-53-12005; госзаданий Минобрнауки РФ по теме № 45.22 (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2); проекта № 0718-2020-0031 и госзаданий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.