

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 7, 2021

- Электрические свойства кремния, легированного марганцем методом высокотемпературной диффузии
М. К. Бахадирханов, Х. М. Илиев, М. О. Турсунов, С. Б. Исамов, С. В. Ковешников, М. Х. Маджитов 685
- Термическое оксидирование поверхности монокристаллического GaAs, обработанной в парах серы
И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопевцев, А. И. Донцов, Ю. В. Сыров, А. С. Ковалева, О. С. Тарасова 693
- Спектры экситонной люминесценции и электрофизические характеристики фоточувствительных слоев CdSe, выращенных на слюде в квазизамкнутом объеме
В. И. Чукита, Э. А. Сенокосов, В. Г. Суринов, И. Н. Один, М. В. Чукичев, В. С. Феценко 700
- Получение и исследование термоэлектрических свойств антимонида цинка
Л. Д. Иванова, Ю. В. Гранаткина, А. Г. Мальчев, И. Ю. Нихезина, Д. С. Никулин, М. И. Залдастанишвили, С. П. Криворучко, В. В. Новиньков, Е. Р. Щедров 705
- Взаимодействие углеродных волокон с расплавом Ti–Al в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза
А. Е. Сычев, С. Г. Вадченко, А. С. Шукин, О. Д. Боярченко 715
- Особенности магнитных свойств и критических токов сверхпроводящих боридов родия YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$
Г. С. Бурханов, С. А. Лаченков, В. А. Власенко, Е. П. Хлыбов, С. Ю. Гаврилкин 720
- Селективное получение олефинов в превращениях спиртов $\text{C}_2\text{--C}_3$ на фосфатах со структурой NASICON
А. Б. Ильин, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, А. Б. Ярославцев 727
- Получение и исследование монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и эрбием
С. М. Маслобоева, И. Н. Ефремов, И. В. Бирюкова, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников 735
- Теплоемкость и термическое расширение гафната тербия
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев 745
- Синтез, структура и теплоемкость твердых растворов $\text{Vi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$)
Л. Т. Денисова, Л. Г. Чумилина, Ю. Ф. Каргин, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов, Г. В. Васильев 749
- Исследование возможности механохимически стимулированного термического синтеза моноалюминатов лития из смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$
Н. В. Еремина, И. А. Бородулина 755
- Закономерности синтеза кобальтового сплава в режиме горения при дисперсном и дисперсионном модифицировании
К. В. Захаров, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид, Н. Ю. Хоменко 762
- Структура и термодинамические свойства титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$
Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Ю. Ф. Каргин, В. В. Рябов, Л. Г. Чумилина, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов 768

Структурообразование и тепловое расширение фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr) <i>Е. Р. Перова, П. А. Майоров, Е. А. Асабина, В. И. Петьков, А. М. Ковальский</i>	776
Критерии применимости многократного дистилляционного или кристаллизационного рафинирования взамен однократного при заданных производительности и выходе <i>А. И. Кравченко</i>	783
Температурная зависимость диффузионного числа Пекле в процессах сублимации некоторых простых веществ <i>А. И. Кравченко, А. И. Жуков</i>	789
Исследование радиационной и гидролитической устойчивости керамики на основе фосфата $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ со структурой ксенотима <i>Д. А. Михайлов, Е. А. Потанина, А. И. Орлова, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, О. А. Белкин, Н. В. Сахаров, В. А. Скуратов, Н. С. Кирилкин, В. Н. Чувильдеев</i>	796

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФУЗИИ

© 2021 г. М. К. Бахадирханов¹, Х. М. Илиев¹, М. О. Турсунов²*,
С. Б. Исамов¹, С. В. Ковешников¹, М. Х. Маджитов¹

¹Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2, Ташкент, 100095 Узбекистан

²Термезский государственный университет, Баркамол авлод, 43, Термез, 190111 Узбекистан

*e-mail: mtursunov@tersu.uz

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

Изучены свойства кремния марки КДБ-5, легированного марганцем методом диффузии в области температур 1100–1300°C. Показано, что с повышением температуры диффузии в области 1175–1300°C происходит уменьшение концентрации электроактивных атомов марганца и при $t = 1300^\circ\text{C}$ их количество становится значительно меньше, чем концентрация исходной примеси бора. Это может быть связано с образованием электронейтральных квазимолекулярных комплексов между атомами кислорода и марганца, находящимися в соседних узельных состояниях. При образовании электронейтральных комплексов формируются тетраэдрические ячейки типа $\text{Si}_2\text{O}_m\text{Mn}$ в решетке кремния, слабо нарушающие ее периодичность, но существенно отличающиеся по свойствам от элементарной ячейки кремния. Природа химической связи в них ионно-ковалентная, энергия связи электрона иная. При увеличении концентрации таких тетраэдрических ячеек могут образовываться их комбинации, вплоть до образования нанокристаллов новой фазы, которая будет иметь свои фундаментальные параметры.

Ключевые слова: кремний, диффузия марганца, кислород, электронейтральный комплекс, растворимость

DOI: 10.31857/S0002337X21070010

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] показано, что в кремнии, легированном марганцем, наблюдается ряд новых физических явлений: аномально высокая примесная фотопроводимость в области $\lambda = 1.1\text{--}8$ мкм, очень большое отрицательное магнетосопротивление при комнатной температуре, возможность изменения магнетосопротивления материала как собственным, так и примесным ($\lambda = 1\text{--}3$ мкм) светом.

В работах [1–4] диффузия атомов марганца проводилась в области $t = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. При этом авторы утверждают, что максимальная концентрация электроактивных атомов марганца в кремнии составляет $N = 7 \times 10^{15}$ см⁻³, что в 5–6 раз меньше, чем растворимость атомов марганца при данной температуре. В работах [5, 6] при изучении диффузии изотопов марганца ⁶¹Mn установлено, что растворимость марганца с повышением температуры увеличивается по закону $N = 2.5 \times 10^{23} \exp\left(-\frac{2.1}{kT}\right)$ и достигает $N \sim 5 \times$

$\times 10^{16}$ см⁻³. Такие условия диффузии позволяют за счет роста концентрации электроактивных атомов марганца существенно расширить функциональные возможности кремния, легированного марганцем, в области оптоэлектроники и спинтроники.

Целью данной работы является изучение свойств кремния марки КДБ-5, легированного марганцем методом диффузии в области $t = 1100\text{--}1300^\circ\text{C}$, в том числе определение концентрации электроактивных атомов марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний (марки КДБ-5) p -типа с $\rho = 5$ Ом см, полученный методом Чохральского (I группа) и бестигельной зонной плавки (II группа). В этих образцах концентрация кислорода N_{O_2} составляла $(5\text{--}6) \times 10^{17}$ и $\sim 10^{16}$ см⁻³ соответственно. Плотность дислокаций – 10^3 см⁻². Размеры образцов $8 \times 4 \times 0.8$ мм. Механическая и химическая обработки для всех образцов были

идентичными. Диффузия марганца проводилась из газовой фазы в откачанных кварцевых ампулах с остаточным давлением не более $p \sim 10^{-4}$ мм рт. ст., в каждой ампуле располагалось по пять образцов для каждой группы. Температура диффузии составляла 1100–1300°C с шагом $\Delta t = 25^\circ\text{C}$, время диффузии $\tau = 1$ ч. В качестве диффузанта был использован металлический марганец с чистотой 99.999%. Диффузия проводилась по технологии [7, 8], позволяющей исключить эрозию поверхности образцов, которая имеет место при обычной технологии диффузии. После легирования марганцем, образцы шлифовались со всех сторон по 50 мкм для удаления поверхностного слоя силицидов марганца.

Электрические параметры образцов определяли методом эффекта Холла, а фотоэлектрические свойства – на установке ИКС-14, снабженной специальным криостатом. Магнитные свойства исследовали в интервале 0–2 Тл. Равномерность легирования проверялась методом послойной шлифовки: с поверхности сошлифовывалось по 50 мкм до половины толщины образцов. Как показали результаты исследования распределения удельного сопротивления методом сопротивления растекания, во всех случаях образцы были равномерно легированы по объему. Для всех образцов контакты наносили методом химического осаждения никеля из гипофосфитного раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены электрические параметры I группы образцов, легированных в интервале температур 1100–1300°C. Видно, что после диффузии при $t = 1100^\circ\text{C}$ образцы сохраняли свой тип проводимости (p -тип), но их удельное сопротивление выросло до $\rho = (5-6) \times 10^3$ Ом см, т.е. получен сильно компенсированный кремний, что и соответствует результатам [9]. В результате диффузии при 1125 и 1150°C образцы изменили тип проводимости на n , удельное сопротивление стало 5×10^3 и 2×10^2 Ом см соответственно. Эти данные показывают, что с повышением температуры диффузии концентрация электроактивных атомов марганца увеличивается. Однако в случае диффузии при 1175 и 1200°C наблюдается обратный эффект: образцы оставались n -типа проводимости, но их удельное сопротивление не уменьшалось, а увеличивалось до 3×10^3 и 4×10^4 Ом см соответственно. При дальнейшем увеличении температуры диффузии в интервале 1225–1300°C происходит инверсия проводимости к исходному p -типу, а удельное сопротивление уменьшается. При $t = 1300^\circ\text{C}$ образцы приобретают исходные параметры: p -тип проводимости, $\rho = 5-7$ Ом см.

Эти данные показывают, что с повышением температуры диффузии в области 1175–1300°C

происходит уменьшение концентрации электроактивных атомов марганца и при $t = 1300^\circ\text{C}$ их количество становится значительно меньше, чем концентрация исходной примеси бора. Однако, согласно результатам [8, 9], растворимость атомов марганца увеличивается с ростом температуры диффузии и достигает своего максимального значения при $t = 1300^\circ\text{C}$. Чтобы убедиться в том, что это аномальное поведение марганца не связано с генерацией термодоноров, изучено влияние отжига в интервале 1100–1300°C для образцов без марганца (при таких же условиях термообработки и скорости охлаждения). Как видно из табл. 1, в таких образцах не происходит существенного изменения электрических параметров, что свидетельствует о достаточно низкой концентрации термодоноров, генерируемых в таких условиях термоотжига. Поэтому мы предполагаем, что аномальное поведение концентрации электроактивного марганца в кремнии в процессе диффузии при $t = 1175-1300^\circ\text{C}$ может быть связано с изменением состояния атомов марганца в решетке кремния. Это предположение подтверждают следующие экспериментальные данные.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости фотопроводимости (ФП) образцов p -типа с одинаковым удельным сопротивлением ($\rho = (5-6) \times 10^3$ Ом см), полученных при температуре диффузии $t = 1100^\circ\text{C}$ (кривая 1) и 1225°C (кривая 2). Видно, что зависимости существенно различаются как по энергии квантов начала фотоответа, так и по фоточувствительности в исследуемой области спектра.

Магнетосопротивление вышеуказанных образцов представлено на рис. 2. В образцах, легированных при $t = 1100^\circ\text{C}$, наблюдается аномально большое отрицательное магнетосопротивление при $T = 300$ К, которое соответствует результатам работы [10], а в образцах с таким же удельным сопротивлением, но полученных при диффузии при $t = 1225^\circ\text{C}$, наблюдается лишь небольшое положительное магнетосопротивление.

Как видно из табл. 1, подвижность дырок в образцах, полученных при $t = 1100^\circ\text{C}$, имеет аномально малые значения $\mu_p = 80-90$ см²/(В с), а в образцах, легированных при $t = 1225^\circ\text{C}$, $\mu_p = 250-290$ см²/(В с).

Авторы работы [11], которые получили в образцах кремния, легированного марганцем при $t = 1050-1100^\circ\text{C}$, высокую примесную ФП в области $\lambda = 1.5-8$ мкм, аномально большое ОМС при $T = 300$ К, а также малые значения подвижности дырок в компенсированных образцах, объясняют эти явления формированием многозарядных нанокластеров, состоящих из четырех атомов марганца в состоянии двукратной ионизации (Mn^{2+}) и находящихся в ближайших межузельных поло-

Таблица 1. Электрические параметры I группы образцов, легированных в интервале температур 1100–1300°C (исходный материал – монокристаллический кремний марки КДБ-5 *p*-типа с $\rho = 5$ Ом см, полученный методом Чохральского)

$t, ^\circ\text{C}$	Тип проводимости	ρ , Ом см	μ , см ² /(В с)	n , см ⁻³
Исходный образец	<i>p</i>	5.5	250	4.5×10^{15}
1100	<i>p</i>	$(4-8) \times 10^3$	90–110	$(1.6-1.8) \times 10^{13}$
	<i>p</i>	5.2	225	3.5×10^{15}
1125	<i>n</i>	$(3-4) \times 10^3$	900–930	2×10^{12}
	<i>p</i>	6	241	4.2×10^{15}
1150	<i>n</i>	$(2.3-3) \times 10^2$	1000–1050	$(2.5-1.6) \times 10^{13}$
	<i>p</i>	10	214	1.9×10^{15}
1175	<i>n</i>	$(2.1-3) \times 10^3$	1090–1120	2.2×10^{12}
	<i>p</i>	11	245	1.2×10^{15}
1200	<i>n</i>	$(1.5-2) \times 10^4$	1100–1120	4×10^{11}
	<i>p</i>	5.5	285	3.9×10^{15}
1225	<i>p</i>	$(5-7) \times 10^3$	210	5×10^{12}
	<i>p</i>	5.4	235	4.9×10^{15}
1250	<i>p</i>	$(2-2.1) \times 10^2$	220–250	$(1.2-4) \times 10^{14}$
	<i>p</i>	6	275	3.7×10^{15}
1275	<i>p</i>	25–40	250–260	$(3.8-4.1) \times 10^{14}$
	<i>p</i>	5.6	215	5.8×10^{15}
1300	<i>p</i>	5–7	260–270	$(3.5-3.8) \times 10^{15}$
	<i>p</i>	5.9	221	4.8×10^{15}

Примечание. Под чертой приведены данные для нелегированных образцов.

жениях в решетке кремния вокруг атома бора. Полученные нами результаты при легировании кремния марганцем в области температур 1200–1300°C позволяют предполагать, что в таких условиях кластеры или не формируются, или разрушаются – следовательно, их концентрация становится достаточно низкой.

Тогда возникает вопрос, что происходит с атомами марганца в решетке кремния при их диффузии в области температур 1170–1300°C.

Мы предполагаем, что поведение атомов марганца может быть связано с образованием электронейтральных комплексов с ионно-ковалентной связью между атомами кислорода и марганца. Подтверждением этого предположения могут служить следующие факты.

Как показано в работе [12], в кремнии, легированном серой (селеном) и марганцем, происходит образование электронейтральных комплексов. Оптимальные температуры формирования

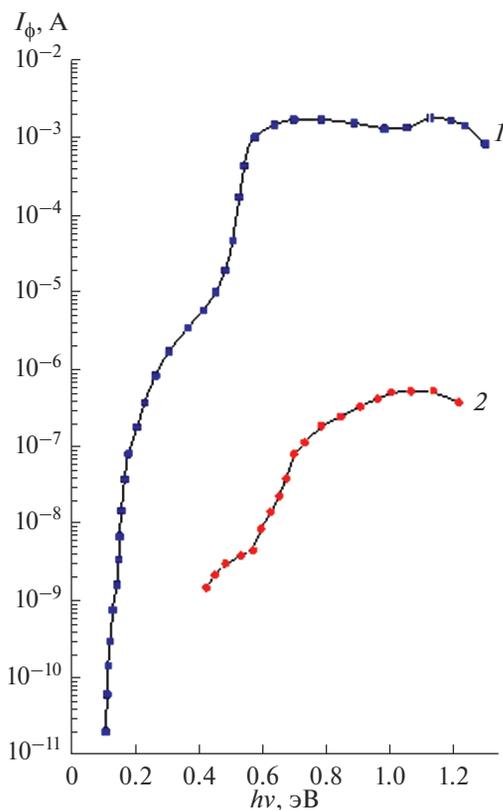


Рис. 1. Спектральные зависимости ФП образцов кремния ($\rho = 4 \times 10^3$ Ом см, $E = 5$ В/см, $T = 100$ К), легированных Mn при $t = 1100$ (1), 1225°C (2).

таких комплексов MnS и MnSe составляют 1100 и 820°C соответственно.

Как видно из табл. 2, в образцах II группы, т.е. в случае кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки с концентрацией кислорода $N_{\text{O}_2} \leq 10^{16}$ см $^{-3}$, легированных марганцем в тех же условиях, как и I группа, получаются иные результаты. В интервале температур диффузии 1200 – 1300°C образцы получаются n -типа, но удельное сопротивление с повышением температуры диффузии несколько увеличивается. Таким образом, в этих образцах не происходит инверсии знака проводимости с ростом температуры диффузии. Это может быть связано с тем, что при более высоких температурах диффузии (1250 – 1300°C) концентрации атомов марганца больше, чем концентрация кислорода в кремнии, т.е. часть атомов марганца остаются не связанными в комплексы и определяют электрические свойства материала.

Как известно [13], максимальная скорость генерации термодоноров в кремнии достигается при отжиге в диапазоне температур 450 – 500°C . Поэтому нами исследовалось влияние отжига при таких температурах (в течение $\tau = 1$ – 10 ч) на параметры контрольных (нелегированных) об-

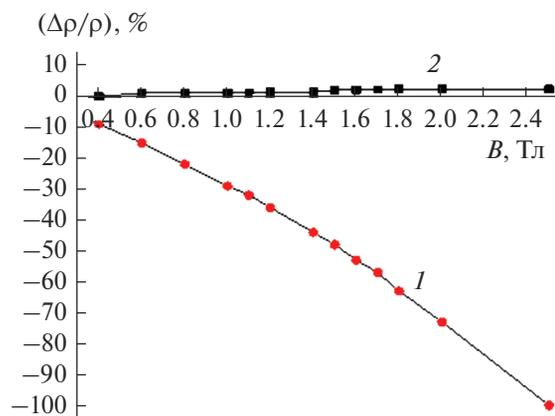


Рис. 2. Магнетосопротивление в образцах с одинаковыми электрофизическими параметрами, легированных Mn при $t = 1100$ (1), 1225°C (2).

разцов p -типа с $\rho = 5$ Ом см и образцов, легированных Mn при $t = 1300^\circ\text{C}$ (которые приобрели после легирования Mn параметры (табл. 1, последняя строка), близкие к исходным). Исходные образцы после дополнительного отжига использовались как контрольные для сравнения.

Результаты этих исследований представлены на рис. 3. В контрольных образцах, отожженных в течение $\tau > 5$ ч, наблюдается повышение удельного сопротивления, что свидетельствует о генерации термодоноров (кривая 1). В то же время электрические параметры образцов, легированных марганцем, остаются практически без изменений (кривая 2). Это свидетельствует о низкой концентрации межзельного кислорода в этих образцах.

На основе полученных результатов мы предлагаем, что происходит формирование электронейтральных комплексов за счет взаимодействия между атомами марганца и кислорода. В использованных условиях диффузии возможно как узельное, так и межзельное расположение атомов марганца и кислорода.

В первом случае атомы марганца и кислорода находятся в соседних узлах решетки кремния (рис. 4а). При этом атомы кислорода и марганца образуют устойчивые комплексы с ионно-ковалентной связью. Доказательством этой возможности могут служить следующие факты.

При высоких температурах отжига $t > 1250^\circ\text{C}$ концентрация вакансий существенно увеличивается, это стимулирует переход атомов кислорода и марганца из межзельного состояния в узел. Этот процесс начинается вблизи 1150°C и должен достичь максимума при $t = 1300^\circ\text{C}$. В результате формирования электронейтральных комплексов создаются новые тетраэдрические ячейки типа Si_2OMn , которые не нарушают тетраэдрическую решетку кремния и одновременно обеспечивают более выгодное термодинамическое состояние

Таблица 2. Электрические параметры II группы образцов, легированных в интервале температур 1100–1300°C (исходный материал – монокристаллический кремний марки КДБ-5 *p*-типа с $\rho = 5$ Ом см, полученный методом бестигельной зонной плавки)

$t, ^\circ\text{C}$	Тип проводимости	ρ , Ом см	μ , см ² /(В с)	n , см ⁻³
Исходный образец	<i>p</i>	5.5	250	4.5×10^{15}
1100°C	<i>p</i>	5×10^3	100	1.25×10^{13}
	<i>p</i>	5.2	225	3.5×10^{15}
1125°C	<i>n</i>	$(4-4.2) \times 10^3$	870	2.3×10^{12}
	<i>p</i>	6	241	4.2×10^{15}
1150°C	<i>n</i>	$(2.7-3) \times 10^2$	950	2.5×10^{13}
	<i>p</i>	15	214	1.9×10^{15}
1175°C	<i>n</i>	$(1.8-2) \times 10^2$	1000–1050	3.1×10^{13}
	<i>p</i>	21	245	1.2×10^{15}
1200°C	<i>n</i>	$(3-4) \times 10^2$	1100	1.6×10^{13}
	<i>p</i>	5.5	285	3.9×10^{15}
1225°C	<i>n</i>	$(5-6) \times 10^2$	1150	9×10^{12}
	<i>p</i>	5.4	235	4.9×10^{15}
1250°C	<i>n</i>	$(1.5-2) \times 10^2$	1050	$(12.7-2) \times 10^{13}$
	<i>p</i>	6	275	3.7×10^{15}
1275°C	<i>n</i>	$(8-4) \times 10^2$	1100	7.1×10^{12}
	<i>p</i>	5.6	215	5.8×10^{15}
1300°C	<i>n</i>	$(1.2-1.5) \times 10^3$	1100	4.5×10^{12}
	<i>p</i>	5.9	221	4.8×10^{15}

Примечание. Под чертой приведены данные для нелегированных образцов.

системы, чем то, когда атомы О и Mn находятся в междоузлиях, создавая вокруг себя как деформационный, так и электрический потенциалы.

Второй вариант – электронейтральные комплексы формируются из междоузельных атомов кислорода и марганца (рис. 4б), что также обеспечивает уменьшение концентрации электроактивных атомов марганца. Если действительно существует взаимодействие между междоузельными атомами марганца и кислорода, то этот процесс должен существовать во всем интервале температур диффузии (1000–1300°C), а не только при вы-

соких температурах. Также следует отметить, что при формировании электронейтральных комплексов с участием междоузельных атомов марганца и кислорода может произойти деформация решетки из-за значительного ионного радиуса заряженного марганца или кислорода. Поэтому мы считаем, что механизм формирования электронейтральных комплексов из примесных атомов, находящихся в соседних узельных состояниях, более вероятен.

Третий механизм уменьшения концентрации электроактивных атомов марганца с ростом тем-

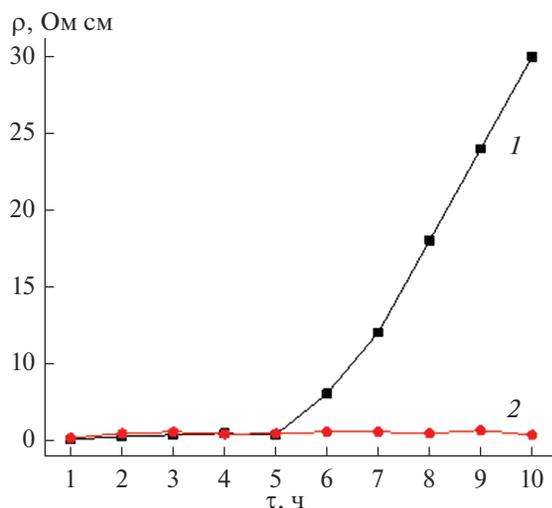


Рис. 3. Влияние времени термоотжига на удельное сопротивление: 1 – контрольный образец после дополнительного отжига 450–500°C (исходный кремний, не подвергавшийся термообработке при температуре диффузии марганца 1300°C), 2 – легированный марганцем при $t = 1300^\circ\text{C}$.

пературы диффузии может заключаться в процессе компенсации доноров межузельных атомов марганца возникающими при термообработке акцепторами. Потенциально такими акцепторами могут быть атомы марганца, находящиеся в узельных положениях [14].

Концентрация таких атомов также будет расти с ростом температуры диффузии за счет усиления генерации вакансий в решетке кремния. Однако в известных нам работах такая самокомпенсация не наблюдалась.

Кроме того, в этом случае сложно объяснить несомненную роль атомов кислорода в этом процессе.

Еще один потенциально возможный механизм – образование сложных комплексов из атомов кремния, кислорода и марганца, проявляющих акцепторные свойства. О существовании таких комплексов нам также ничего не известно.

Возможные структуры комплексов марганец–кислород. С формальной точки зрения, такие образования могут иметь состав $\text{Mn}_m\text{O}_n\text{Si}_k$ (где k определяется необходимостью “достройки” такого комплекса до тетраэдрической решетки кремния) с различными возможными зарядовыми состояниями всех атомов. При этом должны удовлетворяться следующие требования: тетраэдричность окружающих связей с решеткой, отсутствие механических напряжений и наличие таких электронных конфигураций входящих атомов, которые обеспечат стабильные химические связи внутри комплекса.

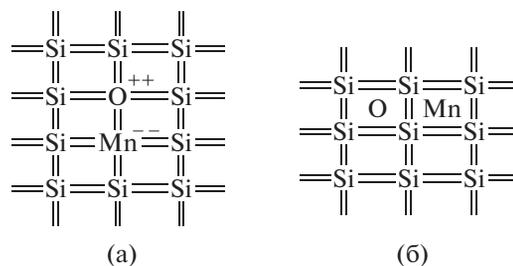


Рис. 4. Возможные варианты образования комплексов кислород–марганец в решетке кремния: атомы кислорода и марганца находятся в соседних узлах решетки кремния (а), в междоузлиях решетки кремния (б).

Для простейшего случая, когда $m = n = 1$, комплекс марганец–кислород формально может иметь структуры $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{2-}$, Mn^+O^- , Mn^0O^0 , Mn^-O^+ , $\text{Mn}^{2-}\text{O}^{2+}$, дополненные необходимым количеством атомов кремния k для достройки решетки.

Необходимо особо подчеркнуть, что в таких комплексах обычные понятия о валентности ионов и их электроотрицательности могут видоизменяться, так как комплекс это не изолированная молекула марганец–кислород и не кристалл из таких молекул, а часть кристаллической решетки кремния, и должен обеспечиваться минимум свободной энергии системы именно в окружающей кремниевой решетке.

1. Структура $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{2-}$. Связь между атомами ионная, что соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. Такая структура соответствует традиционному представлению о химической связи кислорода с металлами. Сумма ионных радиусов O^{2-} (0.14 нм) и Mn^{2+} (0.083 нм) равная 0.223 нм, практически совпадает с двумя ковалентными радиусами кремния 2×0.111 нм, поэтому напряжений в решетке не возникает. Однако в этом случае атом кислорода, имея полностью достроенную (инертную) внешнюю оболочку, не может эффективно взаимодействовать с окружающими тремя атомами кремния, связи которых будут оборваны. Даже если предположить замыкание связей двух атомов кремния на соседа, одна оборванная связь остается, что приведет к возможности отрыва не участвующего в связи электрона и проявлению электрической активности. Марганец в состоянии Mn^{2+} также обладает устойчивой внешней оболочкой, и, соответственно, возникают аналогичные проблемы с внешними решеточными связями.

2. Структура Mn^+O^- . Связь между атомами ионная, что соответствует электроотрицательности этих атомов. В этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (7-электронную) внешнюю оболочку, может эффективно взаимодействовать с одним окружающим атомом кремния, образуя подобие ионной связи кисло-

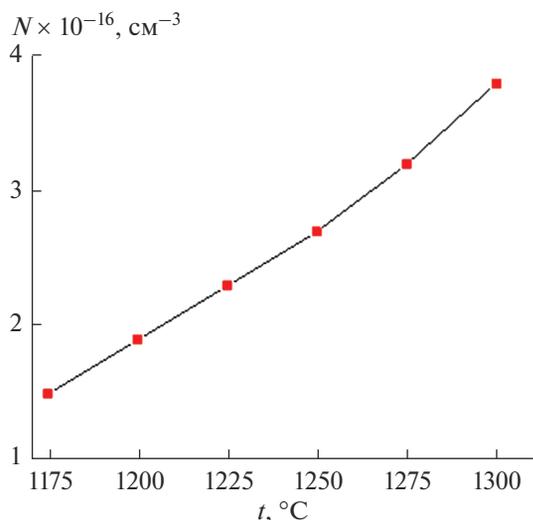


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации комплексов.

род—кремний, остальные две связи будут оборваны. Если предположить замыкание связей двух атомов кремния на соседа, то электрическая активность кислорода будет отсутствовать. Марганец в состоянии Mn^+ также имеет один сравнительно слабо связанный электрон и может эффективно взаимодействовать с одним окружающим атомом кремния, образуя подобие ионной связи, остальные две связи будут оборваны. Если предположить замыкание связей двух атомов кремния на соседа, то электрическая активность марганца также будет отсутствовать.

3. *Структура Mn^0O^0 .* Возможный тип связи между атомами ковалентный, что не соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. Однако в этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (6-электронную) внешнюю оболочку, должен проявить свои акцепторные свойства по отношению к окружающим атомам кремния. Марганец в состоянии Mn^0 также не обладает устойчивой внешней оболочкой, и, соответственно, возникают проблемы с внешними связями.

4. *Структура Mn^-O^+ .* Возможный тип связи между атомами ионный, что не соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. В этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (5-электронную) внешнюю оболочку, может эффективно взаимодействовать с тремя окружающими атомами кремния по типу ковалентной связи, два остальных электрона кислорода будут избыточны, создавая возможность электрической активности. Марганец в состоянии Mn^- также не обладает устойчивой внешней оболочкой, и, соответственно, возникает возможность электрической активности.

5. *Структура $\text{Mn}^{2-}\text{O}^{2+}$.* Возможный тип связи между атомами ионный, что не соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. В этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (4-электронную) внешнюю оболочку, может эффективно взаимодействовать с тремя окружающими атомами кремния и марганцем по типу ковалентной связи. Связь $\text{Mn}-\text{O}$ получается ионно-ковалентной. Электрическая активность должна отсутствовать. Марганец в состоянии Mn^{2-} также имеет 4-электронную внешнюю оболочку, обеспечивающую существование тетраэдрических ковалентных связей со своими соседями без образования электрической активности.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что единственно возможной структурой комплекса, обеспечивающей отсутствие электрической активности, тетраэдричность окружающих связей с решеткой и наличие таких электронных конфигураций входящих атомов, которые обеспечат стабильную химическую связь, будет $\text{Mn}^{2-}\text{O}^{2+}$.

Конфигурация Mn^-O^+ из-за наличия двух обрывов тетраэдрических ковалентных связей с решеткой должна быть менее стабильной.

На основе полученных результатов можно утверждать, что в области высоких температур диффузии ($t > 1175^\circ\text{C}$) происходит самоорганизация электронейтральных комплексов, содержащих атомы кислорода и марганца, находящиеся в соседних узловых положениях в решетке кремния. При образовании комплексов формируются новые тетраэдрические ячейки типа Si_2OMn в решетке кремния, существенно отличающиеся по свойствам от ячейки кремния. Природа химической связи в них ионно-ковалентная, кроме того, энергия связи электрона другая. При увеличении концентрации таких элементарных ячеек могут образовываться различные их комбинации вплоть до образования нанокристаллов новой фазы, которая будет иметь свои фундаментальные параметры.

На рис. 5 представлена расчетная температурная зависимость концентрации таких комплексов. Концентрация определялась как разность растворимости атомов Mn в интервале $1175-1300^\circ\text{C}$ и концентрации электроактивных атомов Mn в образцах, полученных после диффузии: $N = N_{\text{Mn}}^0 - N_{\text{Mn}}^1$, где N_{Mn}^0 — растворимость марганца при данной температуре диффузии, N_{Mn}^1 — концентрация электроактивных атомов марганца при этой же температуре. Для компенсированных образцов $N_{\text{Mn}}^1 = p_0 - p_1$, для перекомпенсированных образцов $N_{\text{Mn}}^1 = p_0 + n + f_1(E_1) + f_2(E_2)$, где p_0 — концентрация дырок в исходном материале, p_1 — концентрация дырок в компенсированных образцах, $f_1(E_1)$ — степень заполнения первого энергетического уровня марганца, $f_2(E_2)$ — степень заполне-

ния второго энергетического уровня марганца. Значения p_0, p_1, n , а также $f_1(E_1), f_2(E_2)$ определены при решении уравнения нейтральности с использованием результатов измерения эффекта Холла и значений энергетических уровней марганца в кремнии ($E_1 = E_c - 0.27$ эВ и $E_2 = E_c - 0.5$ эВ) [15, 16]. Как видно из рис. 5, концентрация комплексов с ростом температуры диффузии растет и при 1300°C достигает $N \sim (3-4) \times 10^{16}$ см⁻³, что сравнимо с растворимостью Mn при этой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученный кремниевый материал содержит достаточно высокую ($N \sim (3-4) \times 10^{16}$ см⁻³) концентрацию тетраэдрических ячеек типа Si₂OMn в решетке кремния, что представляет собой большой научный и практический интерес.

Исследование путей повышения концентрации подобных бинарных ячеек позволит создать новый класс материалов на основе кремния для оптоэлектронных и фотоэлектрических приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахадырханов М.К., Исамов С.Б., Зикриллаев Н.Ф. Фотоприемники ИК-излучения в области $\lambda = 1.5-8$ мкм на основе кремния с многозарядными нанокластерами атомов марганца // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 6. С. 433–435.
2. Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Мавлянов Г.Х., Аюпов К.С., Исамов С.Б., Тачилин С.А. Кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца – новый класс фотомагнитных материалов // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89. № 3. С. 421–425.
3. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Исамов С.Б. Отрицательное магнитосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца [Mn]₄ // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 9. С. 1181–1184.
4. Никитин С.А. Гигантское магнитосопротивление // Соросовский образовательный журн. 2004. Т. 8. № 2. С. 92–98.
5. Нианхуа Пенг, Чристонхер Жейнес, Меланиэ Ж. Балией, Дамитха Адикаари, Влад Столожан, Рогер Вэбб П. Имплантация ионов Mn высокой концентрации в Si // Ядерные приборы и методы в области физических исследований. Секция А. 2009. Т. 267. № 8/9. С. 1623–1625. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.065>
6. Нианхуа Пенг, Чристонхер Жейнес, Русселл М., Гвиллиам, Рогер Вэбб П. О получении высококонцентрированного Mn, легированного Si, методом ионной имплантации: проблема и вызов // Физика процесса. 2012. Т. 32. С. 408–4011. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.577>
7. Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Исамов С.Б., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Сапарниязова З.М., Тачилин С.А. Электрофизические свойства кремния, легированного марганцем методом низкотемпературной диффузии // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 545–550.
8. Зайнобиддинов С.З., Мусаев К.Н., Тургунов Н.А., Тураев А.Р. Механизмы микроассоциации легирующих примесей в Si(Mn) и Si(N) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 1065–1069.
9. Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Ауиров К.С. Оптимальные условия легирования для получения кремния с собственной проводимостью // Приборы. 2018. Т. 221. № 11. С. 40–43.
10. Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Тачилин С.А. Особенности магнетосопротивления в перекompенсированном кремнии, легированном марганцем // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 8. С. 1014–1016.
11. Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца // Микроэлектроника. 2010. Т. 39. № 6. С. 426–429.
12. Сапарниязова З.М., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Саттаров О.Э., Исмаилов К.А., Норкулов Н. Взаимодействие многозарядных нанокластеров атомов марганца и серы в кремнии // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 4. С. 389–393.
13. Воронков В.В., Воронкова Г.И., Батунина А.В., Головина В.Н., Мильвидский М.Г., Гуляева А.С., Тюрина Н.Б., Арапкина Л.В. Генерация термодоноров в кремнии: влияние собственных межузельных атомов // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 11. С. 50–55.
14. Nakashima H., Hashimoto K. Deep Impurity Levels and Diffusion Coefficient of Manganese in Silicon // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 3. P. 1440–1445. <https://doi.org/10.1063/1.347285>
15. Абдурахманов К.П., Лебедев А.А., Крейсель Й., Утамуродова Ш.Б. Глубокие уровни в кремнии, связанные с марганцем // Физика и техника полупроводников. 1985. № 19(2). С. 213–216.
16. Абдурахманов К.П., Витман Р.Ф., Куликов Г.С., Лебедев А.А., Утамуродова Ш.Б., Юсупова Ш.А. Диффузионные профили марганца в кремнии с различным содержанием кислорода // Физика и техника полупроводников. 1994. № 28(1). С. 86–90.

УДК 539.232:546.681:546.22:542.943

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО GaAs, ОБРАБОТАННОЙ В ПАРАХ СЕРЫ

© 2021 г. И. Я. Миттова¹*, Б. В. Сладкопевцев¹, А. И. Донцов^{1,2},
Ю. В. Сыров³, А. С. Ковалева¹, О. С. Тарасова¹

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

²Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт,
Пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: imittova@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2020 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Модифицирование поверхности GaAs в парах серы с использованием различных методик, последующий отжиг и термическое оксидирование оказывают положительное влияние на свойства гетероструктур, заключающееся в связывании компонентов подложки и формировании пленок с равномерной поверхностью без выраженных дефектов. Предложенные подходы позволяют простым методом синтезировать на поверхности GaAs наноразмерные пленки с удельным сопротивлением от $\sim 10^8$ до $\sim 10^{10}$ Ом см.

Ключевые слова: арсенид галлия, сера, модифицирование, наноразмерные пленки

DOI: 10.31857/S0002337X21070137

ВВЕДЕНИЕ

Реализация максимальных характеристик МДП–структур невозможна без качественных диэлектрических и полупроводниковых пленок оксидов нанометровой толщины с высокой степенью совершенства границ раздела и контролируемыми параметрами структуры [1]. Желаемый эффект обеспечивает введение в систему в процессе термооксидирования GaAs и InP кислородсодержащих хемостимуляторов роста и модификаторов состава и свойств пленок [2, 3]. Использование сульфидов в качестве хемостимуляторов-модификаторов способствует ускорению синтеза пленок по сравнению с собственным оксидированием (оксидирование GaAs на воздухе или в кислороде в отсутствие других веществ) и улучшению их электрофизических характеристик [4]. Эффективна модификация серой для химической и электронной пассивации поверхности [5, 6]. В [6] показано, что при сульфидировании GaAs поверхностный уровень Ферми изменяет свое положение, причем скорость его движения в *n*-GaAs всегда существенно выше, чем в *p*-GaAs.

Сульфидная обработка в растворе с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ и Na_2S эффективна для удаления естественного оксида, уменьшения плотности по-

верхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации [6–8]. Однако способы обработки серой из жидкой фазы имеют низкую воспроизводимость и чреваты загрязнением пленок тяжелыми металлами.

При адсорбции серы на GaAs с использованием твердотельного электрохимического источника Ag/AgI/Ag₂S/Pt атомы серы, образующиеся при электрохимическом разложении Ag₂S, не формируют S–S-связи на поверхностях GaAs [9, 10] в отличие от обработанных $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, а образуют связи Ga–S и As–S. После отжига при 360°C в течение 10 мин в вакууме преобладают связи Ga–S, что характерно и для образцов GaAs, обработанных $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ [11]. При поверхностной пассивации из газовой фазы эти проблемы будут устранены, в то же время параметры процесса, такие как парциальное давление газа, например H₂S, и время обработки, можно хорошо контролировать.

Рассмотренные в литературе подходы по обработке GaAs непосредственно в парах серы требуют, как правило, достаточно сложных технологических решений (наличие электрохимического источника, воздействие лазером, создание вакуума и т.д. [12, 13]). Поэтому необходим поиск более

технологичных вариантов модифицирования поверхности GaAs.

Цель данной работы – исследование воздействия предварительной обработки поверхности монокристаллического GaAs парами серы на скорость формирования и свойства термических оксидных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцами служили двусторонне полированные пластины монокристаллического GaAs (АГДЦ, легирован Zn, *p*-тип проводимости, (100); концентрация носителей $8.9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), предварительно обработанные травителем состава H_2SO_4 (“х. ч.” ГОСТ-4204-77, 93.80%) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56%) : $\text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1$ в течение 3 мин и затем отмытые в дистиллированной воде. Предметное стекло с закрепленным образцом GaAs размещали над поверхностью технической серы (ГОСТ 127.4-93) на расстоянии 20 мм, лицевой стороной к потоку пара, в муфельной печи SNOL при 100 и 170°C, время 60 мин. Использовали 3 варианта эксперимента.

1. Модифицирование поверхности GaAs парами серы проводили в режиме 170°C, 60 мин, а затем образцы термически отжигали на воздухе (360°C, 10 мин), поскольку в [5] установлено, что отжиг при 360°C способствует закреплению на поверхности слоя серы за счет образования стабильных связей Ga–S. Далее образцы термически оксидировали в потоке кислорода при 530°C, 60 мин.

2. После обработки в парах серы отжиг, а затем оксидирование проводили методом “сэндвича” с образцами, обращенными лицевой обработанной стороной друг к другу, позволяющим хотя бы частично предотвратить испарение серы с поверхности GaAs [14].

3. Модифицирование поверхности GaAs парами серы проводили в кварцевых ампулах, куда помещали навеску серы (0.6 мг), кварцевую крошку и образцы (0.5 × 0.5 мм), после чего ампулы откачивали до 2×10^{-5} мм рт. ст. и запаивали, аналогично методике [15] для InSb. Режим осаждения серы и термического отжига тот же. После отжига ампулы закачивали водой и извлекали образцы, которые затем термооксидировали при вышеуказанных параметрах. Отжиг и термическое оксидирование всех образцов вели в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) в потоке кислорода с объемной скоростью 30 л/ч (линейная скорость 10 см/мин) с ПИД-регулятором ТРМ-10 ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Для экспресс-контроля толщины выращенных пленок использовали лазерный эллипсометр

(ЛЭ) ЛЭФ-754 (He/Ne-лазер с длиной волны 632.8 нм). Метод спектральной эллисометрии (СЭ, “Эллипс-1891”, статическая схема, диапазон длин волн 250–1100 нм) выбран для подтверждения адекватности применения однослойной модели [16] или корректировки полученных методом ЛЭ результатов, интерпретацию спектров проводили аналогично [16, 17].

Фазовый, химический и элементный составы пленок определяли методами рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, геометрия скользящего пучка), инфракрасной спектроскопии (спектры отражения, ИК-Фурье-спектрометр Vertex 70, интервал частот 400–4000 см^{-1}) и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV с приставкой энергодисперсионного анализа Bruker AXS Microanalysis GmbH) соответственно.

Распределение элементов по толщине исследовали методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС, ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность $\pm 10\%$) с послойным травлением пленок ионами аргона; морфологию поверхности образцов – на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro корпорации NT-MDT (полуконтактный режим, кантилевер HA_NC Etalon).

Удельное сопротивление ρ (Ом см) рассчитывали, используя результаты измерения электрического сопротивления сформированных пленок, полученные на универсальном мультиметре Agilent 344 10А. При расчетах учитывалась толщина сформированной пленки и расстояние между контактами (1 мм).

По величине удельного сопротивления судили об образовании диэлектрических ($\rho > 10^9$ Ом см) или полупроводниковых ($10 \text{ Ом см} < \rho < 10^9 \text{ Ом см}$) пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения осаждения серы на поверхность GaAs применяли СЭ и ЛРСМА. В случае СЭ изменение спектров эллипсометрических параметров ψ и Δ , отражающееся в изменении как формы самих спектров, так и величин указанных параметров, свидетельствует о модифицировании поверхности серой; рассчитанная по модели Коши толщина слоя серы увеличивается по сравнению с таковой для химически обработанной поверхности с 2 до 6 нм. По данным ЛРСМА, модифицирование поверхности парами серы в режиме 1, но без отжига приводит к неравномерному ее осаждению, содержание колеблется от 0.34 до 6.89%. После термооксидирования таких образцов без последующего отжига сера не обна-

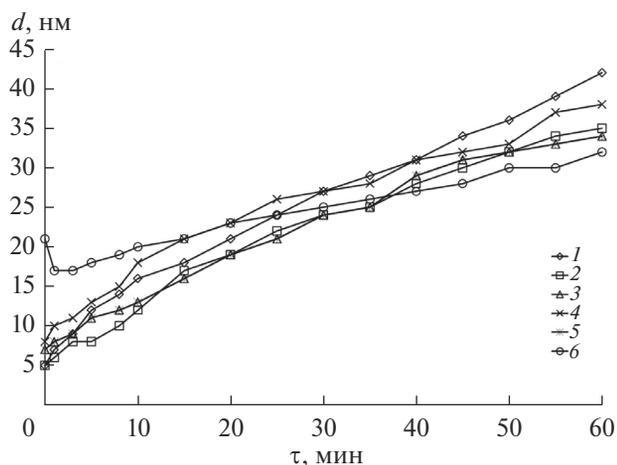


Рис. 1. Кинетические кривые оксидирования при 530°C, 60 мин поверхности образцов GaAs: немодифицированная поверхность (эталон) (1); поверхность, модифицированная парами серы при 170°C, 60 мин (без последующего отжига) (2); по методу 1 (3); по методу 2 (подложка) (4); по методу 2 (крышка) (5); по методу 3 (6).

ружена, что подтверждает необходимость двухстадийной обработки образцов по методу 1.

Исследованием кинетики оксидирования (рис. 1) методом ЛЭ установлен активный рост оксидных пленок на протяжении всего процесса, без выхода кривых на плато, в целом толщины сформированных пленок близки к таковым для эталона (собственное оксидирование GaAs), различие составляет не более 15–20%. На начальном этапе процесса кривые, соответствующие модифицированному парами серы GaAs по методам 2 и 3, расположены выше кривых, соответствующих методу 1 и эталону; интерпретацию этого можно дать на основе данных ОЭС (см. ниже). Для отожженных пленок отмечено хорошее совпадение спектров эллипсометрических параметров, разница между данными ЛЭ и СЭ составляет 10 нм. Пленки после термооксидирования являются слабопоглощающими в области длин волн 450–900 нм и хорошо описываются классической моделью Коши [16, 17] с нормальным законом дисперсии.

Метод ЛРСМА отличается локальностью в латеральном направлении, что в нашем случае не позволяет однозначно определить присутствие в пленках серы ввиду малого ее количества по сравнению с компонентами подложки. Методом ОЭС, позволяющим получить информацию о распределении компонентов в слоях на поверхности подложки до оксидирования, т.е. после обработки образцов серой, а также в пленках после оксидирования таких образцов, для слоев, сформиро-

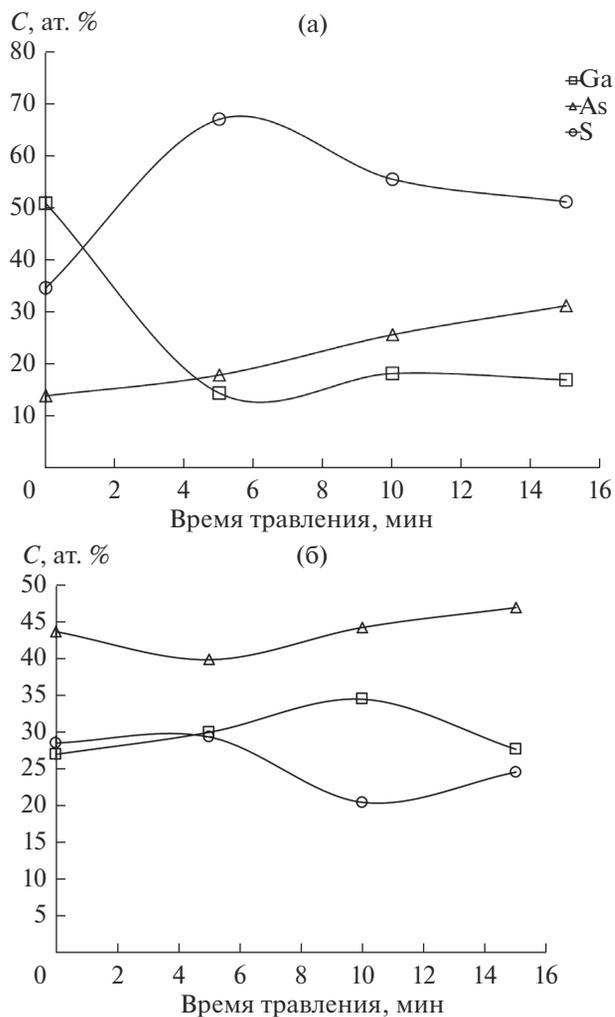


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов в приповерхностных слоях образцов GaAs, модифицированных по методу 1 (а), 2 (б).

ванных по методу 1 без оксидирования (рис. 2а), обнаружено наличие серы по всей глубине в количестве порядка 55 ат. %. В пленках, модифицированных по методу 2, до оксидирования (рис. 2б) также присутствует сера по всей глубине в количестве порядка 30 ат. %. В методе 2 меньшее содержание серы может быть связано с увеличением содержания в пленках мышьяка (возможно, особенность методики позволяет уменьшить уход мышьяка с поверхности); при этом рост количества одного компонента закономерно приводит к уменьшению содержания остальных, т. к. расчет ведется на общее содержание всех элементов. Можно предположить, что модифицирование поверхности GaAs парами серы приводит к образованию сульфидов галлия и мышьяка на внутренней границе раздела пленка/полупроводник. В свою очередь это ведет к предотвращению накоп-

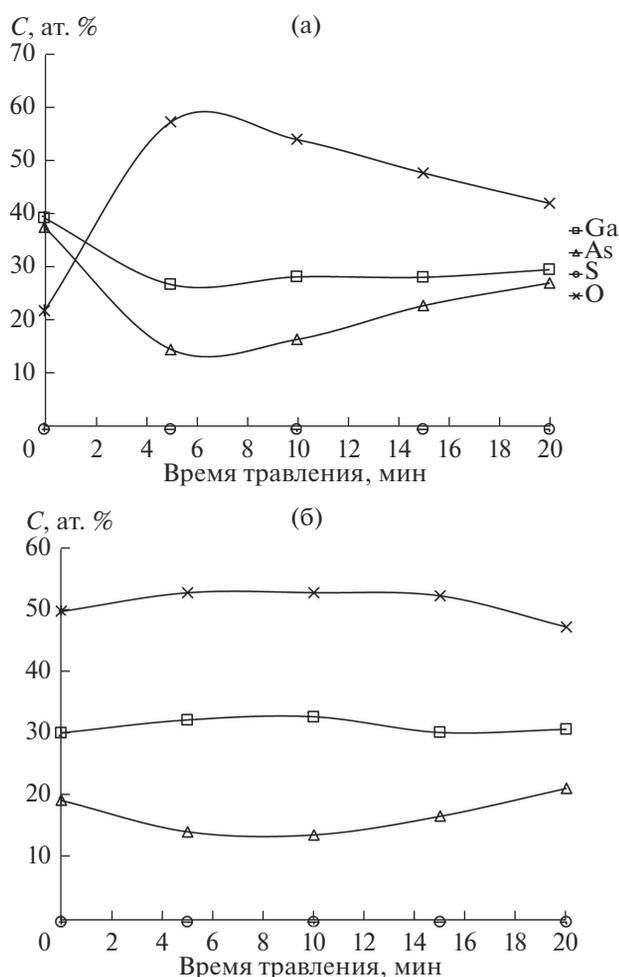


Рис. 3. Оже-профили распределения элементов в приповерхностных слоях GaAs, модифицированных по методу 1 (а), 2 (б), после термического оксидирования в режиме 530°C, 60 мин.

ления недоокисленного As на внутренней границе раздела за счет образования сульфидов мышьяка, что, как будет показано далее, позитивно влияет на диэлектрические свойства образующихся оксидных пленок.

Однако оже-профили распределения компонентов в пленках, синтезированных термооксидированием по методу 1 модифицированного парами серы GaAs (рис. 3а) и термооксидированием методом “сэндвича” по методу 2 (рис. 3б), не показывают наличия серы, что может свидетельствовать о ее преимущественном окислении и удалении с поверхности в газовую фазу в процессе роста пленки. Тем не менее, изначальное присутствие серы на поверхности дает определенный результат, что также будет показано далее.

Из рис. 3 следует, что в пленках, синтезированных по методу 1, на внешней границе раздела содержание компонентов подложки несколько

больше по сравнению с методом 2. Через 20 мин после травления ионами аргона концентрация кислорода остается достаточно высокой, поэтому есть вероятность, что следы серы могли бы быть обнаружены при более длительном травлении, что позволяет сделать предположение о ее влиянии именно на внутреннюю границу раздела пленка/полупроводник.

Одной из сложностей исследования наноразмерных пленок методом РФА является определение их состава в случае нахождения фаз в нанокристаллическом или аморфном состоянии, в этом случае данные РФА малоинформативны. Для пленок, синтезированных по методу 1, в интервале 11°–22° наблюдается гало. Установить, к каким конкретно фазам оно относится, не представляется возможным.

Согласно многочисленным данным [18, 19] и нашим предыдущим результатам [2], Ga₂O₃ является основным компонентом термических оксидных пленок, независимо от природы хемостимуляторов и модификаторов. В ИК-спектрах отражения образцов можно выделить несколько максимумов, отвечающих связям Ga–O ($\nu = 475, 770 \text{ см}^{-1}$), обнаружены и связи S–O ($\nu = 1066 \text{ см}^{-1}$), характеризующие частично окисленное состояние серы, без образования сульфатных группировок [20].

Поверхность GaAs после модифицирования серой в режиме 170°C, 10 мин относительно равномерна, без явно выраженных дефектов, кристаллиты на поверхности не различимы, имеются небольшие включения (рис. 4а). Модифицирование по методу 1 приводит к возникновению зернистой структуры на поверхности без ярко выраженных дефектов, наблюдается явная упорядоченность в латеральном направлении (рис. 4б), максимальный перепад высот рельефа составляет 43 нм. После термооксидирования в режиме 530°C, 60 мин модифицированного парами серы по методу 1 GaAs (рис. 4в) на поверхности имеются включения округлой формы. Для оксидированных образцов, модифицированных по методу 2 (рис. 5), морфология поверхности сходна с предыдущей и с таковой для собственного оксидирования, где также имеются включения округлой формы.

Удельное сопротивление пленок увеличивается для образцов, синтезированных по методу 1, в сравнении с собственными оксидными пленками на GaAs (2.4×10^{10} и 1×10^7 Ом см соответственно). С ростом толщины пленки сопротивление пропорционально возрастает. В случае пленок, сформированных на поверхности GaAs методом 2, имеет место увеличение удельного сопротивления на порядок (2.4×10^7 и 6×10^8 Ом см соответственно

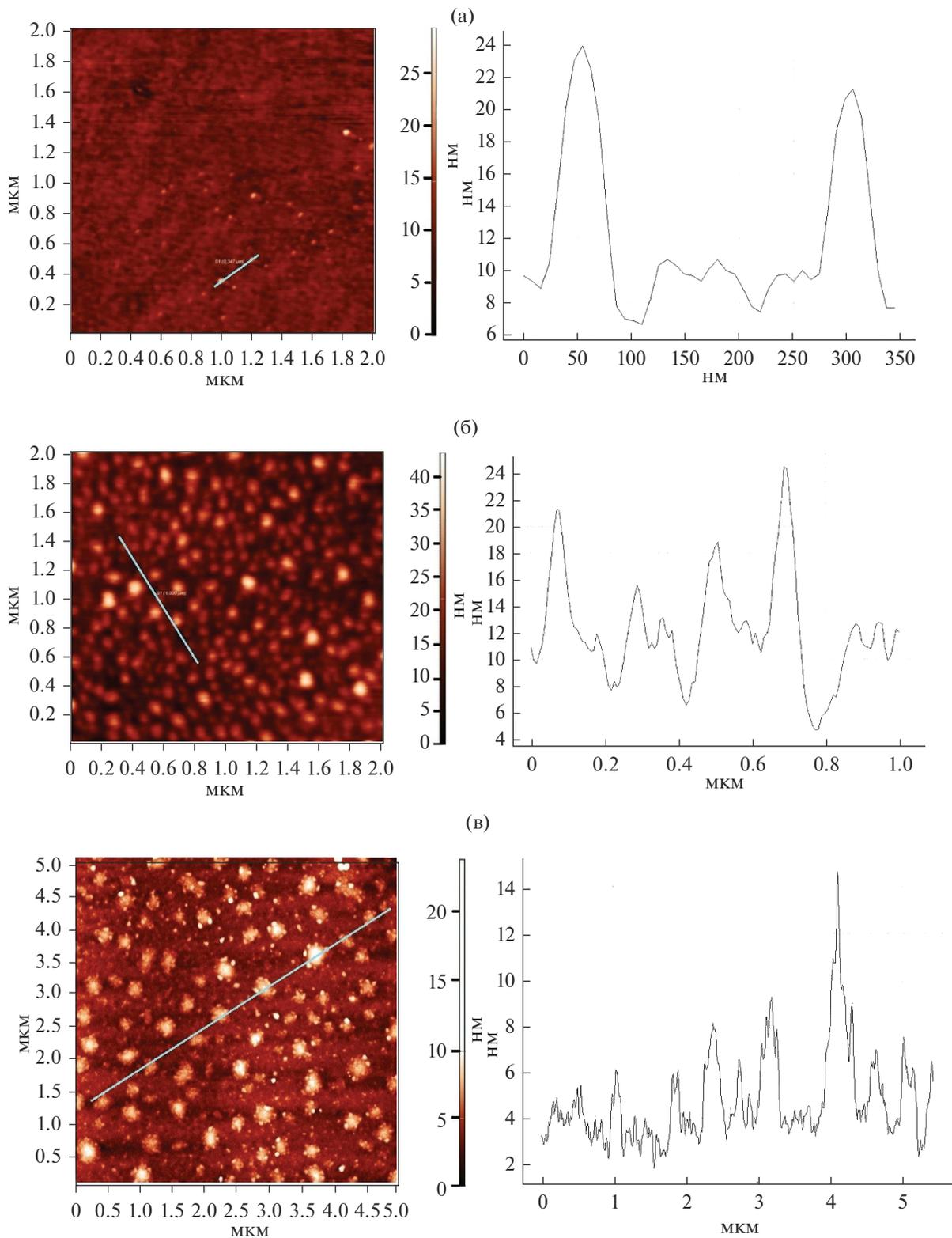


Рис. 4. АСМ-изображения и профили поверхности GaAs после модифицирования парами серы при 170°C, 60 мин (а), по методу 1 (б) и по методу 1 после термоокислительного в режиме 530°C, 60 мин (в) (размер области сканирования 2 × 2 и 5 × 5 мкм²).

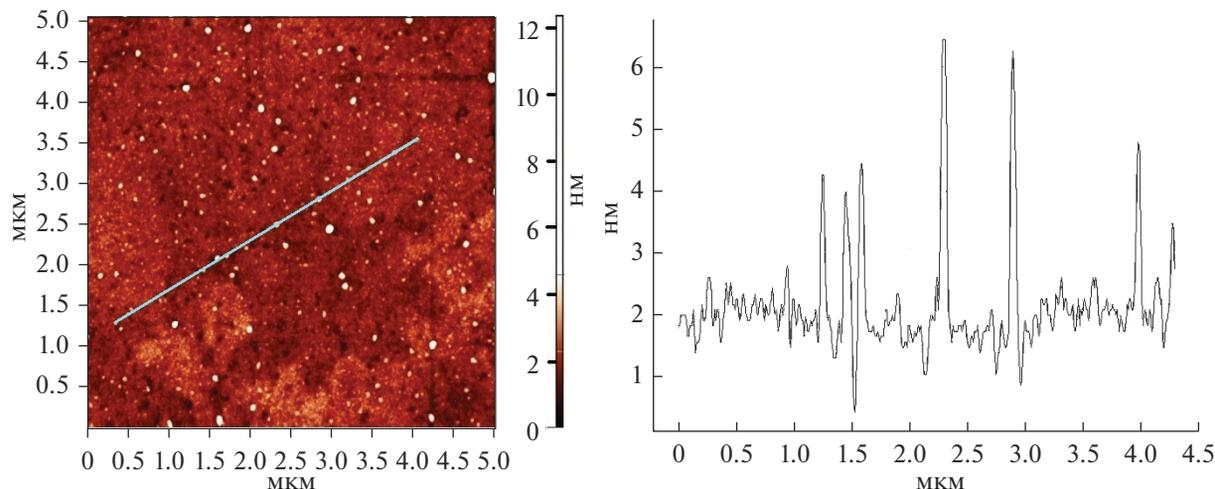


Рис. 5. АСМ-изображение и профиль поверхности термически оксидированного в режиме 530°C, 60 мин GaAs, модифицированного по методу 2 (размер области сканирования 5 × 5 мкм²).

для пленок одинакового порядка толщины) по сравнению с собственными оксидными пленками ($<1 \times 10^7$ Ом см). Удельное сопротивление максимально для пленок, синтезированных по методу 1, и составляет 2.4×10^{10} Ом см (диэлектрические пленки), что, вообще говоря, является значительным достижением для пленок наноразмерного диапазона толщины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно утверждать, что модифицирование парами серы поверхности GaAs с последующим отжигом, а затем термоокислением приводит к химическому связыванию компонентов подложки с образованием сульфидов. Незначительное влияние такого модифицирования на темп роста пленок (прирост толщины пленки по сравнению с собственным оксидированием), формируемых в процессе термоокисления в кислороде, по сравнению с собственным оксидированием GaAs обусловлено торможением диффузии потоков компонентов подложки в пленку из-за этого процесса. Воздействие серы на предокислительном этапе приводит к формированию после термоокисления диэлектрических пленок, тогда как в отсутствие серы пленки обладают полупроводниковыми свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354а.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz J., Schlagenotto H., Scheuermann U., De Doncker R. Semiconductor Power Devices. Physics, Characteristics, Reliability. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2018. 714 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11125-9>
2. Миттова И.Я., Сладкопеевцев Б.В., Томина Е.В., Самсонов А.А., Третьяков Н.Н., Пономаренко С.В. Синтез диэлектрических пленок термоокислением MnO₂/GaAs // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1149–1156. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110106>
3. Миттова И.Я., Сладкопеевцев Б.В., Самсонов А.А., Томина Е.В., Андреев С.Ю., Костенко П.В. Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термоокислением MnO₂/InP под воздействием Mn₃(PO₄)₂ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 969–974. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090070>
4. Миттова И.Я., Пухова В.В., Клементьева И.Ф., Семенов В.Н., Кашикар В.М. Получение термическим окислением структур GaAs/Bi₂S₃ и свойства диэлектрических пленок на GaAs // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 9. С. 1431–1434.
5. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников A^{III}B^V // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281–1299.
6. Berkovits V.L., Bessolov V.N., Lvova T.N., Novikov E.B., Safarov V.I., Khasieva R.V., Tsarenkov B.V. Fermi-Level Movement at GaAs(001) Surfaces Passivated with Sodium Sulfide Solutions // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 7. P. 3707–3711. <https://doi.org/10.1063/1.349221>

7. *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)
8. *Yota J., Burrows V.A.* Chemical and Electrochemical Treatments of GaAs with Na₂S and (NH₄)₂S Solutions: A Surface Chemical Study // *J. Vac. Sci. Technol.*, A. 1993. V. 11. № 4. P. 1083–1088. <https://doi.org/10.1116/1.578445>
9. *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>
10. *Wang X., Weinberg W.H.* Structural Model of Sulfur on GaAs(100) // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 5. P. 2715–2717. <https://doi.org/10.1063/1.356203>
11. *Sugahara H., Oshima M., Klausner R.* Bonding States of Chemisorbed Sulfur Atoms on GaAs // *Surf. Sci.* 1991. V. 242. P. 335–340.
12. *Yoshida N., Chichibu S., Akane T., Totsuka M., Uji H., Matsumoto S., Higuchi H.* Surface Passivation of GaAs Using ArF Excimer Laser in a H₂S Gas Ambient // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. № 22. P. 3035–3037. <https://doi.org/10.1063/1.110250>
13. *Bessolov V.N.* Sulfide Passivation of III–V Semiconductors: Kinetics of the Photoelectrochemical Reaction // *J. Vac. Sci. Technol.*, B. 1993. V. 11. № 1. P. 10–14. <https://doi.org/10.1116/1.586710>
14. *Угай Я.А., Малевская Л.А., Анохин В.З., Муттова И.Я., Пухова В.В.* Эффект взаимного влияния поверхностей полупроводников и металлов при их термическом окислении в “сэндвич” структурах // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 295. № 4. С. 894–896.
15. *Сыров Ю.В.* Взаимодействие антимида индия с насыщенным паром серы // *Докл. Академии наук.* 2016. Т. 471. № 5. С. 555–557. <https://doi.org/10.7868/S0869565216350152>
16. *Снесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швец В.А.* Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в Институте физики полупроводников // *Автоматрия.* 2011. Т. 47. № 5. С. 5–12.
17. *Кострюков В.Ф., Муттова И.Я., Швец В.А., Томина Е.В., Сладковцев Б.В., Третьяков Н.Н.* Спектрально-эллипсометрическое исследование тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных методом хемостимулированного термоокисления // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 9. С. 956–962. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1409005X>
18. *Wilmsen C.W.* The Chemical Composition and Formation of Thermal and Anodic Oxides / III–V Compound Semiconductor Interfaces: a Critical Review // *J. Vac. Sci. Technol.* 1981. № 19. P. 279–289.
19. *Guillen-Cervantes A., Lopez-Lopez M., Rivera-Alvarez Z., Lopez-Luna E., Hernandez-Calderon I.* GaAs Surface Oxide Desorption by Annealing in Ultra-High Vacuum // *Thin Solid Films.* 2000. V. 373. P. 159–163. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01126-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01126-3)
20. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 335 с.

УДК 535.215.1+535.376

СПЕКТРЫ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ CdSe, ВЫРАЩЕННЫХ НА СЛЮДЕ В КВАЗИЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

© 2021 г. В. И. Чукига¹, Э. А. Сенокосов¹, В. Г. Суринов¹,
И. Н. Один², *, М. В. Чукичев², В. С. Фещенко³

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, MD-3300 Тирасполь, Приднестровская Молдавская республика

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2020 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Методом термического испарения в квазизамкнутом объеме выращены на слюде мусковит слои CdSe, обладающие высокой фоточувствительностью (кратность фотоотклика 6.2×10^4) и характеризующиеся предельно низкой концентрацией ($9 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$) носителей заряда (электронов), что представляет интерес для создания материалов для позиционно-чувствительных фотоприемников на основе слоев CdSe. Установлено, что спектры катодолюминесценции при 78 К слоев селенида кадмия, выращенных при 853 К, характеризуются единственной линией, отвечающей излучательной аннигиляции свободных А-экситонов. В спектрах слоев, выращенных при 833 К, присутствуют линия свободных А-экситонов и линия их первого фононного повторения.

Ключевые слова: квазизамкнутый объем, слои, фоточувствительность, носители заряда, катодолюминесценция, экситоны

DOI: 10.31857/S0002337X21070034

ВВЕДЕНИЕ

Фоточувствительные слои селенида кадмия в последние годы привлекают внимание в связи с созданием новых классов элементов твердотельной оптоэлектроники, в частности, полупроводниковых позиционно-чувствительных фотоприемников (ППЧФ) [1–3].

Представляется перспективным выращивание слоев CdSe для их применения в качестве светоприемной основы ППЧФ. Метод термического испарения в квазизамкнутом объеме (КЗО) позволяет выращивать на слюде ориентированные слои CdSe [4, 5]. Выбор слюды мусковит в качестве подложки определялся хорошей изученностью при выращивании слоев CdSe [5], а также возможностью получения слоев на большой площади поверхности скола слюды с целью практического использования в технике [5]. Температура выращивания слоев выбиралась так, чтобы минимальными были температуры испарения (640–660°C): высокие температуры испарения приводят к загрязнению растущих слоев. Кроме того, мы стремились выращивать слои CdSe, обладающие высокой фоточувстви-

тельностью и низкой концентрацией носителей заряда, пригодные для использования в качестве материалов для ППЧФ, при этом такие слои должны были обладать экситонной люминесценцией.

Целью настоящей работы явилось выращивание слоев CdSe на слюде мусковит в КЗО, определение их электрофизических характеристик и исследование спектров экситонной катодолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез селенида кадмия проводили двухзонным методом в вакуумированных ($p = 10^{-4}$ Па) кварцевых ампулах. Для синтеза использовали кадмий марки Кд-000 и селен марки ОСЧ-22-4, предварительно очищенные перегонкой в вакууме.

Кристаллы исходного селенида кадмия были приведены к составу, отвечающему минимальному давлению p_{\min} , сублимацией в динамическом вакууме. Зона конденсации легколетучих селена и кадмия была в хвостовой фракции, происходила очистка от избыточных кадмия, селена, а также от других легколетучих примесей. При этом про-

исходит очистка CdSe и от труднолетучих примесей, таких как Fe, Co, Ni и др. (М). Соединения MSe не летучи, при нагревании они не испаряются, а разлагаются с выделением $Se_{пар}$ и $M_{тв}$; труднолетучие примеси накапливаются в остатке.

Слои CdSe выращивали методом термического испарения в КЗО на стандартной установке УВН-МР-2 в вакууме ($p \leq 10^{-4}$ Па) при температурах испарителя $T_{и} = 933$ и 913 К. Слои выращивали на свежих сколах с ориентацией (001) слюды мусковита при температурах 703 – 853 К. В работе использовалась слюда (мусковит), устойчивая при нагревании до 863 К (в соответствии с примененными техническими характеристиками). Предварительно мы установили, что эти образцы мусковита не разлагаются при нагревании в вакууме при температуре 855 ± 0.5 К в течение 25 мин (время выращивания слоев). При выращивании слоев температуры испарения составляли 913 и 933 К. Контроль, стабилизацию и управление температурными режимами выращивания слоев в КЗО проводили с помощью разработанной нами установки [6]. Точность установления температурного режима составляла ± 0.5 К. Оптимальное время роста слоев составляло 20 – 25 мин. Следует отметить, что и при росте слоев CdSe происходила очистка как от легколетучих, так и от труднолетучих примесей.

Микрофотографии поверхности слоев получали с помощью микроскопа МИИ-4 [7].

Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра Линника.

Фазовый состав и состояние поверхности слоев исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_{α}); при обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinX^{POW}. Во избежание регистрации дифракционных линий от подложки слой CdSe предварительно отделяли от слюды, без их разрушения. Для получения данных о фазовом составе проводили РФА порошков, полученных растиранием выращенных слоев CdSe.

Для определения удельного электросопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда слоев CdSe использовали видоизмененный четырехзондовый метод Ван-дер-Пау [8]. Концентрацию, подвижность и знак носителей заряда в слоях CdSe определяли на основании измерений коэффициента Холла. Холловское напряжение образцов измеряли при температуре 300 К и индукции магнитного поля 0.96 Тл. О типе проводимости судили по знаку холловского напряжения.

Погрешности в измерении удельного электросопротивления, коэффициента Холла при рабочем токе 1 мкА составляли не более 10% . При этом точность измерения величины тока, проходящего через полупроводниковый слой, составляла ± 0.1 мкА. Точность измерения напряжения

на центральных зонах измерительной головки находилась в пределах ± 1 мкВ.

При измерении кратности фотоотклика источником излучения служила фотометрированная вольфрамовая лампа накаливания мощностью 400 Вт.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выращивание слоев CdSe. Все выращенные слои селенида кадмия имели структуру вюртцита (стабильная модификация CdSe). Площадь поверхности слоев CdSe составляла ~ 3 см². Толщина текстурированных слоев была в пределах 6 – 50 мкм.

Для анализа результатов использовали параметр $\gamma = (T_{и} - T_{п})/T_{и}$ ($T_{и}$ – температура испарения, $T_{п}$ – температура подложки) (рис. 1).

На поверхности слоев селенида кадмия, выращенных при 743 К (температура испарения 913 К), наблюдались шестиугольные зерна с линейными размерами 180 мкм (рис. 2); эти слои тек-

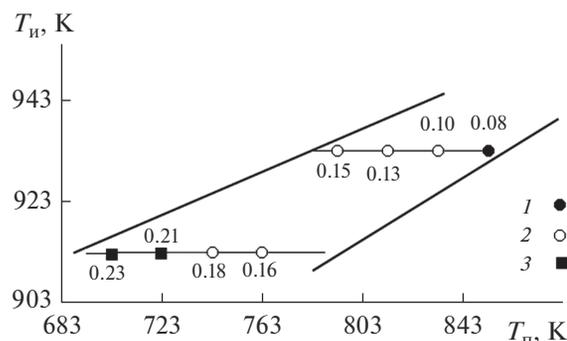


Рис. 1. Области роста слоев с единственной текстурой (0001) (1), слоев с двумя текстурами (2) и поликристаллических (3) слоев CdSe на слюде; цифры – значения коэффициента γ .

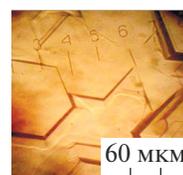


Рис. 2. Микрофотография поверхности слоев CdSe, выращенных на слюде при температурах подложки $T_{п} = 763$ К и испарителя $T_{и} = 913$ К.

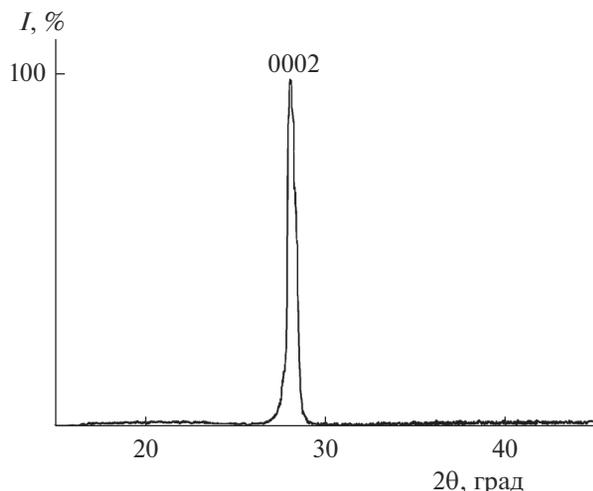


Рис. 3. Дифрактограмма слоев CdSe, выращенных на слюде при $T_{\text{п}} = 853$ К и $T_{\text{и}} = 933$ К.

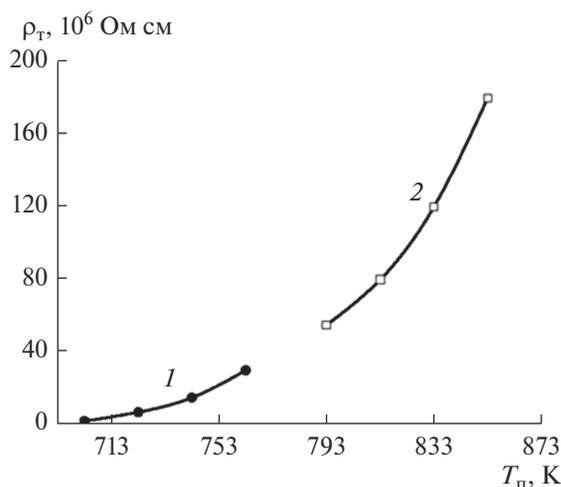


Рис. 4. Зависимости удельного темного электросопротивления ρ_{T} (при 300 К) слоев CdSe от температуры подложки при температурах испарения 913 (1), 933 К (2).

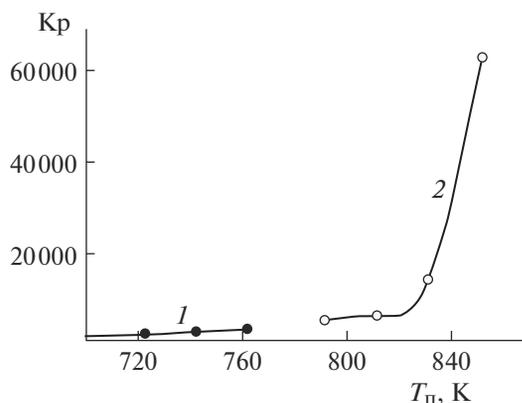


Рис. 5. Зависимости кратности фотоотклика слоев CdSe от температуры подложки при температурах испарения 913 (1), 933 К (2).

стированы – на дифрактограмме образца имелись только линии $10\bar{1}3$, $10\bar{1}5$.

Дальнейшее увеличение температуры подложки в пределах 793–833 К при температуре испарения 933 К приводит к увеличению размеров шестиугольников до 400 мкм. При повышении температуры подложки до 853 К ($T_{\text{и}} = 933$ К) и уменьшении γ до 0.08 размеры шестиугольников достигали 600 мкм; выращенные слои имели единственную текстуру (0001): на дифрактограмме слоев наблюдалась единственная линия 0002 (рис. 3).

Слои, выращенные при $T_{\text{и}} = 933$ К и $T_{\text{п}} = 833$ К ($\gamma = 0.10$), были текстурированными с преобладанием текстуры ($10\bar{1}3$) при незначительном количестве текстуры ($10\bar{1}5$).

При температуре испарения 913 К в случае $\gamma = 0.16$ и 0.18 вырастили слои с наложением двух текстур, а при $\gamma = 0.21$ –0.23 – поликристаллические слои селенида кадмия.

Электрофизические характеристики слоев CdSe и их зависимость от температур подложки и испарителя. Все выращенные слои CdSe были *n*-типа проводимости. Темновое удельное электросопротивление ρ_{T} слоев CdSe/слюда, выращенных при температуре испарения 933 К, резко увеличивается с повышением температуры подложки (рис. 4, кривая 2).

Слои CdSe обладают высокой чувствительностью к интегральному свету (рис. 5, кривая 2). При 300 К и освещенности 200 лк кратность фотоотклика составила 6.2×10^4 для слоев, выращенных при температуре подложки 853 К и температуре испарения 933 К.

На рис. 6 приведены зависимости концентрации носителей заряда (электронов) (кривые 1) и подвижности носителей заряда (кривые 2) слоев CdSe от температуры подложки. При высокотемпературном режиме роста ($T_{\text{и}} = 933$ К, $T_{\text{п}} = 853$ К) кон-

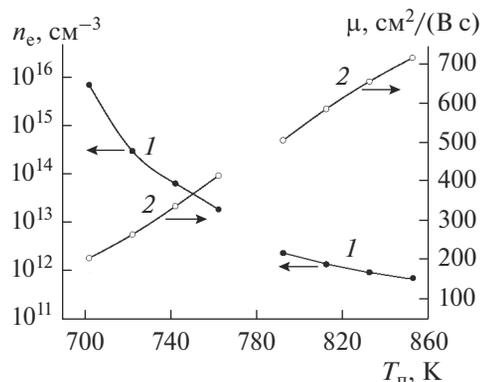


Рис. 6. Зависимости концентрации электронов (1) и подвижности электронов (2) в слоях CdSe от температуры подложки при температурах испарения 913 К ($T_{\text{и}} = 700$ –770 К) и 933 К ($T_{\text{п}} = 790$ –853 К).

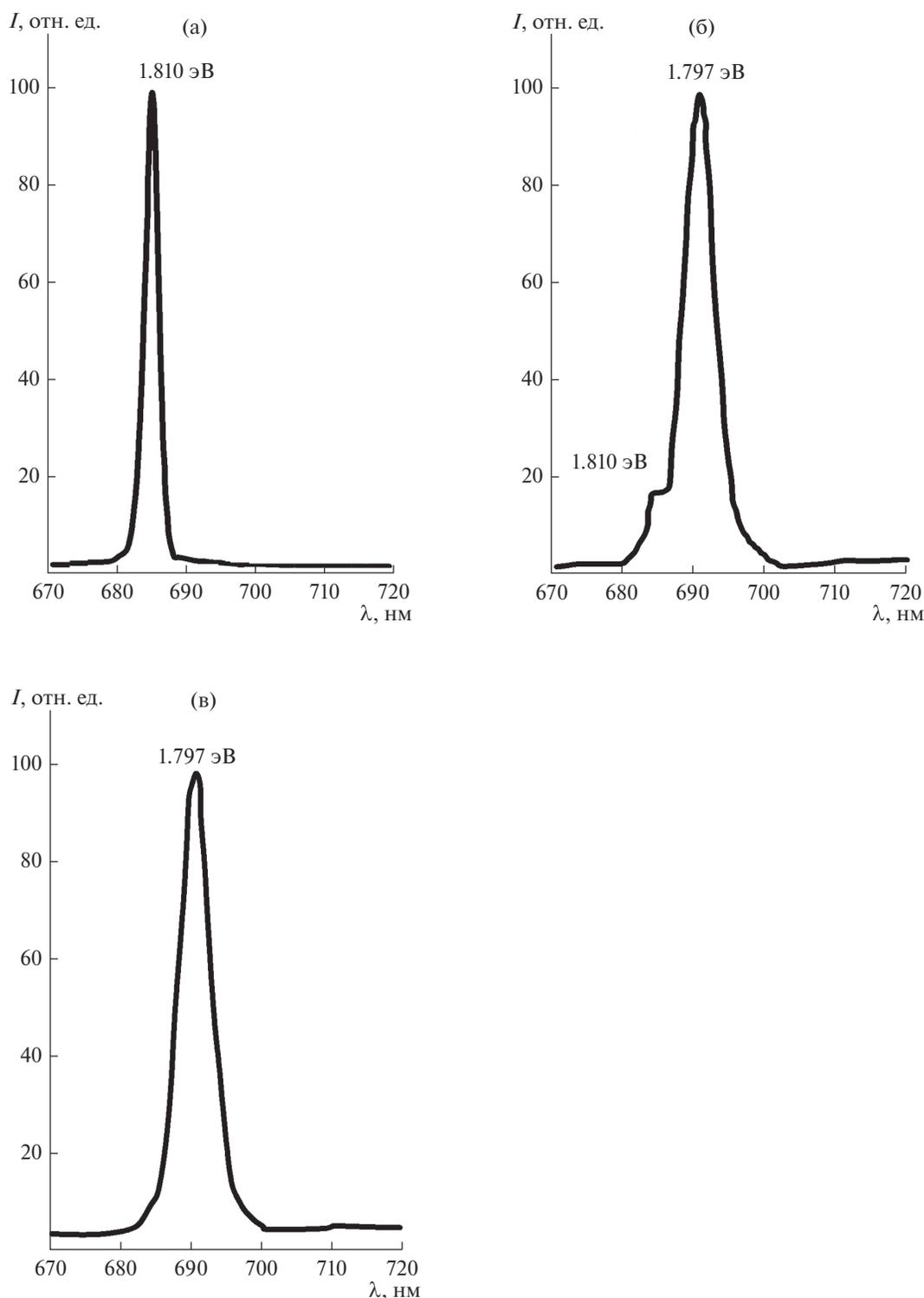


Рис. 7. Спектры экситонной люминесценции (78 К) слоев CdSe с единственной текстурой (0001) (а) и слоев с двумя текстурами, выращенных при температуре испарения 933 К и температурах подложки 833 (б) и 813 К (в).

центрация носителей заряда составила $9 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Такие предельно низкие значения концентрации носителей заряда свидетельствуют о высокой чистоте слоев CdSe, достигаемой при очистке от неконтролируемых примесей в процессе выращива-

ния слоев, а также о приближении состава слоев к стехиометрическому.

Спектры экситонной люминесценции выращенных слоев CdSe. Экситонная люминесценция проявлялась при энергиях 1.810–1.797 эВ. В спек-

тре КЛ (78 К) слоев CdSe, выращенных при $T_n = 933$ К, $T_p = 853$ К ($\gamma = 0.08$), присутствует только одна линия (при записи спектров в области длин волн от 670 до 1250 нм) – линия свободного A -экситона (рис. 7а). Присутствие в спектре КЛ единственной линии, отвечающей аннигиляции свободного A -экситона, свидетельствует о высокой чистоте слоев, при этом состав слоев CdSe близок к стехиометрическому.

Линия X_A ($E_A = 1.810$ эВ) относится к люминесценции, вызванной бесфононной аннигиляцией свободного A -экситона в основном состоянии с главным квантовым числом n , равным 1 [9]. Линия X_A имела характерную полуширину 0.012 эВ, а рассчитанная энергия связи E_x свободного A -экситона в основном состоянии равнялась 0.016 эВ, что соответствует данным [9]. Селенид кадмия является прямозонным полупроводником, в этом случае ширина запрещенной зоны E_g рассчитывается по формуле $E_A = E_g - E_x$ [9] ($E_A = 1.810$ эВ). При 78 К для слоев селенида кадмия $E_g = 1.826$ эВ.

В спектрах других текстурированных слоев селенида кадмия, выращенных при температуре испарения 933 К, также проявляется экситонная люминесценция. Так, наблюдается линия свободного A -экситона 1.810 эВ с небольшой интенсивностью для текстурированных слоев, выращенных при температуре подложки 833 К ($T_n = 933$, $\gamma = 0.10$) (рис. 7б). Для текстурированных слоев, выращенных при температуре подложки 813 К ($T_n = 933$, $\gamma = 0.13$), в спектре отсутствует линия свободного A -экситона (рис. 7в); при этом в спектрах на рис. 7б, 7в проявляется интенсивная полоса 1.797 эВ. Положение пика полосы 1.797 эВ соответствует первому LO -фононному повторению свободного A -экситона: X_A-1LO [9]. Полоса 1.797 эВ широкая по сравнению с линией свободного экситона (рис. 7а). Дело в том, что на линию X_A-1LO (1.797 эВ) накладывается линия экситона, связанного на донорных центрах – на вакансии селена V_{Se} и межузельном кадмии Cd_i , – это собственные дефекты селенида кадмия. Линия экситона, связанного на донорах, в спектре характеризуется пиком 1.7995 эВ [10]; вероятно, она входит в основную полосу X_A-1LO (1.797 эВ). Таким образом, большая полуширина полосы 1.797 эВ (рис. 7) свидетельствует о существовании линии связанного экситона и о наличии донорных центров (V_{Se} , Cd_i) в кристаллах селенида кадмия, имеющих в текстурированных слоях, выращенных при температуре испарения 933 К и температурах подложки 813 и 833 К.

Для слоев селенида кадмия, выращенных при температуре испарения 913 К, экситонная люминесценция не проявляется. В спектрах таких слоев имеются полосы в области $1.67-1.72$ эВ, типичные для спектров нелегированного поликристаллического порошкообразного селенида кадмия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического испарения в КЗО выращены на слюде мусковит текстурированные слои CdSe.

Установлено, что спектры КЛ при 78 К слоев селенида кадмия, выращенных на слюде при температурах испарения 933 К и подложки 853 К, характеризуются единственной линией, отвечающей излучательной аннигиляции свободных A -экситонов. Слои, выращенные при 833 К, характеризуются линиями свободных A -экситонов и их первым фононным повторением.

Показано, что слои CdSe, выращенные при температуре подложки 853 К (температура испарения 933 К), обладают высокой фоточувствительностью (кратность фотоотклика 6.2×10^4) и предельно низкой концентрацией носителей заряда 9×10^{11} см⁻³, что представляет интерес для создания на их основе материалов для ППЧФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сенокосов Э.А., Чукиита В.И., Хамидуллин Р.А. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование характеристик позиционно-чувствительных фотоприемников на основе эпитаксиальных слоев n -CdSe/слюда // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 5. С. 689–694.
2. Чукиита В.И., Сенокосов Э.А., Фещенко В.С. Цифровой двухкоординатный позиционно-чувствительный фотоприемник на основе эпитаксиальных слоев CdSe/слюда // Вестн. Приднестровского государственного университета. Сер.: Физ.-мат. науки. 2019. № 3(63). С. 19–24.
3. Чукиита В.И., Сенокосов Э.А., Фещенко В.С. Стенд для исследования позиционно-чувствительного фотоприемника // Российский технологический журн. 2019. Т. 7. № 3. С. 69–76.
4. Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г. и др. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Сов.радио, 1975. 161 с.
5. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$. Ленинград: ЛГУ, 1978. 311 с.
6. Сенокосов Э.А., Чукиита В.И., Жданов А.А. Управление технологией выращивания в квазизамкнутом объеме кристаллически-совершенных полупроводниковых слоев // Вестн. Приднестровского государственного университета. Сер.: Физ.-мат. науки. 2018. № 3(60). С. 16–19.
7. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности тонких пленок. М.: Мир, 1989. 342 с.
8. Кучис Е.В. Гальвано-магнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. 264 с.
9. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Киев: Наук. думка, 1987. 607 с.
10. Arora V.M., Dale Compton W. Luminescence from Impurities and Radiation Defects in CdSe and CdS // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 11. P. 4499–4507.

УДК 669-13546.87/86/03

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИМОНИДА ЦИНКА

© 2021 г. Л. Д. Иванова^{1, *}, Ю. В. Гранаткина¹, А. Г. Мальчев¹, И. Ю. Нихезина¹, Д. С. Никулин¹, М. И. Залдастанишвили², С. П. Криворучко², В. В. Новиньков², Е. Р. Щедров²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии, Кодорское ш., 665, Синоп, Сухум, Абхазия
*e-mail: ivanova@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 14.03.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 23.04.2021 г.

Разработаны способы синтеза порошка антимонида цинка с использованием методов быстрого охлаждения расплава: спиннингования и охлаждения расплава в жидкости. Исследованы элементный и фазовый составы, а также морфология поверхности горячепрессованных образцов β - Zn_4Sb_3 , нелегированных и легированных 3 мас. % In, методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптической микроскопии. Измерены коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность в интервале 300–700 К. При легировании индием решеточная составляющая теплопроводности уменьшилась в 1.5 раза. При 600 К термоэлектрическая добротность нелегированного образца ($ZT = 0.8$) в два раза меньше, чем легированного ($ZT = 1.5$). Оценено изменение коэффициента Зеебека и электропроводности образцов при термоциклировании в интервале 300–700 К.

Ключевые слова: антимонид цинка, спиннингование расплава, кристаллизация расплава в жидкости, микроструктура, рентгенофазовый анализ, термоэлектрические свойства, термоциклирование

DOI: 10.31857/S0002337X21070174

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства антимонида цинка подробно изучены академиком А.Ф. Иоффе в начале XX века, а с середины XX века он стал активно применяться в серийном производстве термоэлектрических генераторов [1]. В дальнейшем для p -ветвей термоэлектрических устройств с температурой горячих спаев 300–800 К стали использовать материалы на основе теллурида висмута и теллурида свинца с более высокой термоэлектрической добротностью ZT , где $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (α – коэффициент Зеебека, σ и κ – удельные электропроводность и теплопроводность), T – температура. В последние годы вновь началось интенсивное исследование материалов на основе антимонида цинка, что обусловлено более низкой стоимостью и меньшей токсичностью сурьмы и цинка по сравнению с теллуридом и свинцом, а также возможностью увеличения термоэлектрической добротности посредством структурного разупорядочения сплава β - Zn_4Sb_3 и его легирования. Но при этом сохраняется проблема получения однофазного материала со стабильными термо-

электрическими свойствами при термоциклировании в диапазоне температур 300–700 К.

В системе Zn–Sb в области концентраций от 50 до 60 ат. % Zn образуется ряд соединений: $ZnSb$, Zn_4Sb_3 , Zn_3Sb_2 , причем два последних претерпевают несколько полиморфных превращений [2] (рис. 1). Соединение Zn_4Sb_3 плавится конгруэнтно при температуре 836 К и имеет три фазовых перехода. Модификация β - Zn_4Sb_3 существует в температурном интервале 263–766 К, выше 766 К образуется γ -модификация, которая при нагревании распадается на $ZnSb$ и Zn, ниже 263 К образуются α - и α' -модификации [3].

Определено, что β -модификация имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку, пр. гр. $R3c$. Структуру можно изобразить в виде октаэдров из атомов цинка, внутри которых располагаются атомы сурьмы, связанные с атомами цинка и не связанные между собой. В работах [4–6] состав β - Zn_4Sb_3 представляют как $Zn_{3.6}Sb_3$ или $Zn_{11.9}Sb_{10}$. Материал β - Zn_4Sb_3 имеет дырочный тип проводимости и обладает низкой решеточной теплопро-

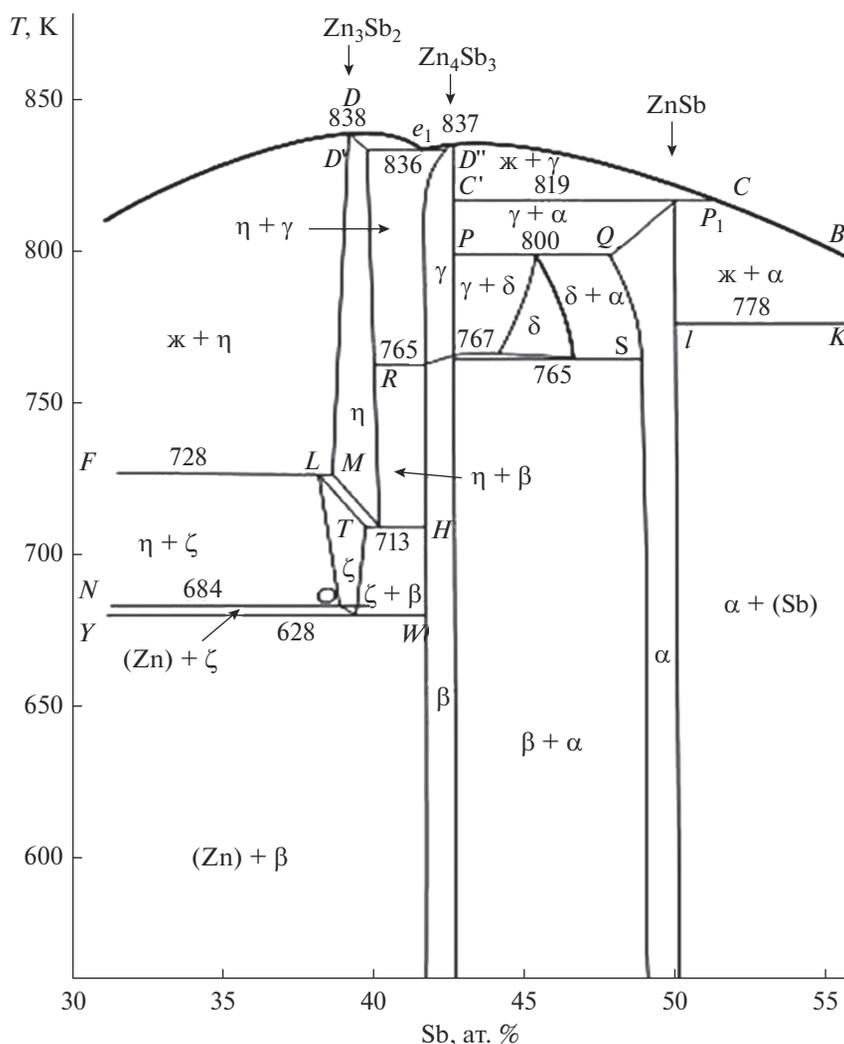


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Zn–Sb в интервале составов 30–55 ат. % Sb по данным работы [2].

водностью вследствие структурного разупорядочения. Основной механизм рассеяния фононов происходит за счет их взаимодействия со статистически расположенными атомами цинка, имеющими большие амплитуды тепловых колебаний [6]. Высокие показатели термоэлектрической добротности $ZT = 1.3$ при 650 К горячепрессованных образцов β -Zn₄Sb₃ были получены в работе [7]. Установлено, что антимонид цинка содержит примесь кислородсодержащих фаз, и от их содержания зависит термоэлектрическая добротность материала. Большое количество работ посвящено исследованию влияния легирующих добавок на термоэлектрические свойства антимонида цинка. Так, антимонид цинка, полученный искровым плазменным спеканием (ИПС) и легированный индием, имел $ZT \approx 1.47$ при 720 К и стабильные

термоэлектрические характеристики при термоциклировании от 300 до 723 К [8].

Цель работы – разработка двух способов получения порошков антимонида цинка быстрым охлаждением расплава: спиннингованием и охлаждением расплава в жидкости. При этих способах скорость охлаждения расплава может достигать 10^5 – 10^6 К/с [9]. Тогда при кристаллизации материала возможно получение фазы необходимой модификации (β -Zn₄Sb₃). Большое переохлаждение расплава и интенсивный отвод тепла от фронта кристаллизации подавляют ликвацию, что обуславливает высокую химическую однородность и стабильность термоэлектрических параметров материала. Эти методы были применены нами для получения мелкокристаллических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы [9] и теллурида свинца [10].

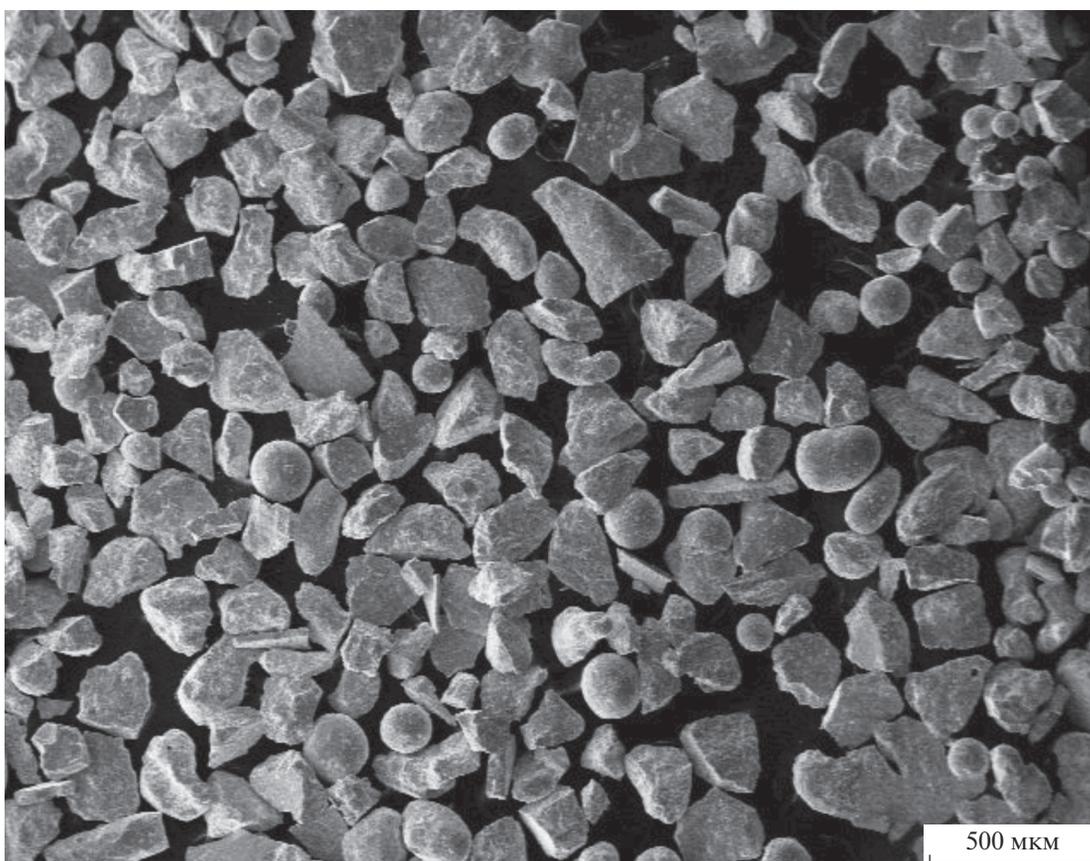


Рис. 2. РЭМ-изображение частиц, полученных спиннингованием расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для приготовления сплавов служили: цинк (“ч. д. а.”, содержание цинка 99.9%), сурьма (Су 0, содержание сурьмы 99.6% для спиннингования расплава и 99.996% для кристаллизации расплава в жидкости), а также легирующая примесь – индий марки Ин-00, которую добавляли в количестве 3 мас. %.

Получение слитков для спиннингования проводили в режиме ступенчатого нагрева сплавлением исходных компонентов в кварцевом стакане, вставленном в графитовый тигель, в печах синтеза под давлением инертного газа (аргон). Графитовый тигель закрывали крышкой, откачивали и заполняли инертным газом до 18 атм. На первой ступени температуру поднимали до 1073 К и включали мотор реверсивного вращения тигля. Затем температуру увеличивали до 1173 К и выдерживали в течение 10 мин. На заключительном этапе температуру снижали, при этом давление инертного газа увеличивалось до 50–60 атм. Время синтеза – от 1.5 до 2 ч.

Синтезированный и сбикетированный сплав в виде кусочков размерами не более 20 мм загру-

жали в графитовый тигель с соплом и расплавляли в ВЧ-нагревателе, обеспечивающем высокую скорость нагрева, равномерное перемешивание расплава и его перегрев на 250–300 К выше температуры плавления. В камерах создавали давление инертного газа 1.5–1.7 атм. Расплав, нагретый до ~1300 К, выливали в виде струи диаметром 0.8–1.2 мм на поверхность вращающегося кристаллизатора, выполненного из меди в виде усеченного конуса с никелированной зеркальной поверхностью. Для данного материала скорость вращения кристаллизатора составляла 4500–5000 об./мин. Затвердевший материал под действием центробежных сил отрывается от зеркальной поверхности в виде чешуек и сфер и попадает в накопительный отсек. В процессе, протекающем в течение 1 ч, образуется до 0.5 кг разных частиц: крупных, размерами в сотни микрометров, и мелких до 1 мкм, в основном имеющих форму огранных осколков. Сферические частицы отделяли через сепаратор и подвергали переплавке. РЭМ-изображения некоторых частиц представлены на рис. 2.

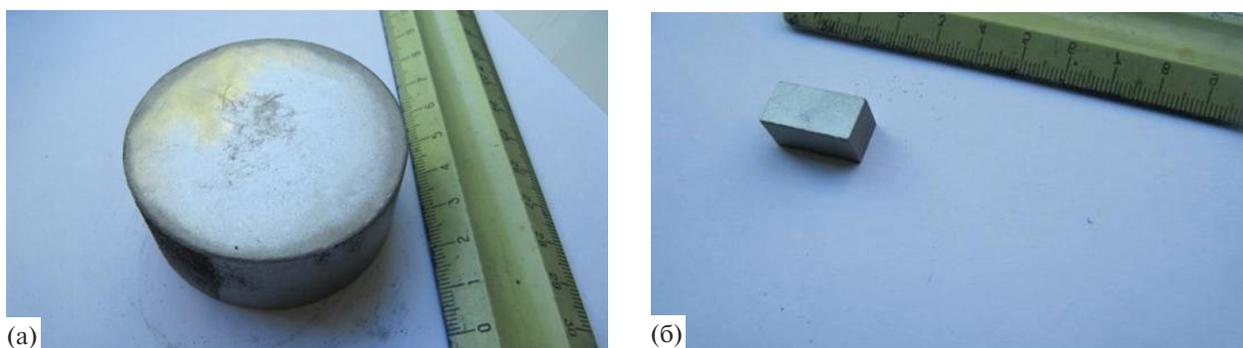


Рис. 3. Слиток (а) и образец (б) антимонида цинка.

Второй способ (закалка расплава в жидкости) был реализован на индукционной литейной установке Indutherm GU500-micro. Исходные компоненты — цинк, индий и сурьму — загружали в графитовый тигель непосредственно перед проведением процесса кристаллизации расплава. Загрузку расплавляли высокочастотным индукционным нагревом в атмосфере азота в течение 2 мин, расплав сливали в бункер с водой, имеющей комнатную температуру.

Полученные порошки засыпали в графитовую пресс-форму диаметром 60 мм и брикетировали при комнатной температуре и удельном давлении 15–20 атм с выдержкой 5–10 с. Горячее прессование брикетов проводили в вакуумированной камере при ступенчатом нагреве и постепенном увеличении давления до 25 МПа при температуре 763–773 К с выдержкой 5 мин.

Образцы размером 10 × 10 × 20 мм вырезали на алмазно-отрезных станках с внутренней режущей кромкой. Внешний вид слитка и образца антимонида цинка показан на рис. 3. Морфологию поверхности образцов изучали на металлографическом оптическом микроскопе Polivar-Met-66 после травления шлифов в растворе $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ и в растворе $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ в течение 5–10 с. На растровом электронном микроскопе LEO 1420 исследовали фрактограммы сколов образцов, микроструктуру и элементный состав в различных участках зерен. Фазовый состав измельченных образцов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.

Коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ), теплопроводность (κ) образцов измеряли при комнатной температуре по стандартным методикам. Электронную составляющую теплопроводности рассчитывали как $\kappa_{\text{эл}} = L\sigma T$, где L — число Лоренца; решеточную как $\kappa_{\text{реш}} = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_{\text{эл}}$. Температурную зависимость теплопроводности в интервале 300–500 К для некоторых образцов из-

меряли методом ксеноновой вспышки. Измерены также зависимости $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ в интервале 300–700 К. Оценена термоэлектрическая добротность ZT полученных материалов. Проведено термоциклирование этих образцов с одновременным измерением $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ в указанном выше интервале температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы элементный и фазовый составы, параметры решетки, морфология поверхности и термоэлектрические свойства образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, полученных горячим вакуумным прессованием порошка, приготовленного спиннингованием расплава, а также образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, легированных 3 мас. % In, из порошка, полученного охлаждением расплава в воде.

На рис. 4 приведены результаты исследования состава в разных участках зерен на шлифах образцов. По ним можно судить о характере распределения компонентов по сечению образцов. В горячепрессованных образцах, полученных из порошка, приготовленного спиннингованием расплава (1), и из порошка, полученного охлаждением расплава в воде (2), распределение компонентов по зернам представлено в табл. 1. Разброс значений по содержанию компонентов не превышает 4%. Содержание индия в образце 2 одинаковое в разных областях зерен и составляет 3.1 ± 0.13 мас. %.

Образцы, спрессованные из порошка, полученного охлаждением расплава в воде (1) и спиннингованием расплава (2), имеют структуру, характерную для ромбоэдрической решетки $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ (пр. гр. $R3c$). На дифрактограмме образца 2 обнаружены дополнительные брэгговские пики, указывающие на наличие небольшого количества Zn (рис. 5).

Исследование на оптическом микроскопе полированных поверхностей образцов 1 и 2 после их

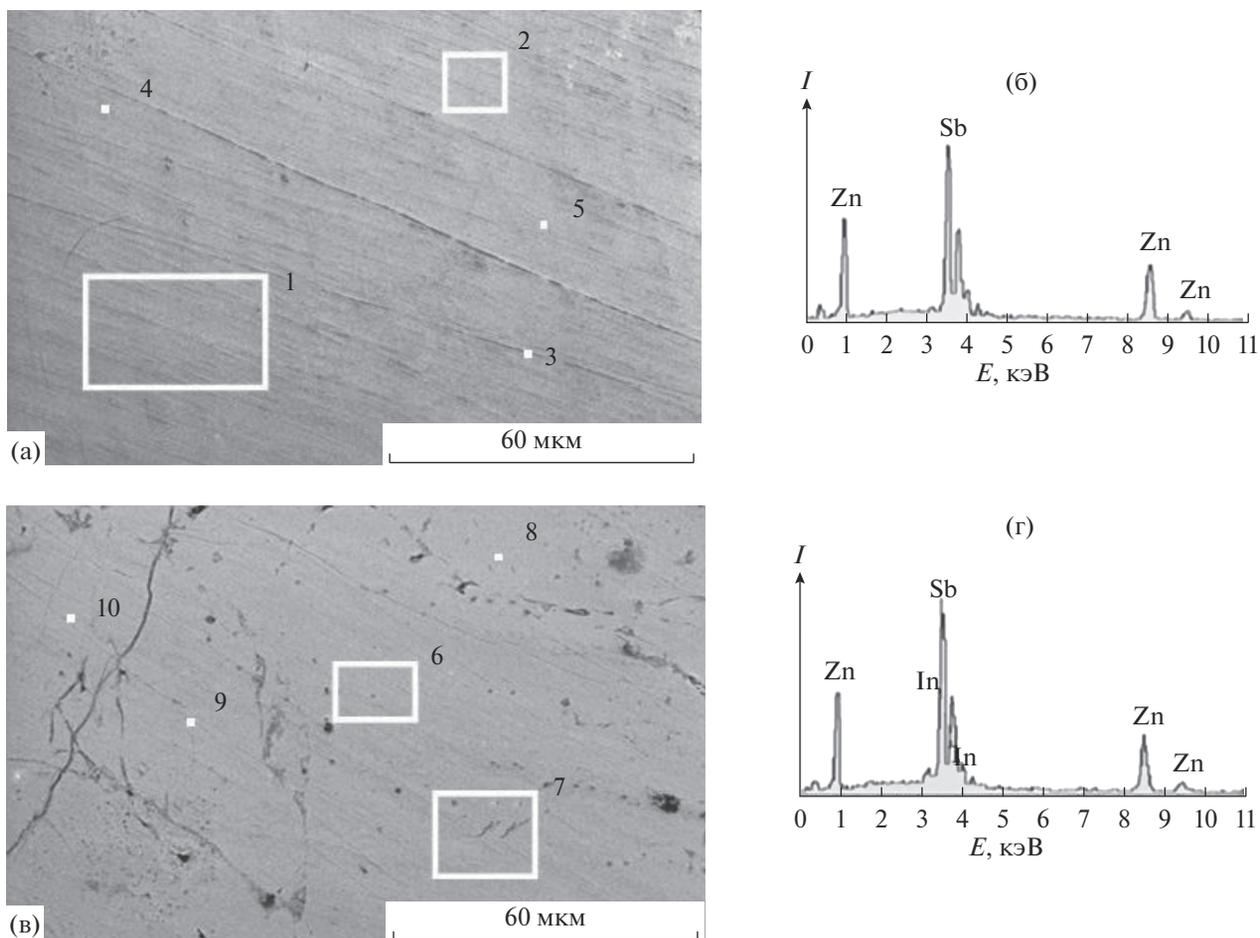


Рис. 4. РЭМ-изображения (а, в) и типичные спектры с поверхностей образцов (б, г), спрессованных из порошков, полученных спиннингованием расплава (а, б) (образец 1) и охлаждением расплава в воде (в, г) (образец 2).

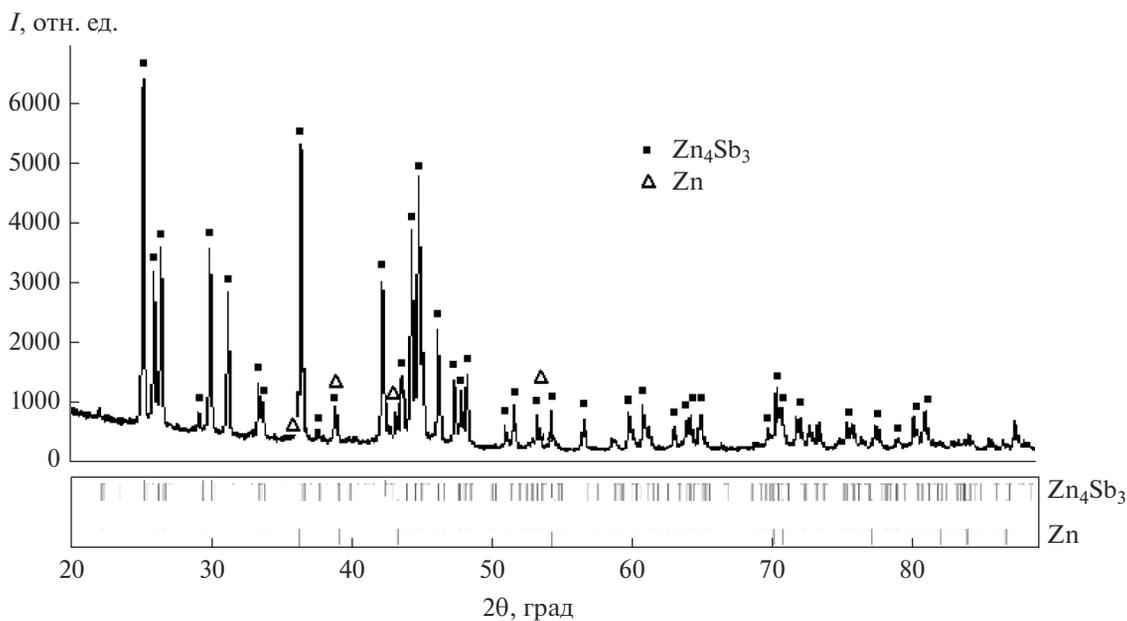


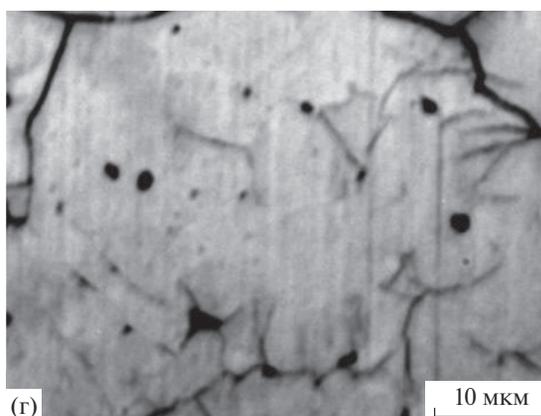
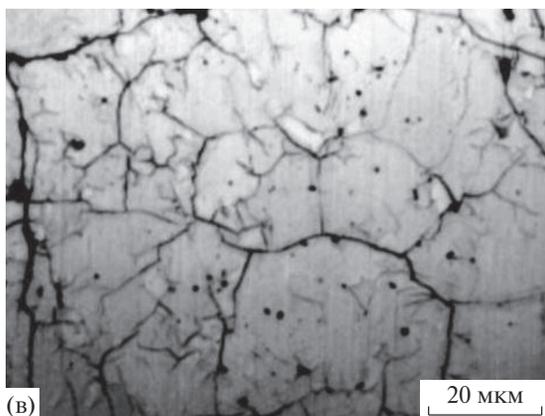
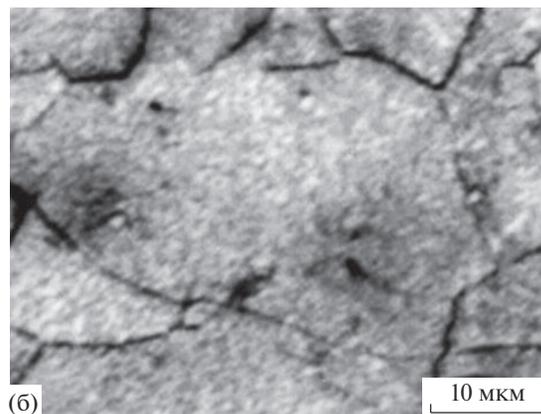
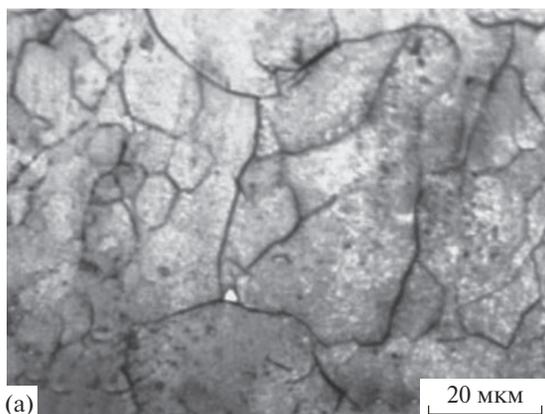
Рис. 5. Дифрактограмма образца 2, полученного горячим прессованием порошка, приготовленного охлаждением расплава в воде, и положения брэгговских пиков.

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным микрорентгеноспектрального анализа (см. рис. 4)

Образец	Исследуемые области		Содержание, мас. %		
	№	площадь, мкм	Zn	Sb	In
1	1	34 × 25	38.92	61.08	
	2	15 × 12	37.65	62.35	
	3	1–3	39.59	60.41	
	4	1–3	38.44	61.56	
	5	1–3	36.64	63.36	
	Среднее			38.12 ± 1.5	61.89 ± 1.5
2	6	34 × 25	37.04	59.85	3.12
	7	15 × 12	36.86	59.91	3.23
	8	1–3	36.81	60.18	3.02
	9	1–3	36.88	60.14	2.98
	10	1–3	37.71	59.23	3.06
	Среднее			37.26 ± 0.45	59.71 ± 0.48

Таблица 2. Термоэлектрические свойства образцов антимонида цинка при комнатной температуре

Образец	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa_{\text{общ}}$, 10^{-3} Вт/(см К)	$\kappa_{\text{реш}}$, 10^{-3} Вт/(см К)	ZT
1	113	776	11.0	6.4	0.28
2	111	443	7.10	4.47	0.25
3 [7]	113	500	9.0	6.5	0.29
4 [9]	107	620	7.90	4.41	0.30

**Рис. 6.** Морфология поверхности образцов, спрессованных из порошков, полученных спиннингованием расплава (а, б) (образец 1), охлаждением расплава в воде (в, г) (образец 2).

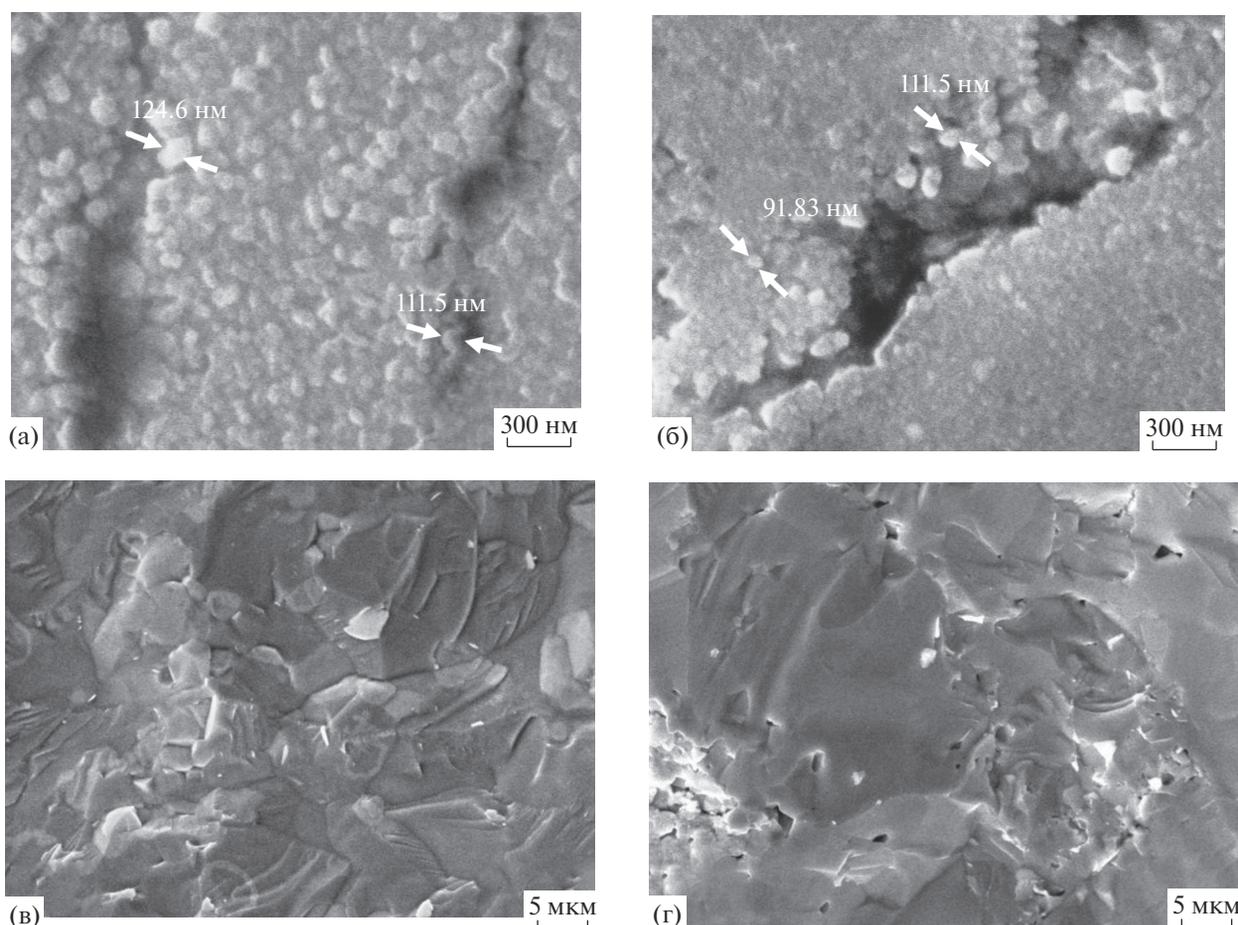


Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности (а, б) и сколов (в, г) образцов, спрессованных из порошков, полученных спиннингованием расплава (а, в) (образец 1), охлаждением расплава в воде (б, г) (образец 2).

травления выявило границы зерен размером до нескольких десятков микрометров (рис. 6). РЭМ-изображения зерен представлены на рис. 7а, 7б. Зерна состоят из наноразмерных частиц порядка сотен нанометров. Фрактограммы сколов, полученные на растровом электронном микроскопе, приведены на рис. 7в, 7г. Видны плоскости спайности, характерные для ромбоэдрической структуры.

В табл. 2 приведены коэффициент Зеебека α , электропроводность σ , теплопроводность общая $\kappa_{\text{общ}}$ и решеточная $\kappa_{\text{реш}}$, коэффициент термоэлектрической добротности ZT при комнатной температуре. Исследованные образцы имели $\alpha \sim 110$ мкВ/К. Согласно данным [11], полученным для нелегированного материала $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ($\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$), образцы с таким коэффициентом Зеебека имеют холловскую концентрацию носителей тока $p = 8.3 \times 10^{19}$ см $^{-3}$, подвижность $\mu_p = 29$ см 2 /(В с), эффективную массу плотности состояния $m^* = 0.979 m_0$. По данным [7, 12], оптическая ширина запре-

щенной зоны $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ составляет 1.2 эВ, решеточная составляющая теплопроводности $\kappa_{\text{реш}} = 6.5 \times 10^{-3}$ Вт/(см К). Для образца 1 получена $\kappa_{\text{реш}} \sim 6.4 \times 10^{-3}$ Вт/(см К) (табл. 2), что объясняют структурным разупорядочением, так как $\sim 20\%$ атомов Zn, расположенных в трех различных междуузлиях, создают локальные искажения решетки и очень подвижны [13]. Согласно работе [14], в Zn_4Sb_3 присутствуют включения Zn в виде наноразмерных частиц диаметром около 10 нм в количестве порядка 1% от объема материала, которые рассеивают средние и длинноволновые фононы. В табл. 2 приведены также литературные данные о термоэлектрических свойствах образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, а именно: нелегированного, полученного горячим прессованием (образец 3 [7]), и легированного индием, полученного ИПС (образец 4 [9]). Легирование индием позволяет почти в полтора раза уменьшить $\kappa_{\text{реш}}$ образцов, хотя термоэлектрическая добротность всех образцов при комнатной температуре $ZT \sim 0.3$.

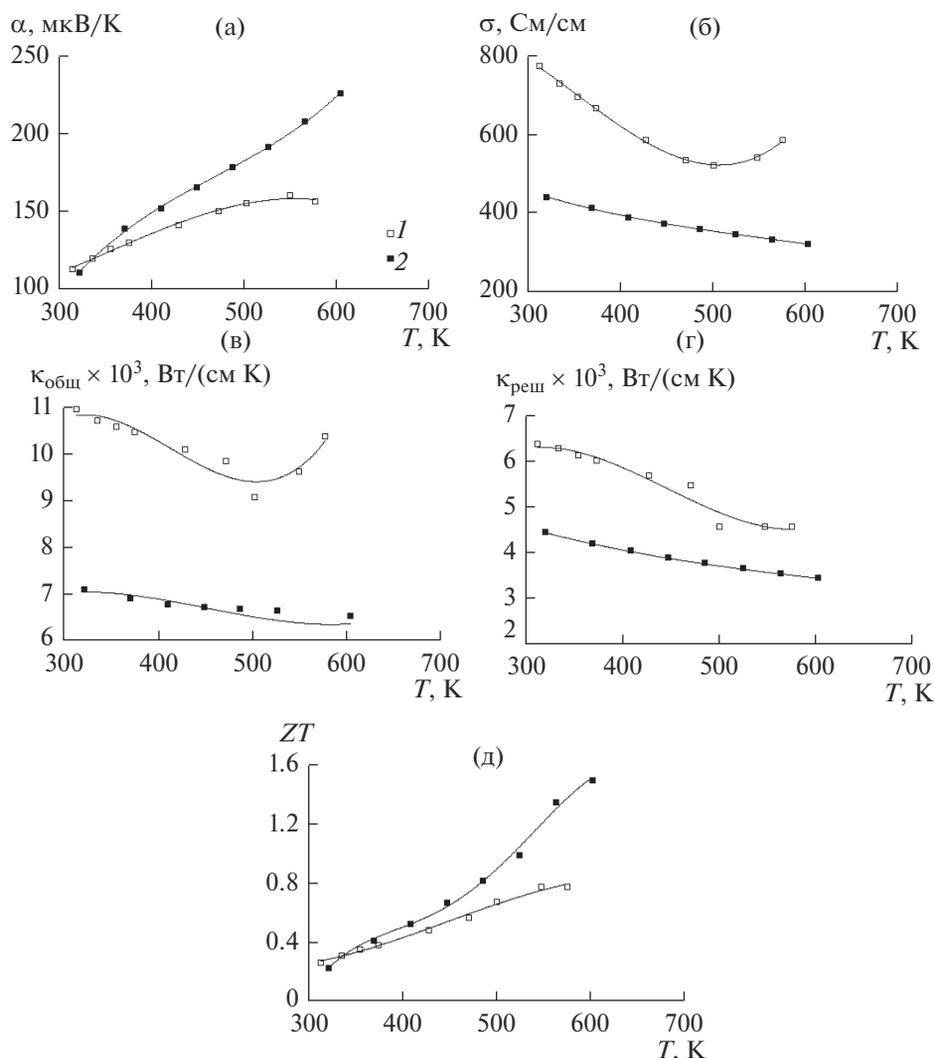


Рис. 8. Температурные зависимости в интервале 300–700 К коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), общей (в) и решеточной (г) теплопроводности, коэффициента термоэлектрической добротности ZT (д) для $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ – образцов 1, 2 (табл. 2).

Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, нелегированного и легированного In (1 и 2, табл. 2) в интервале 300–700 К представлены на рис. 8. С увеличением температуры коэффициент Зеебека возрастает, электропроводность и теплопроводность уменьшаются. Теплопроводность решетки оценивалась как $\kappa_{\text{реш}} \sim T^{-0.4}$. Для образца $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, спрессованного из порошка, полученного спиннингованием расплава, термоэлектрическая добротность $ZT = 0.8$ при 600 К. При этой же температуре для образца $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, легированного индием, где использовали гранулы, полученные охлаждением расплава в жидкости, $ZT = 1.5$.

Чтобы оценить стабильность воспроизведения термоэлектрических свойств полученных мате-

риалов при термоциклической нагрузке, были проведены 4 термоцикла для образца 1 и 14 термоциклов для образца 2. Как видно из рис. 9, для образца 2 в начале термоциклирования наблюдается небольшое увеличение коэффициента Зеебека и уменьшение электропроводности (в пределах 10%). Начиная с третьего цикла для нелегированного образца и с пятого для образца, легированного индием, изменений электрофизических параметров не происходит, что свидетельствует о возможности использования этих материалов в термоэлектрических генераторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами быстрого охлаждения расплава (спиннингованием и охлаждением расплава в во-

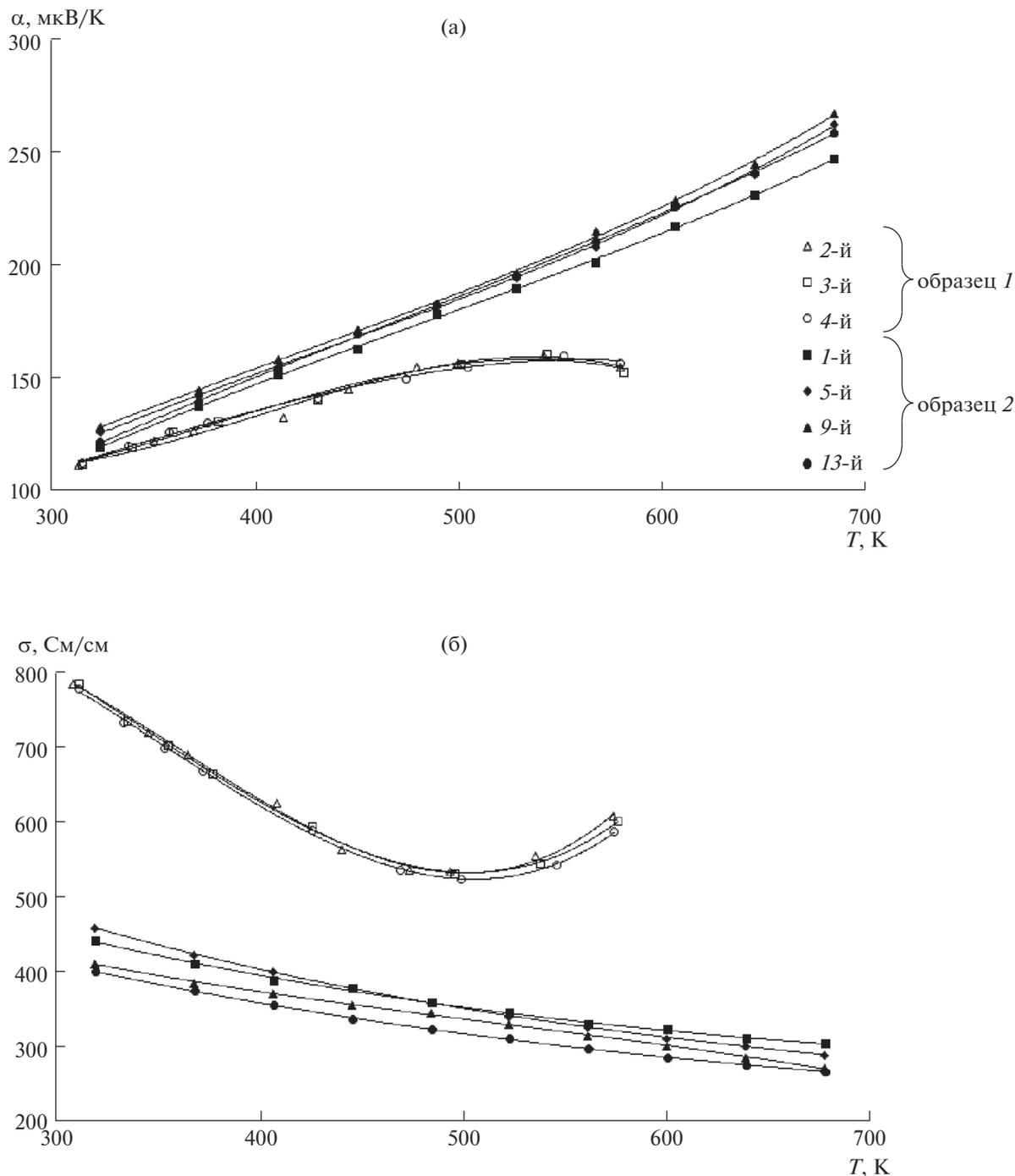


Рис. 9. Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) β - Zn_4Sb_3 в зависимости от количества термоциклов.

ду) определены условия получения образцов β - Zn_4Sb_3 , нелегированного и легированного индием. Разброс значений по содержанию компонентов в разных участках образцов не превышает 4%. Образцы состоят из зерен в несколько десятков микрометров, имеющих субмикронную

структуру. При легировании индием теплопроводность решетки уменьшается в 1.5 раза. Электропроводность и коэффициент Зеебека при термоциклировании в интервале 300–700 К не изменяются после третьего цикла для нелегированного образца и после пятого – для образца,

легированного индием. При 600 К термоэлектрическая добротность нелегированного образца $ZT = 0.8$, легированного – 1.5.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по Государственному заданию № 075-00328-21-00.

Авторы благодарят академика РАН В.М. Иевлева за рекомендации по оформлению материалов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе А.Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л.: АН СССР, 1960. 189 с.
2. *Vuillard G., Hiron J.-P.* Sur Les Transformations des Phases Intermetalliques du System Antimoine-zinc // C.R. Acad. Sci. 1966. V. 263. № 17. P. 1018–1021.
3. *Lo C.-W.T., Svitlyk V., Chernyshov D., Mozharivskiy Y.* The Updated Zn–Sb Phase Diagram. How to Make Pure $Zn_{13}Sb_{10}$ (“ Zn_4Sb_3 ”) // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 11512–11520. <https://doi.org/10.1039/C8DT02521E>
4. *Cargnoni F., Nishibori E., Rabiller P., Bertini L., Snyder G.J., Christensen M., Gatti C., Iversen B.B.* Interstitial Zn Atoms Do the Trick in Thermoelectric Zinc Antimonide, Zn_4Sb_3 : A Combined Maximum Entropy Method X-ray Electron Density and Ab Initio Electronic Structure Study // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 3861–3870. <https://doi.org/10.1002/chem.200400327>
5. *Mozharivskiy Y., Janssen Y., Haringa J.L., Kracher A., Tsokol A.O., Miller G.J.* $Zn_{13}Sb_{10}$: A Structural and Landau Theoretical Analysis of Its Phase Transitions // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 822–831. <https://doi.org/10.1002/chin.200615016>
6. *Snyder G.J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T., Iversen B.B.* Disordered Zinc in Zn_4Sb_3 with Phonon-Glass and Electron-Crystal Thermoelectric Properties // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 458–463. <https://doi.org/10.1038/nmat.1154>
7. *Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevsky A.* Preparation and Thermoelectric Properties of Semiconducting Zn_4Sb_3 // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. P. 1119–1125. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00228-4)
8. *Панченко В.П., Табачкова Н.Ю., Иванов А.А., Сенатулин Б.Р., Андреев Е.А.* Получение и свойства термоэлектрического материала на основе Zn_4Sb_3 // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. С. 746–752. <https://doi.org/10.21883/ФТР.2017.06.44549.08>
9. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нухезина И.Ю., Никулин Д.С., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И., Судак Н.М.* Использование новых технологий для получения наноматериалов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы быстрой кристаллизацией расплава // Перспективные технологии и материалы. Севастопольский гос. ун-т, 2020. С. 70–74.
10. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нухезина И.Ю., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И., Векуа Т.С., Судак Н.М.* Получение и термоэлектрические свойства теллурида свинца с мелкокристаллической структурой // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 836–843. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080060>
11. *Timothy C.-W., Kolodiazhnyi T., Song Sh., Tseng Yu-Ch., Mozharivskiy Y.* Experimental Survey of Dopants in $Zn_{13}Sb_{10}$ Thermoelectric Material // Intermetallics. 2020. V. 123. 106831. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106831>
12. *Tapiero M., Tarabichi S., Gies J.G., Noguét C., Zielinger J.P., Joucla M., Loison J.L., Robino M., Herion J.* Preparation and Characterization of Zn_4Sb_3 // Sol. Energy Mater. 1985. V. 12. P. 257–274. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(85\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0165-1633(85)90051-6)
13. *Cargnoni F., Nishibori E., Rabiller P., Bertini L., Snyder G.J., Christensen G.J., Gatti C., Iversen B.B.* Interstitial Zn Atoms Do the Trick in Thermoelectric Zinc Antimonide, Zn_4Sb_3 : a Combined Maximum Entropy Method X-ray Electron Density and Ab Initio Electronic Structure Study // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 3861–3870. <https://doi.org/10.1002/chem.200400327>
14. *Toberer E.S., Sasaki K.A., Chisholm C.R.I., Haile S.M., Godard W.A., Snyder G.J.* Local Structure of Interstitial Zn in β - Zn_4Sb_3 // Phys. Status Solidi RRL. 2007. V. 1. P. 253–255. <https://doi.org/10.1002/pssr.200701168>

УДК 536.74+621.763

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С РАСПЛАВОМ Ti–Al В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. А. Е. Сычев¹, *, С. Г. Вадченко¹, А. С. Шукин¹, О. Д. Боярченко¹

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

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

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Изучено структурообразование продуктов горения в системе Ti–Al при взаимодействии с углеродными волокнами в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Продукты горения исследованы методами сканирующей электронной микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом с использованием энергодисперсионного детектора и рентгенофазового анализа. Результаты исследования показывают, что на поверхности графитовых волокон формируется тонкий слой карбидной фазы TiC (~200–300 нм), покрытый слоем наноламинатных зерен МАХ-фазы Ti₃AlC₂. Результаты работы могут быть полезны при создании композиционных материалов на основе алюминидов титана с углеродными волокнами, покрытыми карбидом титана.

Ключевые слова: интерметаллиды, Ti–Al, углеродные волокна, структурообразование, СВС

DOI: 10.31857/S0002337X21070150

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды на основе Ti–Al широко используются как конструкционные материалы. Важной материаловедческой задачей является повышение их эксплуатационных свойств, что осуществляют при помощи легирования различными элементами. Использование углерода в виде графита, сажи или углеродных волокон позволяет сделать процесс легирования более управляемым. С этой точки зрения смачивание и возможное взаимодействие углерода с расплавами металлов представляет большой интерес в материаловедении металлургических процессов [1].

Смачивание, морфология и возможное химическое взаимодействие играют важную роль в способности углерода влиять на физические и химические свойства сплавов [2]. Даже небольшое количество углерода (графита, сажи, углеродных трубок и волокон) влияет на свойства сплавов. Применение механоактивации для введения в алюминиевую матрицу углеродных компонентов (графита, углеродных нанотрубок, фуллеренов) позволяет добиться равномерности их распределения в объеме матричного материала [3–7]. Среди композиционных материалов, способных работать

в условиях повышенных температур и нагрузок, перспективны титано-алюминиевые сплавы [8]. Так, например, интерметаллидный сплав на основе системы Al–Ti–C имеет весьма широкий спектр применения в производстве металло-матричных композитов на основе Al/C, в которых алюминий армирован углеродными волокнами или графитовыми частицами. В [9, 10] описаны различные химические состояния в системе Al–Ti–C, указана возможность формирования отдельных областей, состоящих из металлов, интерметаллидных соединений и карбидов.

Одним из методов получения интерметаллидов и покрытий на их основе, в том числе в системе Ti–Al, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [11, 12]. Особенности структурообразования в системе Ti–Al с малым содержанием графита (4 мас. %) в процессе СВС изучены в [13]. Установлено, что на поверхности частиц графита формируется тонкий слой карбидной фазы TiC (~500 нм), на котором начинается рост МАХ-фазы Ti₂AlC, имеющей ламинатную структуру. При создании материалов и покрытий на основе углеродсодержащих

Таблица 1. Термодинамический расчет по программе Thermo

Смесь	$t_{ад}, ^\circ\text{C}$	Состав, мас. %	$t_{ад}, ^\circ\text{C}$	Состав, мас. %
	$t_{нач} = 25^\circ\text{C}$		$t_{нач} = 700^\circ\text{C}$	
Ti + Al + C (5 мас. %)	1460	Al (L) 15.1 TiAl (S) 53.0 TiC (S) 25.1 Ti (S) 6.8	1510	Al (L) 34.2 TiC (S) 25.1 Ti (S) 40.7
Ti + Al	1245	TiAl (S) 100	1460	Al (L) 15.0 TiAl (S) 58.3 Ti (S) 26.7
Ti + C	3020	TiC (S) 82.7 TiC (L) 17.3	3020	TiC (S) 37.9 TiC (L) 62.1

Примечание. *L* – жидкое, *S* – твердое состояние.

фаз особое внимание уделяется процессам структуро- и фазообразования.

Целью настоящей работы является исследование особенностей высокотемпературного взаимодействия углеродных волокон с расплавом Ti–Al в процессе СВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали углеродные волокна (Quorum Technologies Ltd.) [14] диаметром 10–15 мкм, порошки Al (марка АСД-1) и титана (марка ПТОМ). Готовили реакционные смеси состава (мас. %): 60.8 Ti, 34.2 Al, 5 C. Исходные порошки смешивали вручную в ступке. В процессе перемешивания углеродные волокна разруша-

лись до фрагментов длиной 100–200 мкм. При помощи гидравлического пресса из смесей реакционных порошков прессовали образцы в форме цилиндров диаметром 3 и высотой 1–2 мм. Прессованные образцы помещали в тигель из BN и устанавливали в вакуумную камеру на нагревательный графитовый столик с контролируемым нагревом до температуры 800°C. Эксперименты проводили в вакууме 2×10^{-3} Па. После высокотемпературной термообработки образцы оставались в вакуумной камере до полного остывания.

Микроструктуру и элементный состав изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения ULTRA plus (Carl Zeiss) с системой микроанализа INCA 350 (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам предварительного термодинамического анализа по программе Thermo [15] (табл. 1), можно сделать вывод, что в результате реакции в смеси Ti + Al + 5 мас. % C в зависимости от начальной температуры $t_{нач}$ конечный продукт горения состоит из фаз TiAl, TiC, Al и Ti. Расчетная адиабатическая температура горения находится в интервале 1460–1510°C, что выше температуры горения в смеси Ti + Al и ниже, чем в смеси Ti + C (табл. 1) [12, 16].

После нагрева в печи до температуры 690–700°C наблюдалось объемное самовоспламенение смеси. Реакция горения протекала в характерном для СВС режиме теплового взрыва одновременно во всем объеме образца. Синтезированный образец имел высокую пористость – до 45%. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) показали, что синтезированный продукт преимуще-

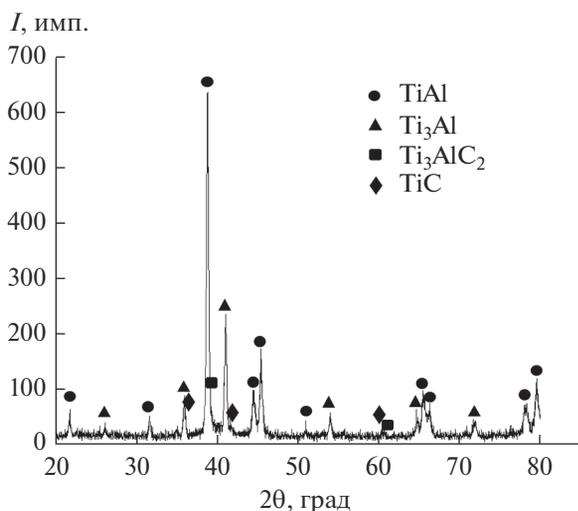


Рис. 1. Дифрактограмма продукта горения.

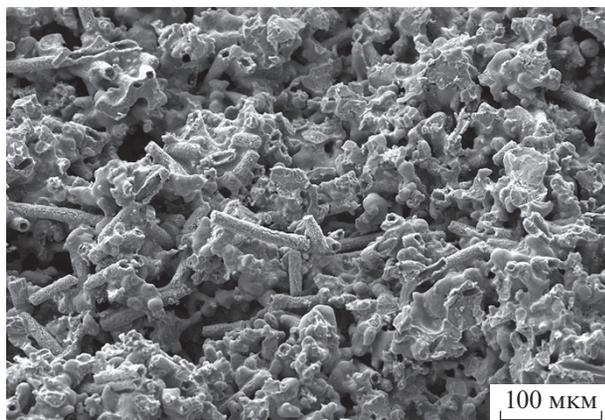


Рис. 2. Микрофотография синтезированного образца.

ственно состоит из TiAl и Ti₃Al, а также имеет малое содержание МАХ-фазы Ti₃AlC₂ и карбида TiC. Ti₃Al образуется при упорядочении α-Ti в интервале температур 850–1180°C [17].

На дифрактограмме продукта горения полностью отсутствуют пики, соответствующие углероду, что, скорее всего, связано с его низким содержанием в образце. Наличие фаз Ti₃Al, TiC и Ti₃AlC₂ свидетельствует о значительном отклонении от стехиометрии интерметаллида TiAl, что объясняется испарением алюминия при высокотемпературном нагреве.

Все углеродные волокна покрыты слоем продукта взаимодействия в системе Ti–Al–C (рис. 2). На рис. 2 представлена характерная микроструктура синтезированного образца с равномерно распределенными по объему углеродными волокнами. На поверхности углеродных волокон в результате взаимодействия с расплавом Ti–Al образовалось покрытие (слой) толщиной около 2 мкм (рис. 3) с развитым рельефом, состоящее из дискообразных пластинчатых зерен размером 1–2 мкм. Очевидно, что формирование слоистой структуры является результатом смачивания и химиче-

ского взаимодействия расплава Ti–Al и углеродного волокна.

Анализ микроструктуры поперечного излома углеродного волокна со сформировавшимся слоем, данные локального рентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного детектора и рентгенофазового анализа позволяют предположить, что слой, образовавшийся на поверхности углеродных волокон, состоит из зерен, близких по составу к МАХ-фазе Ti₃AlC₂ [18]. На рис. 3 показан поперечный излом углеродного волокна со слоем продукта реакции расплава Ti–Al с углеродным волокном. Отчетливо видно, что на поверхности углеродного волокна образовался слой продукта, состоящий из зерен Ti₃AlC₂, которые имеют многослойную наноламинатную структуру (рис. 3б, 3в). На микрофотографии излома во вторичных электронах на поверхности непрореагировавшего волокна графита видна область ярко-серого цвета, состоящая из глобулярных зерен размером до 200 нм. Эта область близка по составу к фазе карбида титана TiC (рис. 3б, 3в).

Можно предположить следующую схему превращения в исследуемой системе. Самовоспламенение образца при температуре 690–700°C приводит к резкому повышению температуры до величины, соответствующей температуре плавления интерметаллида TiAl (1460°C). Известно [19, 20], что при температурах выше 1000°C углерод смачивается жидким алюминием. Расплав Ti–Al интенсивно растекается по углеродным волокнам. Согласно [21–24], взаимодействие расплава Ti–Al с углеродом приводит к образованию карбида TiC и тройных фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC, Ti₃AlC₂, при этом реакции начинают происходить в твердой фазе при температуре около 1420°C. Образование карбида Al₄C₃, как правило, не происходит вследствие его метастабильности [25]. При этом фаза Ti₃AlC₂ является продуктом взаимодействия карбида TiC с тройными фазами Ti₂AlC и Ti₃AlC.

В соответствии с известными данными по фазовым превращениям в системе Ti–Al–C [22, 25]

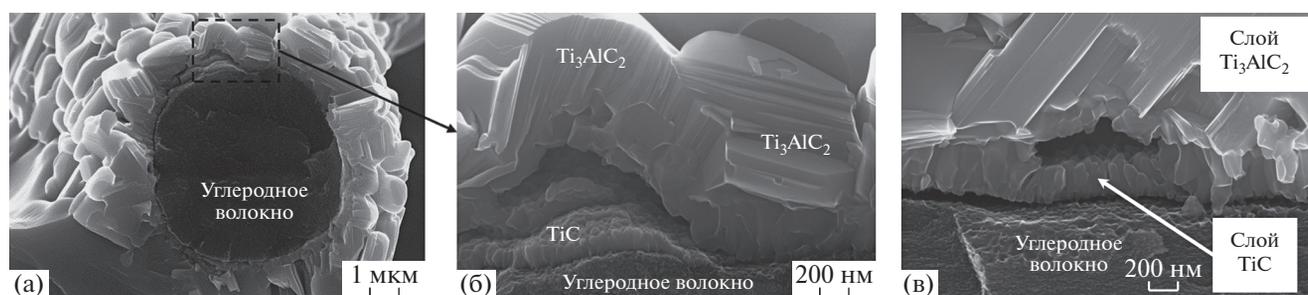


Рис. 3. Микрофотографии углеродных волокон (а) и фрагмента покрытия на основе Ti₃AlC₂ (б, в).

и исходя из анализа микроструктуры синтезированного материала можно предположить, что растворение углерода в расплаве Ti–Al приводит к формированию карбида TiC и ламинатных зерен фаз Ti₃AlC₂ в виде покрытия на углеродных волокнах. Присутствия промежуточных тройных фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC не наблюдается. Толщина покрытия из Ti₃AlC₂ на углеродных волокнах составляет около 2 мкм, что связано с ограниченным временем взаимодействия вследствие быстрого охлаждения образца. Основной объем расплава Ti–Al кристаллизуется в виде интерметаллидов TiAl и Ti₃Al с пористой структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности структурообразования продуктов горения в системе Ti–Al–C при взаимодействии смеси Ti + Al с углеродными волокнами в режиме СВС.

Результаты исследования показывают, что на поверхности углеродных волокон формируется тонкий слой карбидной фазы (~200 нм), состоящий из зерен TiC глобулярной формы, покрытый слоем наноламинатных зерен МАХ-фазы Ti₃AlC₂ размером до 2 мкм. Слой МАХ-фазы Ti₃AlC₂ формируется в результате диффузии углерода из TiC в расплав Ti–Al, образующийся вследствие СВС-реакции между титаном и алюминием.

Результаты работы могут быть использованы при получении композиционных материалов на основе алюминидов титана, армированных углеродными волокнами, с покрытиями из карбида титана TiC и МАХ-фазы Ti₃AlC₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naidich Yu.V.* Progress in Surface and Membrane Science. / Eds. Danielli J.F. V. 14. L.: Academic, 1981. P. 353.
2. *Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наук. думка, 1967. 89 с.
3. *Suryanarayana C.* Mechanical Alloying and Milling // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1–184.
4. *Pérez-Bustamante R., González-Ibarra M.J., González-Cantú J., Estrada-Guel I., Herrera-Ramírez J.M., Miki-Yoshida M., Martínez-Sánchez R.* AA2024–CNTs Composites by Milling Process after T6-Temper Condition // J. Alloys Compd. 2012. V. 536. № S17–S20. P. 17–20.
5. *Poirier D., Gauvin R., Drew R.A.L.* Structural Characterization of a Mechanically Milled Carbon Nanotube/aluminum Mixture // Composites, Part A. 2009. V. 40. № 9. P. 1482–1489.
6. *Kallip K., Leparoux M., AlOgab Kh.A., Clerc S., Deguilhem G., Arroyo Y., Kwon H.* Investigation of Different Carbon Nanotube Reinforcements for Fabricating Bulk AlMg5 Matrix Nanocomposites // J. Alloys Compd. 2015. № 646. P. 710–718.
7. *Liu Z.Y., Xu S.J., Xiao B.L., Xue P., Wang W.G., Ma Z.Y.* Effect of Ball-Milling Time on Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Reinforced Aluminum Matrix Composites // Composites, Part A. 2012. V. 43. № 12. P. 2161–2168.
8. *Fleischer R.L., Dimiduk D.M., Lipsitt H.A.* Intermetallic Compounds for Strong High-Temperature Materials: Status and Potential // Annu. Rev. Mater. Sci. 1989. V. 19. P. 231–263.
9. *Seal S., Barr T., Sobczak N., Kerber S.* Microscopy and Electron Spectroscopic Study of the Interfacial Chemistry in Al–Ti Alloy/Graphite Systems // J. Mater. Sci. 1998. № 33. P. 4147–4158.
10. *Witusiewicz V.T., Hallstedt B., Bondar A.A., Hecht U., Sleptsov S.V., Velikanova T.Ya.* Thermodynamic Description of the Al–C–Ti System // J. Alloys Compd. 2015. № 623. P. 480–496.
11. *Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР. 1980. Т. 255. № 1. С. 120–124.
12. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд. Томского ун-та, 1989. 210 с.
13. *Sychev A.E., Busurina M.L., Sachkova N.V., Vrel D.* Interaction of Graphite with a Ti–Al Melt During Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 8. P. 780–784.
14. https://www.quorumtech.com/_assets_/ProductMulti-Cats/00013/Carbon.pdf
15. <http://www.ism.ac.ru/thermo/>.
16. *Merzhanov A.G.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Eds. Munir Z.A., Holt J.B. N.Y.: VCH, 1990. P. 1–53.
17. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3-х томах. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
18. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Yu., Barsoum M.W.* Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂ // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248–4253.
19. *Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф.* Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наук. думка, 1977. 188 с.
20. *Ip S.W., Sridhara R., Toguria J.M., Stephenson T.F., Warner A.E.M.* Wettability of Nickel Coated Graphite by Aluminum // Mater. Sci. Eng., A. 1998. V. 244. № 1. P. 31–38.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00823-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00823-X)

21. *Hwang Ch., Chung Sh.* A Study of Combustion Synthesis Reaction in the Ti + C/Ti + Al System // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 2073–2080.
22. *Pietzka M.A., Schuster J.C.* Summary of Constitutional Data on the Aluminum-Carbon-Titanium System // *J. Phase Equilib.* 1994. V. 15. P. 392–400.
<https://doi.org/10.1007/BF02647559>
23. *Wang X., Zhou Y.* Solid-Liquid Reaction Synthesis of Layered Machinable Ti₃AlC₂ Ceramic // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. № 3. P. 455–460.
<https://doi.org/10.1039/b108685e>
24. *Ruan M., Ming Feng X., Ai T., Yu N., Hua K.* Microstructure and Mechanical Properties of TiC/Ti₃AlC₂ in situ Composites Prepared by Hot Pressing Method // *Mater. Sci. Forum.* 2015. V. 816. P. 200–204.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.816.200>.
25. *Cornish L., Cacciamani G., Cupid D., De Keyzer J.* Aluminium – Carbon – Titanium. Refractory Metal Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // *Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry 11E1.* Berlin: Springer, 2009.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-88053-0_6

УДК 669-669.2:537.312.62

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И КРИТИЧЕСКИХ ТОКОВ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ БОРИДОВ РОДИЯ YRh_4B_4 И $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$

© 2021 г. **Г. С. Бурханов**¹, С. А. Лаченков¹*, В. А. Власенко², Е. П. Хлыбов³, С. Ю. Гаврилкин²

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

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

³Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское ш., стр. 14, Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: slachenkov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 17.02.2021 г.

Принята к публикации 18.02.2021 г.

Исследованы электрофизические, теплофизические и магнитные свойства соединений YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. Установлено, что YRh_4B_4 – классический сверхпроводник второго рода с $T_c \sim 10$ К, тогда как у $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ переход в сверхпроводящее состояние (с $T_c \sim 6$ К) происходит на фоне ферромагнитного перехода ($T_m \sim 22\text{--}23$ К). Для образцов YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ измерены петли магнитной необратимости в зависимости от поля, рассчитаны зависимости $J_c(B)$ в приближении модели Бина. Установлено, что в случае YRh_4B_4 зависимость приведенной силы пиннинга $F_p/F_{p\max}$ от величины $h_p = B/B_{c2}$ следует закону “подобия”, тогда как у магнитного сверхпроводника $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ при $h_p > 0.2$ наблюдается существенное отклонение от этого закона.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитные сверхпроводники, магнитные свойства, ферри-магнетизм, критические токи, модель Бина, сила пиннинга, центры пиннинга, закон “подобия”

DOI: 10.31857/S0002337X21070022

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что критические токи сверхпроводников являются структурно чувствительной величиной [1, 2]. Для достижения их высоких значений в сверхпроводнике должны быть “сформированы” центры пиннинга, за которые могут закрепляться вихри Абрикосова. Центрами пиннинга могут быть дефекты, межзеренные границы, неоднородности.

Не так давно появились данные о том, что материалы, в которых сверхпроводимость и магнетизм сосуществуют, могут иметь дополнительные центры пиннинга, связанные с наличием магнитных областей [3]. Таким образом, вихри могут закрепляться за “дополнительные” нормальные области, появление которых связано с магнитной подсистемой.

С учетом вышеизложенного соединения, сочетающие магнитные и сверхпроводящие свойства в пределах одного фазового состояния, представляют большой интерес. К таким соединениям относятся тройные бориды с общей формулой RRh_4B_4 (где R – редкоземельный металл). Эти соединения были открыты в 1972 году, в них наблю-

далось сосуществование дальнего антиферромагнитного, ферромагнитного упорядочений со сверхпроводимостью [4, 5]. В данных соединениях активно изучались возвратная сверхпроводимость [6], особенности поведения верхнего критического поля в зависимости от температуры [7]. Наиболее полно эти вопросы отражены в обзорных работах [8, 9].

В работе [10] было установлено, что магнитная подсистема RRh_4B_4 может приводить к аномальному ходу кривой верхнего критического магнитного поля ($B_{c2}(T)$). В исследованных нами сложных боридов родия наблюдался и ряд других аномалий: парамагнитный эффект Мейснера, отклонение величины энергетической щели ($\Delta(0)$) от значений, предсказываемых теорией БКШ [11].

До настоящего времени данные по критическим токам сложных боридов родия в литературе практически отсутствовали. С появлением сведений о том, что магнитная подсистема может влиять на критические токи магнитных сверхпроводников [3], этот вопрос стал особенно актуальным.

С этой точки зрения представлялось важным исследовать полевые зависимости критических токов

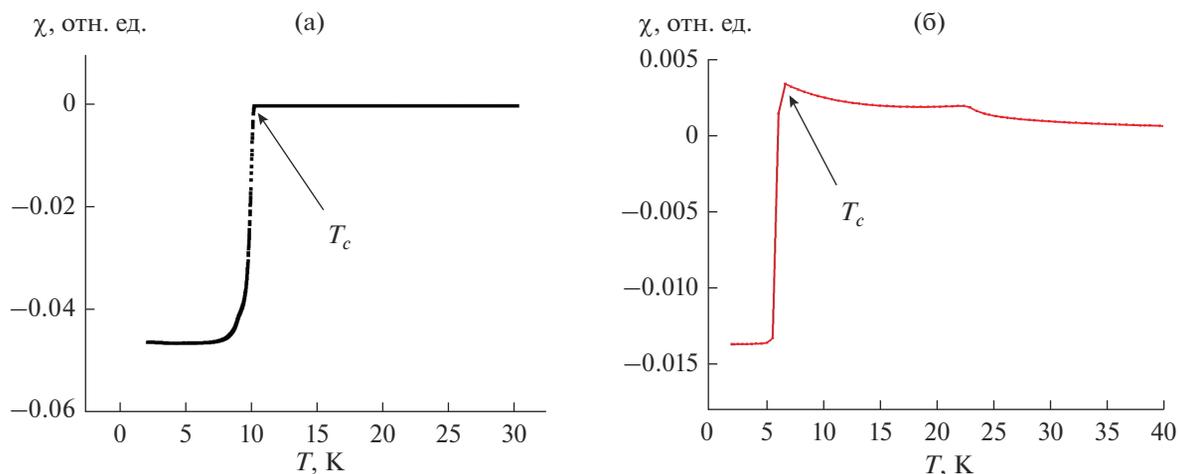


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (б) в переменном магнитном поле.

боридов родия при различных температурах на примере традиционного сверхпроводника YRh_4B_4 и магнитного сверхпроводника $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и проанализировать влияние магнитной подсистемы на характер пиннинга в этих соединениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза сложных боридов родия использовали порошки иттрия, диспрозия, родия, рутения и бора чистотой 99.95, 99.93, 99.99, 99.99 и 99.94% соответственно с размером частиц не более 40 мкм. Необходимые порошки, взятые в требуемых количествах, тщательно перемешивались в агатовой ступке с добавлением ацетона и затем прессовались в цилиндры. Синтез проводился прямым сплавлением исходных компонентов в контролируемой аргоновой атмосфере под давлением. Стабилизация кластерной кристаллической структуры типа LuRu_4B_4 в ряде случаев осуществлялась частичным замещением родия рутением.

Температурные зависимости намагниченности образцов, магнитного момента, а также теплоемкости были измерены на универсальном приборе PPMS-9 фирмы Quantum Design.

Для исследования критической плотности тока сверхпроводников из выплавленных слитков были вырезаны образцы требуемой геометрической формы: цилиндры диаметром 3 и длиной 4 мм.

Оценка критической плотности тока образцов была выполнена в приближении модели Бина (Bean) [12, 13] для жестких сверхпроводников 2-го рода. Согласно модели Бина, критическую плотность тока можно оценить исходя из данных, по-

лученных при измерении магнитного момента ($M(B)$). Для цилиндрических образцов значение плотности критического тока можно получить из соотношения $J_c(B) = 30\Delta M/D$, где D — диаметр цилиндра, а ΔM — ширина петли гистерезиса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы два сверхпроводящих соединения: YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. Синтезированный образец YRh_4B_4 был практически однофазным (содержание примесных фаз менее 5%) и состоял из фазы типа LuRu_4B_4 , которая имела тетрагональную решетку с параметрами $a = 7.482(2) \text{ \AA}$, $c = 14.690 \text{ \AA}$ и была сверхпроводящей ($T_c \sim 10 \text{ K}$). Второе соединение $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ было также практически однофазным (фаза типа LuRu_4B_4). В случае $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ для стабилизации требуемой фазы (LuRu_4B_4) родий был частично замещен на рутений. Тетрагональные параметры решетки составляли: $a = 7.476 \text{ \AA}$, $c = 14.672 \text{ \AA}$. Критическая температура сверхпроводящего перехода $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ была $\sim 6 \text{ K}$.

На рис. 1а приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для YRh_4B_4 , из которой была определена величина критической температуры сверхпроводящего перехода образца ($T_c \sim 10 \text{ K}$).

Магнитные и сверхпроводящие свойства соединения YRh_4B_4 были ранее подробно изучены в работах [10, 14]. Было установлено, что у соединения YRh_4B_4 отсутствует магнитная подсистема, а сверхпроводимость существует на фоне парамагнетизма свободных электронов.

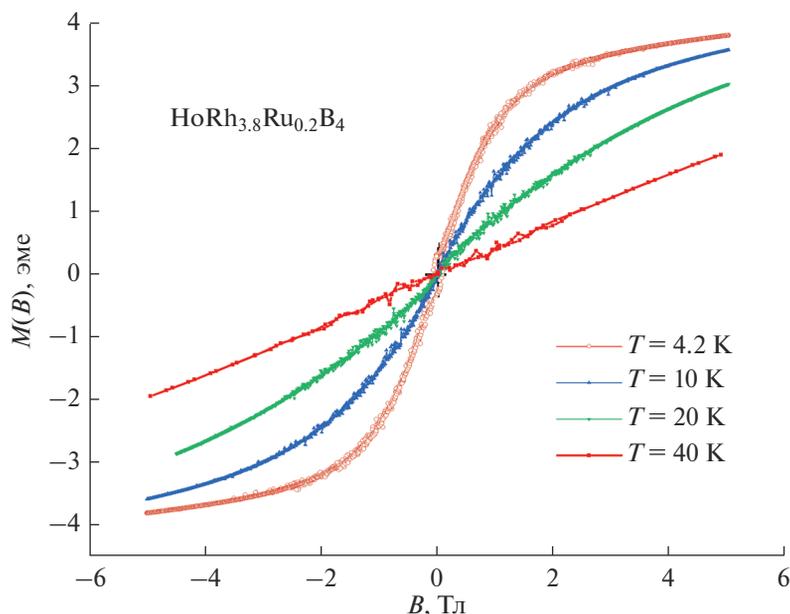


Рис. 2. Зависимости магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля образца для $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ при различных температурах.

На рис. 1б представлена зависимость $\chi(T)$ для соединения $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$. Наличие диамагнитного перехода позволило установить значение $T_c \sim 6$ К. При 22–23 К $\chi(T)$ довольно резко меняется, что позволяет говорить о магнитном переходе в соединении $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ вблизи этой температуры.

Анализ зависимостей магнитного момента от поля $M(B)$ для $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ показывает (рис. 2), что при температурах выше 40 К величина $M(B)$ меняется линейно, а гистерезис практически отсутствует. При температурах от 20 до 10 К $M(B)$ отклоняется от линейной зависимости (появляется изгиб), петля гистерезиса практически не наблюдается. При температуре 4.2 К (ниже T_c) $M(B)$ имеет заметную петлю гистерезиса (рис. 2), которая связана со сверхпроводимостью.

Анализ зависимостей $M(B)$, представленных на рис. 2, показывает, что в интервале температур от 40 до 20 К имеет место магнитный переход. Это согласуется с особенностями хода кривой $\chi(T)$ вблизи 22–23 К (рис. 1б). Исследования приведенной теплоемкости от температуры для $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (рис. 3) позволили установить вблизи 22–23 К излом кривой, характерный для фазового перехода парамагнетик \rightarrow ферримагнетик.

При анализе ферримагнитного состояния $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ можно воспользоваться известной моделью [15], согласно которой магнитные ионы соединения могут быть локализованы в узлах ре-

шетки и взаимодействовать между собой, приводя к упорядоченному состоянию. В простейшем ферримагнетике обменное взаимодействие может приводить к антипараллельному выстраиванию соседних магнитных моментов, но, поскольку магнитные моменты соседних ионов не одинаковы, полная компенсация отсутствует.

Зависимости величины магнитного момента от внешнего поля ($M(B)$) соединения YRh_4B_4 , полученные при различных температурах, приведе-

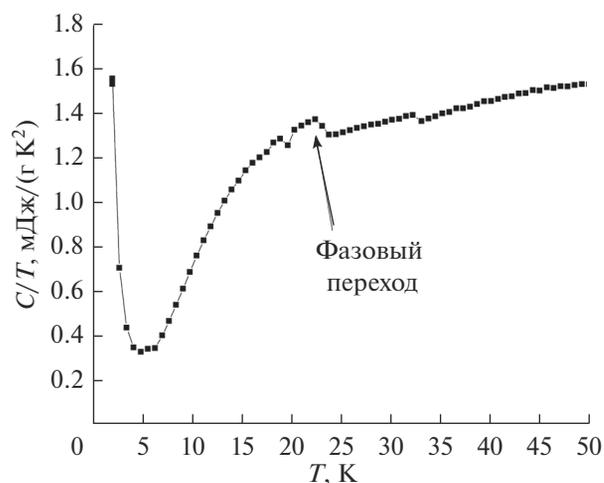


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости сверхпроводника $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$.

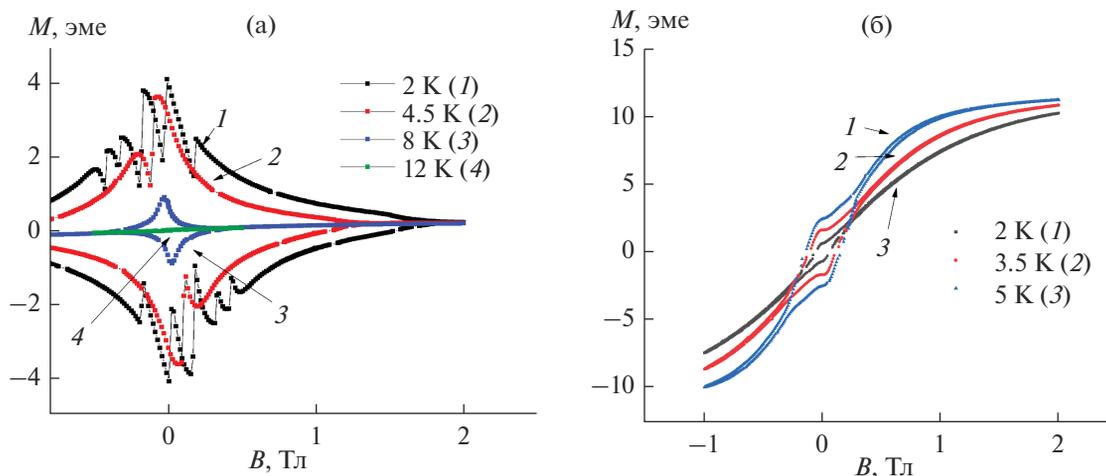


Рис. 4. Зависимости магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля для сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (б).

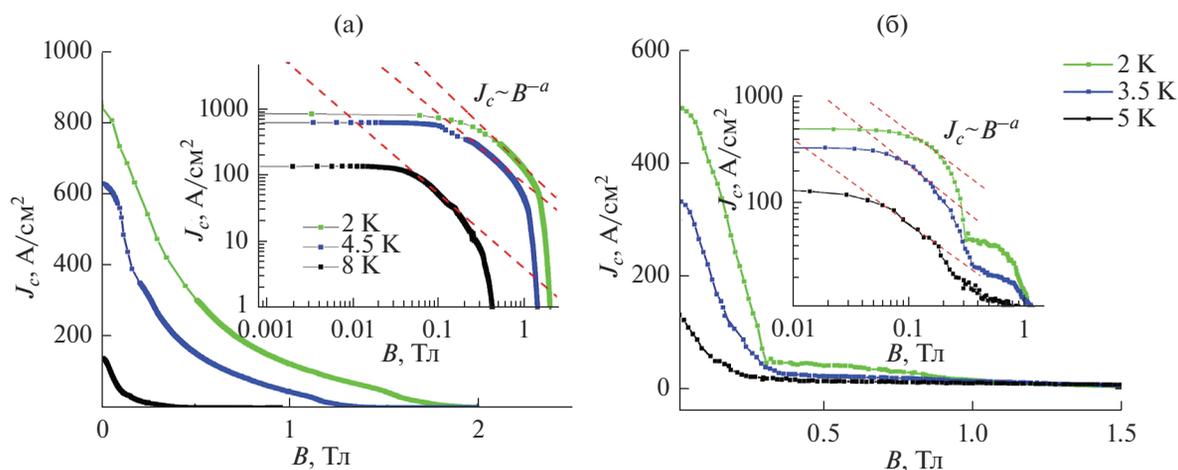


Рис. 5. Зависимости плотности критического тока от приложенного внешнего магнитного поля для сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (б).

ны на рис. 4а. Их вид типичен для обычных сверхпроводников 2-го рода.

В случае магнитного сверхпроводника $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ зависимости $M(B)$, снятые ниже температуры сверхпроводящего перехода ($T_c \sim 6$ К), носят иной характер (рис. 4б). Дело в том, у $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ сверхпроводимость возникает на фоне ферромагнетизма, который, как отмечалось выше, формируется при температуре $\sim 22\text{--}23$ К. Поэтому при измерении $M(B)$ фиксируется два вклада в магнитный момент: один связан со сверхпроводящей системой; другой обусловлен магнитной подсистемой соединения.

Как указывалось в описании эксперимента, критический ток сверхпроводящего образца мож-

но оценить по ширине петель гистерезиса на кривых $M(B)$ для YRh_4B_4 . В случае магнитного сверхпроводника $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ расчет критических токов также можно проводить по модели Бина [12, 13], поскольку вклад отклика сверхпроводящего сигнала значительно больше, чем от гистерезиса, связанного с магнетизмом.

Зависимости критической плотности тока от величины внешнего магнитного поля при различных температурах (ниже T_c) представлены на рис. 5а и 5б соответственно для YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$.

Для YRh_4B_4 установлена зависимость $J_c(B) \sim B^{-a}$, где $0.42 < a < 0.47$ (величина показателя степени a

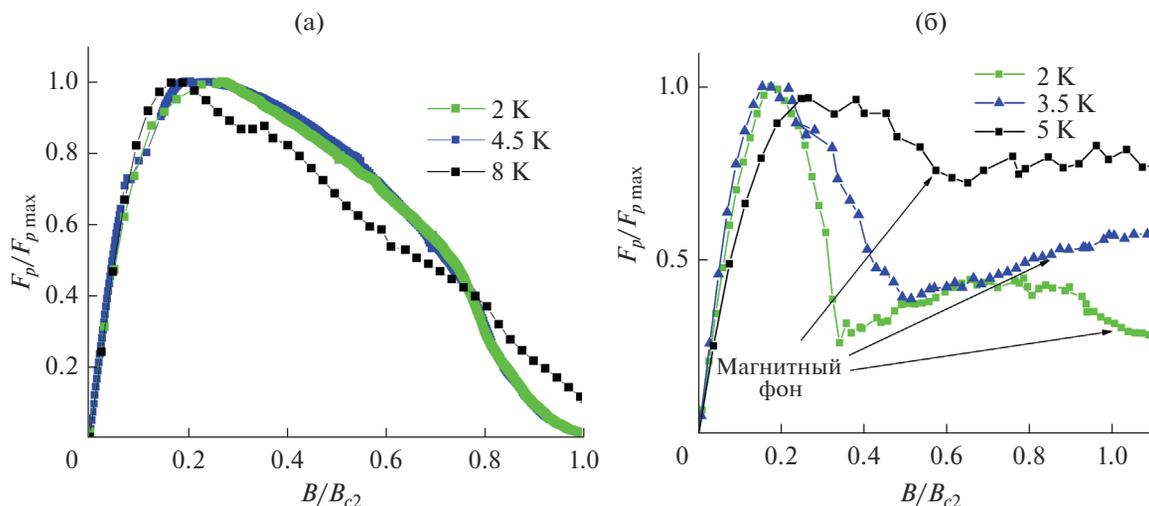


Рис. 6. Зависимости нормированной силы пиннинга от нормированного магнитного поля для сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (б).

определена из графика на вставке к рис. 5а). Ход кривой $J_c(B)$, представленной на рис. 5а, типичен для сверхпроводников 2-го рода с сильным пиннингом вихрей Абрикосова, обладающих дальним порядком взаимодействия и образующих упорядоченную вихревую структуру [16, 17].

В случае соединения $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ кривая плотности критического тока соответствует $J_c(B) \sim B^{-a}$, где $1.0 < a < 1.2$. Показатель степени a определен из графика на вставке к рис. 5б. Величина a , установленная для $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, также указывает на сильный пиннинг вихрей Абрикосова, который возникает в данном случае вследствие насыщения центров пиннинга вихрями или наличия колларных (протяженных) дефектов [16, 17].

Из анализа данных рис. 5 следует, что наиболее высокие $J_c \sim 850 \text{ А/см}^2$ (при $T \sim 2 \text{ К}$) наблюдаются у немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4 .

Это объясняется тем, что у тройного бориды иттрия более высокая T_c , а величина критической температуры накладывает ограничения на предельную (возможную) величину критического тока, поскольку $J_c \sim \Delta$ (Δ – величина энергетической щели), а $\Delta \sim T_c$ [2]. Конечно, YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ – сверхпроводники 2-го рода, а у таких сверхпроводников J_c существенно зависит от величины силы пиннинга, которая является структурно чувствительным параметром. В качестве центров пиннинга могут выступать межзеренные границы, дислокации, точечные дефекты. Дополнительные центры пиннинга могут формироваться и на мелкодисперсных примесных фазах, которые, как отмечалось выше, в небольших коли-

чествах содержались в образцах. Для более детального анализа центров пиннинга требуются дополнительные микроскопические исследования, а также довольно “тонкие” эксперименты по декорированию магнитного потока. Отметим, что в случае сверхпроводника $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ возможно образование центров пиннинга на магнитных дефектах. Таким образом, J_c сверхпроводников 2-го рода определяется как их электрофизическими параметрами, так и особенностями микроструктуры.

На рис. 6 представлена зависимость приведенной силы пиннинга $F_p/F_{p \max}$ от величины приведенного магнитного поля B/B_{c2} . Согласно теории, предложенной Крамером и Дью-Хугсом [18, 19], сила пиннинга может нормироваться в единую кривую (выполняется “закон подобия”) согласно формуле

$$f_p(h_p) \sim h_p(1-h)^q, \quad (1)$$

где $f_p = F_p/F_{p \max}$, $h_p = B/B_{c2}$.

Значения параметров p и q зависят от характера центров пиннинга: точечные, двумерные или объемные. Теоретически описаны шесть основных функций $f(h)$, каждая из которых соответствует определенному механизму пиннинга [19]. Оценку силы пиннинга можно провести из известного соотношения: $F_p = J_c B$, где J_c – плотность критического тока, B – величина приложенного внешнего магнитного поля [1, 2].

В случае немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4 кривые приведенной силы пиннинга (рис. 6а) при низких температурах 2.0 и 4.5 К довольно хорошо ложатся одна на другую, т.е. выполняется “закон подобия”. Положение пика h_p ($h_p \sim 0.2$)

указывает на то, что поверхностные дефекты играют определяющую роль в пиннинге вихрей в YRh_4B_4 [20]. При более высокой температуре ~ 8.0 К наблюдается отклонение от “закона подобия”. Возможно, это связано с малым количеством сверхпроводящей фазы в образце при $T \sim 8.0$ К.

Зависимость приведенной силы пиннинга от величины приведенного магнитного поля для $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ (рис. 6б) существенно отличается от аналогичных зависимостей у классических аналогов. Так, если до величины приведенного магнитного поля ~ 0.2 “закон подобия” выполняется, то в больших магнитных полях $F_p/F_{p \text{ max}}$ очень сильно отличается от “стандартных” зависимостей. Это может быть связано с тем, что в $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ магнитные области могут давать дополнительные центры пиннинга. В нашем случае $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ в качестве магнитных дефектов (дополнительных центров пиннинга) могут выступать магнитные ионы соединения, локализованные в узлах решетки, о которых упоминалось выше. По порядку величины такие микроскопические образования соответствуют длине когерентности $\xi \sim 10$ Å в пределе “грязного сверхпроводника” [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрофизические и теплофизические свойства сверхпроводников YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$.

Установлено, что YRh_4B_4 — классический сверхпроводник ($T_c \sim 10$ К), тогда как в случае $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($T_c \sim 6$ К) сверхпроводимость возникает на фоне ферромагнетизма (точка магнитного фазового перехода $\sim 22\text{--}23$ К).

С использованием модели Бина для образцов YRh_4B_4 и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ по кривым магнитного момента от поля $M(B)$ рассчитаны зависимости $J_c(B)$ при температурах ниже критической. Наиболее высокие $J_c \sim 850$ А/см² (при $T \sim 2$ К) установлены для немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4 .

Установлена зависимость плотности критического тока $J_c(B) \sim B^{-a}$, где параметр a находится в интервале от 0.42 до 0.47 для YRh_4B_4 и от 1.0 до 1.2 для $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$, что типично для сверхпроводников с сильным пиннингом.

Показано, что в случае немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4 зависимость приведенной силы пиннинга $F_p/F_{p \text{ max}}$ от величины приведенного магнитного поля — B/B_{c2} следует “закону подобия”. У магнитного сверхпроводника $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ при $h_p > 0.2$ наблюдается существенное отклонение от “закона подобия”, что может быть связано с маг-

нитной подсистемой сверхпроводника, которая дает новые центры пиннинга на магнитных дефектах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00, при поддержке РФФИ (проект # 19-02-00888).

Измерения проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буккель В. Сверхпроводимость. М.: Мир. 1975. С. 366.
2. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000. С. 402.
3. Jung S.-G., Kang J.-H., Park E. et al. Enhanced Critical Current Density in the Pressure-Induced Magnetic State of the High-Temperature Superconductor FeSe // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 16385.
4. Chevrel R., Sergent M., Prigent J. Sur de Nouvelles Phases Sulfurées Ternaires du Molybdène // Solid State Chem. 1971. V. 3. № 4. P. 515–519.
5. Matthias B.T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A.S., Barz H.E. High-Temperature Superconductors, the First Ternary System // Science. 1972. V. 175. № 4029. P. 1465–1466.
6. Fertig W.A., Johnston D.C., DeLong L.E., McCallum R.W., Maple M.B., Matthias B.T. Destruction of Superconductivity at the Onset of Long-Range Magnetic Order in the Compound ErRh_4B_4 // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. № 17. P. 987–990.
7. Hamaker H., Woolf L., MacKay H., Fisk Z., Maple M.B. Possible Observation of the Coexistence of Superconductivity and Long-Range Magnetic Order in NdRh_4B_4 // Solid State Commun. 1979. V. 31. № 3. P. 139–144.
8. Maple M.B., Fischer O. Superconductivity in Ternary Compounds II. Superconductivity and Magnetism. N.Y.: Springer-Verlag, 1982. P. 308.
9. Deaver J., Deaver B.S., Ruvalds J. Nato ASI Subseries B: Advances in Superconductivity. N.Y.: Springer, 1983. P. 529.
10. Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П. Аномальный рост верхнего критического поля при магнитном упорядочении сверхпроводника DyRh_4B_4 // ДАН. 2009. Т. 426. № 5. С. 613–613.
11. Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П. Особенности фазовых переходов магнитного сверхпроводника $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ // Металлы. 2010. № 3. С. 79–83.
12. Bean C.P. Magnetization of Hard Superconductors // Phys. Rev. Lett. 1962. V. 8. P. 250.
13. Bean C.P. Magnetization of High-Field Superconductors // Rev. Mod. Phys. 1964. V. 36. P. 31.

14. Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П., Куликова Л.Ф. Изменение сверхпроводящих свойств соединения $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{V}_4$ под влиянием собственной магнитной подсистемы // *Металлы*. 2012. № 3. С. 105–109.
15. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 422.
16. Ohtake F. et al. The Effect of 320 MeV Au Irradiation in K-Doped Ba-122 // *Phys. Procedia*. 2014. V. 58. P. 122–125.
17. Kwok W.-K. et al. Vortices in High-Performance High-Temperature Superconductors // *Rep. Prog. Phys.* 2016. V. 79. P. 116501.
18. Edward J.K. Scaling Laws for Flux Pinning in Hard Superconductors // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 1360.
19. Dew-Hughes D. Flux Pinning Mechanisms in Type II Superconductors // *Philos. Mag.* 1974. V. 30. P. 293.
20. Michael R., Koblishka M.R., Muralidhar M. Pinning Force-Scaling Analysis of Fe-Based High-Tc Superconductors // *Int. J. Mod Phys. B*. 2016. V. 30. № 32. P. 1630017.

УДК 66.097.366.081.6661.961

СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ СПИРТОВ C₂–C₃ НА ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

© 2021 г. А. Б. Ильин¹, М. М. Ермилова¹, Н. В. Орехова¹, * , А. Б. Ярославцев^{1, 2}, **

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: orekhova@ips.ac.ru

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

Поступила в редакцию 10.01.2021 г.

После доработки 17.02.2021 г.

Принята к публикации 19.02.2021 г.

Исследована каталитическая активность фосфатов на основе LiZr₂(PO₄)₃ со структурой NASICON в превращениях алифатических спиртов C₂–C₃ с целью селективного получения олефинов C₂–C₄. Селективность регулировали гетеровалентным замещением части ионов Zr⁴⁺ на In³⁺ или Nb⁵⁺ или фосфора – на Mo. Исследованы структура и морфология полученных катализаторов. Показано, что решающее влияние на селективность исследованных катализаторов оказывает природа допирующего элемента. Замещение части Zr⁴⁺ на In³⁺ усиливает дегидрирующие, а Zr⁴⁺ на Nb⁵⁺ и P⁵⁺ на Mo⁶⁺ – дегидратирующие свойства материалов. Показана возможность высокоселективного получения этилена и бутиленов из этанола и пропилена из пропанола-1 и пропанола-2.

Ключевые слова: конверсия спиртов, олефины, фосфатные катализаторы, допирование, селективность

DOI: 10.31857/S0002337X21070083

ВВЕДЕНИЕ

Короткоцепные олефины C₂–C₄ широко используются в промышленности при синтезе полимеров и получении других ценных веществ. Потребность в этих соединениях в мире составляет около 300 млн т/год и постоянно возрастает [1]. Для получения этих олефинов используются процессы крекинга и дегидрирования, например, этана или пропана [2–5]. Альтернативным путем получения олефинов может быть использование продуктов, получаемых при брожении биомассы, с последующим превращением ее в спирты, которые затем превращают в олефины путем дегидратации. В этом процессе используется возобновляемое сырье. В последние годы этот подход привлекает интерес исследователей также благодаря возможности прямого получения смесей олефинов, исключая процессы разделения продуктов [6]. При этом высокая селективность катализатора в дегидратации при сохранении высокой конверсии исходных спиртов становится основной целью каталитических превращений [7].

Катализаторы, применяемые для превращения алифатических спиртов C₁–C₃, включают металлы, нанесенные на различные оксиды [8, 9],

фосфаты [10, 11] и цеолиты [12]. Для повышения активности, селективности и стойкости к зауглероживанию как металлы, так и носители могут допироваться различными добавками [13].

Среди фосфатов, предложенных для превращений спиртов, выделяются сложные фосфаты со структурой NASICON, которые представляют собой соединения с общей формулой A_xB₂(ZO₄)₃, где А – одно- или реже двухзарядный ион, В – поливалентный элемент (Zr, Ti, Sc и др.), Z – фосфор или кремний. Их структура состоит из соединенных вершинами двух октаэдров BO₆ и трех тетраэдров ZO₄. Каркас [B₂(ZO₄)₃]_∞ представляет собой трехмерную сетку и содержит полости, в которых располагаются однозарядные катионы [14–16]. Общий структурный мотив определяется порядком сочленения тетраэдров и октаэдров.

В ряде работ описано использование каркасных фосфатов со структурой NASICON в качестве твердых электролитов [17–23]. В то же время эти материалы используются как катализаторы ряда процессов, включая конверсию спиртов [24–28].

Широкие возможности изоморфного замещения ионов во всех кристаллографических позициях структур NASICON позволяют варьировать

их свойства – полярность, кислотность, окислительно-восстановительную способность и др. – при сохранении исходного кристаллографического строения. В частности, ионы, служащие допантами исходного каркасного фосфата $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, например ниобий, индий и молибден, позволяют изменять селективность образования продуктов дегидратации спиртов: от преимущественного образования альдегидов, эфиров и кетонов до селективного получения олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ [29].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности селективного получения низших олефинов – этилена, пропилена и бутенов – при дегидратации спиртов $\text{C}_2\text{--C}_3$ с использованием в качестве катализатора $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Для повышения каталитической активности и селективности в отношении образования олефинов часть ионов циркония замещали на индий или ниобий, а фосфора – на молибден.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфатов $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1\pm 0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{M}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1\pm 0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{M}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{In}$ или Nb), $\text{Li}_{0.1}\text{Zr}_2\text{P}_{2.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ проводили методом Печини [30] по методике, описанной в работе [29].

В корундовом тигле в смеси этиленгликоля и деионизованной воды последовательно растворяли стехиометрические навески $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, лимонной кислоты, Li_2CO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Затем pH раствора быстро доводили до 5.5, добавляя концентрированный раствор аммиака для предотвращения выпадения осадка фосфата циркония. Полученный раствор выдерживали в сушильном шкафу в течение 24 ч при 95°C , 24 ч при 150°C , затем 4 ч при 350°C и после тщательного перетирания подвергали конечному отжигу при 750°C в течение 10 ч. В ходе конечного отжига формировалась итоговая структура материала.

Удельную поверхность синтезированных образцов определяли методом БЭТ на приборе Micromeritics ASAP 2020 (Центр коллективного пользования ИХХС РАН). Для дегазации образцы нагревали до 350°C и выдерживали 1 ч. Анализ проводили в области относительных давлений (p/p_0) от 0.01 до 0.99.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, Carl Zeiss NVision 40 с приставкой для элементного анализа).

Каталитические свойства синтезированных материалов исследовали в проточном трубчатом кварцевом реакторе в токе гелия или аргона, содержащих насыщенные пары этанола или пропанола. Продукты реакций анализировали на хроматографе Crystallux 4000M с детектором по теп-

лопроводности и колонками HayeSep T 60/80 меш длиной 3 м при температуре 150°C и скорости потока гелия $30\text{ см}^3/\text{мин}$; SKT-6 длиной 3 м при температуре 150°C и скорости потока гелия $30\text{ см}^3/\text{мин}$, а также на колонке с неподвижной фазой Mole Sieve 5 A длиной 3 м при температуре 25°C и скорости потока аргона $10\text{ см}^3/\text{мин}$.

Для экспериментов 0.3 г катализатора, смешанного с измельченным кварцем (средний диаметр частиц $d = 250\text{--}500\text{ мкм}$), помещали в центральную часть кварцевой трубки длиной 25 см и внутренним диаметром 6 мм таким образом, чтобы слой катализатора составлял 10 см. Для создания нужной концентрации паров спирта в подаваемой газовой смеси газ-носитель пропускали через термостатированный барботер со спиртом со скоростью $20\text{ мл}/\text{мин}$. Температура барботера составляла 11 и 20°C для этилового и пропиловых спиртов соответственно.

Конверсию спирта рассчитывали по формуле

$$X = 100 \times \frac{\Phi_{ini} - \Phi_{curr}}{\Phi_{ini}}, \quad (1)$$

где $\Phi_{ini/curr}$ – начальная и текущая объемные доли паров спирта в газовой смеси соответственно.

Селективность образования продукта i рассчитывали по формуле

$$S = 100 \times \frac{\Phi_{prod} n_{prod}}{(\Phi_{ini} - \Phi_{curr}) n_{alc}}, \quad (2)$$

где Φ_{prod} – объемная доля продукта i , n_{prod} и n_{alc} – число атомов углерода в молекулах продукта и спирта соответственно.

Выход целевых продуктов Y (в %) рассчитывали по формуле

$$Y = XS/100. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы всех полученных образцов весьма близки, что можно видеть на примере образцов, допированных индием (рис. 1). Образец состава $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре имеет моноклинную модификацию. Изменение степени замещения приводит лишь к закономерному смещению рефлексов за счет различия ионных радиусов циркония и допантов (рис. 2). При этом на примере индиевых образцов видно, что параметр β моноклинной ячейки быстро приближается к 90° , что должно свидетельствовать о переходе данного материала в орторомбическую модификацию. Действительно, образцы $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ при $x > 0.25$ хорошо индексируются в орторомбической модификации.

Рефлексы рентгенограмм, соответствующие различным модификациям структуры NASICON, достаточно близки друг к другу. При изменении

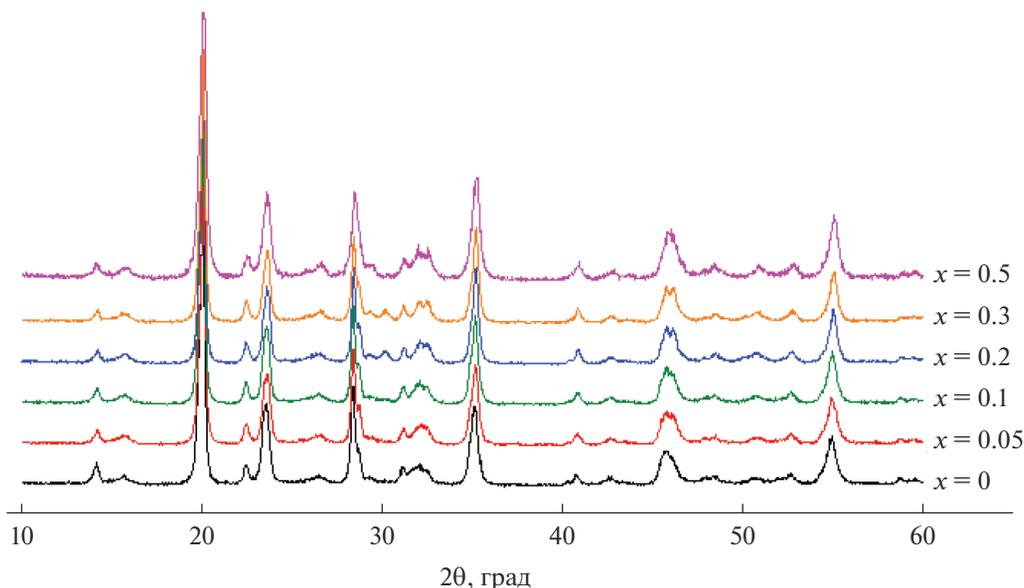


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$.

симметрии наблюдается лишь некоторое изменение расщепления рефлексов. Для доказательства предположения об орторомбической модификации $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{In}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ проведено уточнение его дифрактограммы по методу Ритвельда. Как следует из рис. 3, это предположение подтверждается. Сходные изменения происходят и при допировании ниобием, хотя изменение симметрии по мере допирования происходит медленнее.

Этот эффект обусловлен разупорядочением решетки за счет формирования в структуре материала точечных дефектов (литиевых междоузлий или вакансий) согласно уравнениям

$$\begin{aligned} \text{Li}_3\text{ZrIn}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 &= \\ = \text{Li}'_{\text{Li}} + 2\text{Li}^*_{\text{Li}} + 2\text{In}'_{\text{Zr}} + 3\text{PO}_{4\text{PO}_4}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{NbZr}(\text{PO}_4)_3 / \text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 &= \\ = \text{V}'_{\text{Li}} + \text{Nb}^*_{\text{Zr}} + \text{Zr}_{\text{Zr}} + 3\text{PO}_{4\text{PO}_4}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{MoO}_4 / \text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 &= \\ = \text{V}'_{\text{Li}} + \text{Zr}_{\text{Zr}} + \text{MoO}^*_{4\text{PO}_4} + 2\text{PO}_{4\text{PO}_4}, \end{aligned} \quad (6)$$

где подстрочный индекс обозначает принадлежность к структурной позиции, верхние индексы штрих и звездочка обозначают отрицательный и положительный заряды дефекта относительно его позиции в решетке. Следует заметить, что полученные результаты о возможности изменения фазового состава допированных образцов $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ согласуются с данными [31].

РЭМ-изображение свидетельствуют об однородном распределении частиц со средним разме-

ром 70–250 нм в образцах (рис. 4, табл. 1). Однако расчет по формуле Шеррера исходя из ширины линий рентгенограмм показывает, что они также являются сростками частиц меньшего размера. Об этом же свидетельствуют величины удельной площади поверхности полученных образцов (табл. 1).

Все полученные образцы активны в превращениях этанола и пропанолов. Продуктами превращений этанола при температурах 150–500°C на синтезированных катализаторах были диэтиловый эфир (ДЭЭ), углеводороды C_2 и C_4 , ацетальдегид и водород. Конверсия этанола на исходном $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и на допированных Nb, In и Mo образцах возрастала с ростом температуры, приближаясь к 100% при 370°C независимо от состава катализатора, о чем можно судить по сумме селективностей по различным продуктам (рис. 5).

На примере превращений этанола на исходном $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и катализаторах, допированных In, Nb или Mo, рассмотрим влияние степени замещения циркония или фосфора допантами на селективность образования олефинов C_2 и C_4 , ДЭЭ и ацетальдегида. При низких температурах основным продуктом превращения этанола на $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ является ДЭЭ, селективность по которому приближается к 90%. При повышении температуры доминирующими продуктами его конверсии становятся углеводороды C_4 .

Частичное замещение Zr или P приводит к изменению преимущественного направления протекания превращений, однако при $x = 0.1$ получается смесь различных продуктов. Лишь при $x = 0.5$ можно достичь высокой селективности по продуктам дегидрирования или дегидратации (рис. 5). При

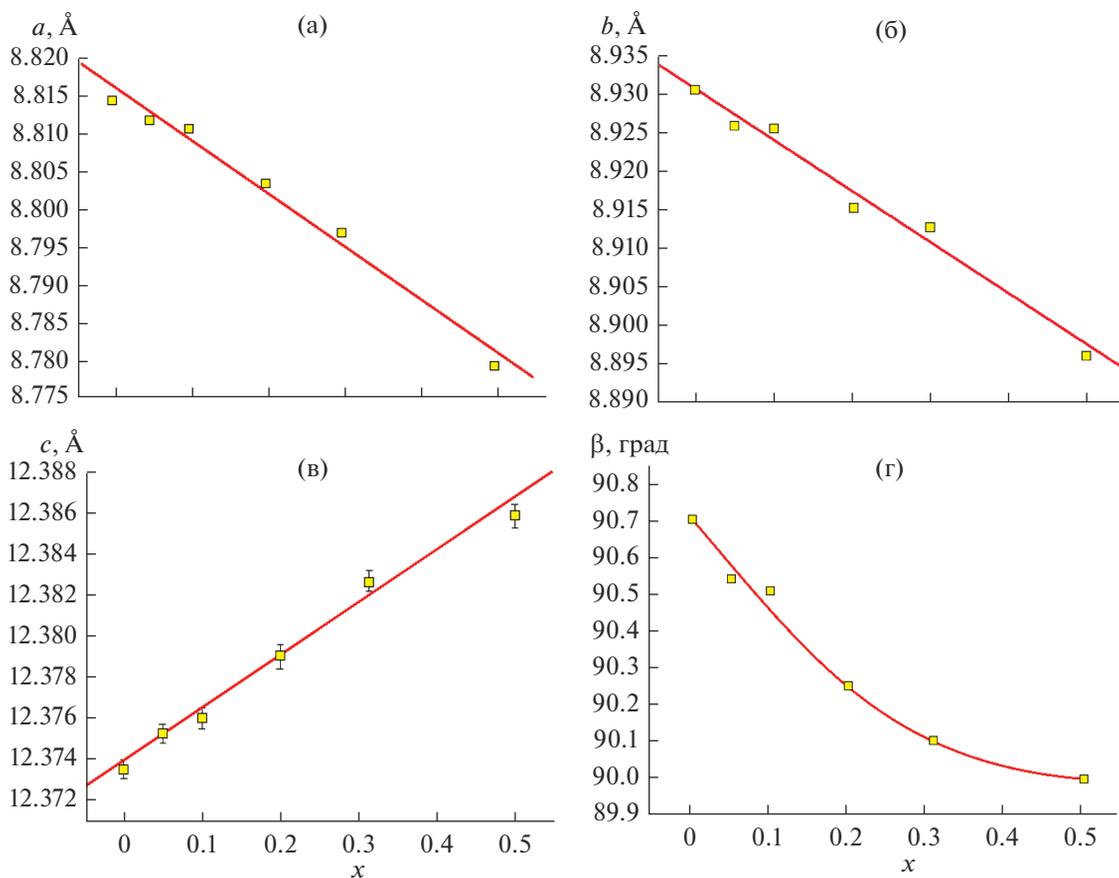


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$, уточненных при допущении о моноклинной модификации.

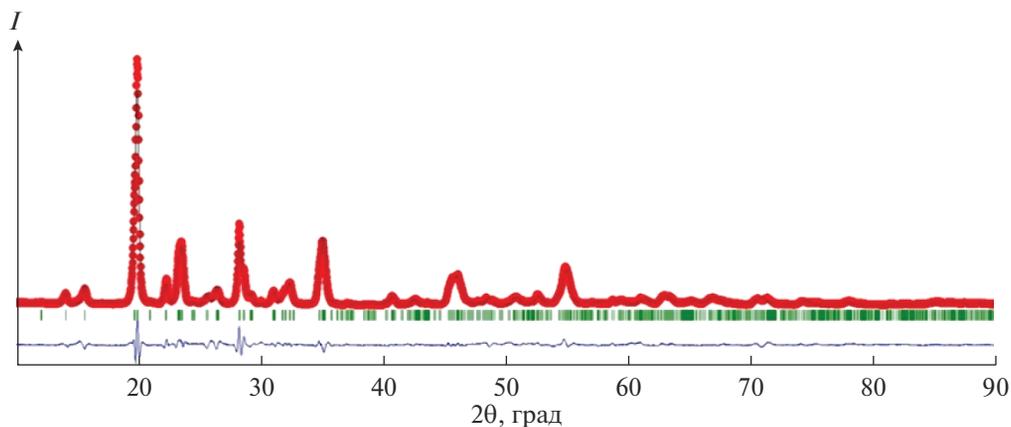


Рис. 3. Уточнение дифрактограммы образца $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{In}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$, проведенное по методу Ритвельда, в предположении орторомбической модификации.

этом селективность образования ацетальдегида на допированном индием образце, который стимулирует в первую очередь реакцию дегидрирования, при температуре 350°C достигает 80% (рис. 5I).

Напротив, замещение ниобием приводит к получению катализатора, стимулирующего протекание реакций дегидратации. Причиной этого, видимо, является повышение кислотности по-

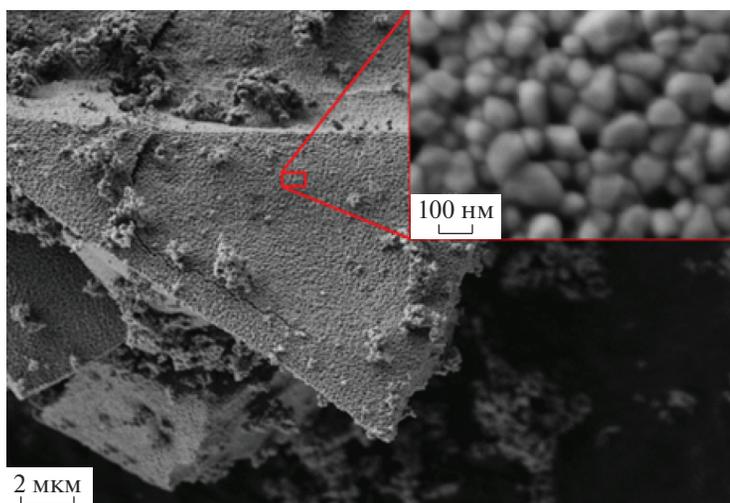


Рис. 4. Микрофотография образца $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

верхности. Вследствие этого основным продуктом превращения на $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ становится этилен (рис. 5II).

Представляется, что образцы, допированные молибденом, должны быть во многом подобны ниобиевым. Однако молибден характеризуется легким изменением степени окисления, что должно усиливать реакции дегидрирования. Одновременное проявление способности катализировать процессы дегидрирования и дегидратации обеспечивает получение углеводородов C_4 на $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ при высоких температурах. При 450°C суммарная доля олефинов C_2 и C_4 в продуктах превращения на этом катализаторе достигает 80% (рис. 5III). В то же время удивительно, что образование бутиленов при высоких температурах наиболее активно идет на недопированном образце $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, что позволяет предположить возможность окислительно-восстановительных превращений самого циркония при относительно высоких температурах.

На рис. 6 сопоставлены температурные зависимости выхода этилена и олефинов C_4 , представляющих наибольший практический интерес, на исходном $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и допированных катализаторах при степени замещения 0.5. Наибольший выход этилена (близкий к 100%) наблюдали на катализаторе, допированном ниобием (рис. 6а, кривая I). При этом очевидно, что высокая селективность при низких температурах не может считаться весомым результатом, поскольку при низкой конверсии выход целевого продукта также будет малым.

При температурах выше 390°C процесс образования смеси олефинов C_4 протекает на $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ с селективностью 70 и 42% соответственно, что выше, чем на дегидрирующем катализаторе $\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ – около 20% (рис. 6б). Следует подчеркнуть, что катализаторы, содержащие гетеровалентные допанты, позволяют достигать более высокой селективности по сумме олефинов по сравнению с недопированным $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Если при допировании ниобием

Таблица 1. Удельная поверхность и размер частиц синтезированных образцов

Состав	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	ОКР, нм (по ф-ле Шеррера)	Размер частиц, нм (СЭМ)
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	22 ± 1	56	135
$\text{Li}_{1.1}\text{Zr}_{1.9}\text{In}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	11 ± 1	53	81
$\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	20 ± 1	93	205
$\text{Li}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	12 ± 1	–	74
$\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	21 ± 1	67	150
$\text{Li}_{0.1}\text{Zr}_2\text{P}_{2.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{12}$	24 ± 1	40	140
$\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$	17 ± 1	46	260

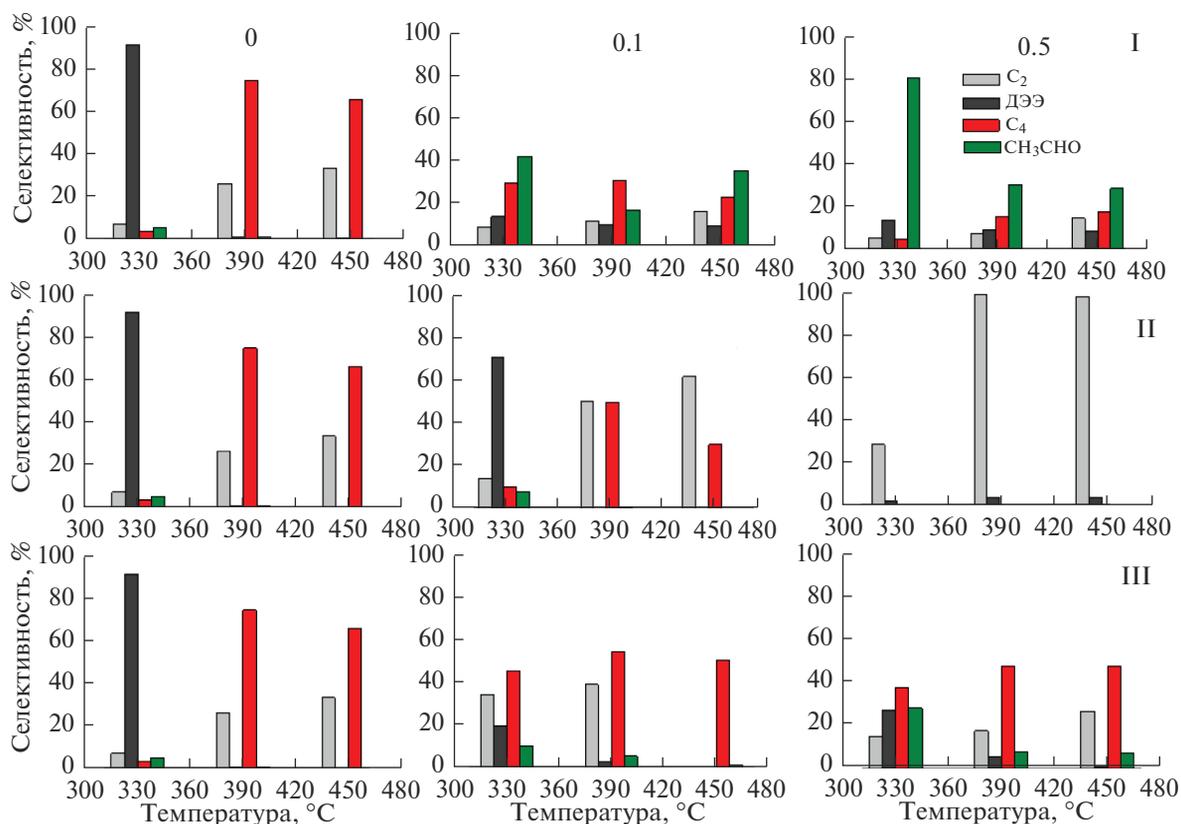


Рис. 5. Зависимости селективности по продуктам дегидрирования и дегидратации этанола от температуры и степени замещения циркония (указаны сверху колонок) в $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ионами In^{3+} (I), Nb^{5+} (II) и Mo^{6+} (III).

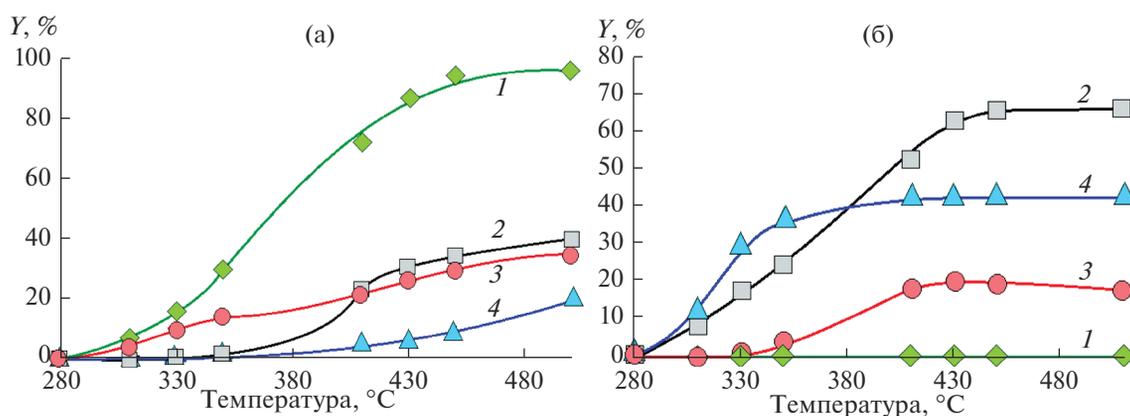


Рис. 6. Температурные зависимости выхода этилена (а) и олефинов C_4 (б) на катализаторах состава: 1 – $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, 2 – $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 3 – $\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, 4 – $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$.

это практически чистый этилен, то при допировании молибденом суммарный выход этилена и бутиленов составляет 94%.

Вследствие различного строения пропанола-1 и пропанола-2 активность и селективность каркасных фосфатов в отношении образования на них пропилена отличаются. Катализаторы $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ проводят дегидратацию про-

панола-1 в пропилен со 100%-ной селективностью при температурах от 180 до 420 °C, что согласуется с высоким содержанием на их поверхности кислотных центров Бренстеда [29].

Превращение пропанола-1 на катализаторах $\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ (рис. 7а) приводит как к дегидратации с образованием пропилена, так и к дегидрированию в пропионо-

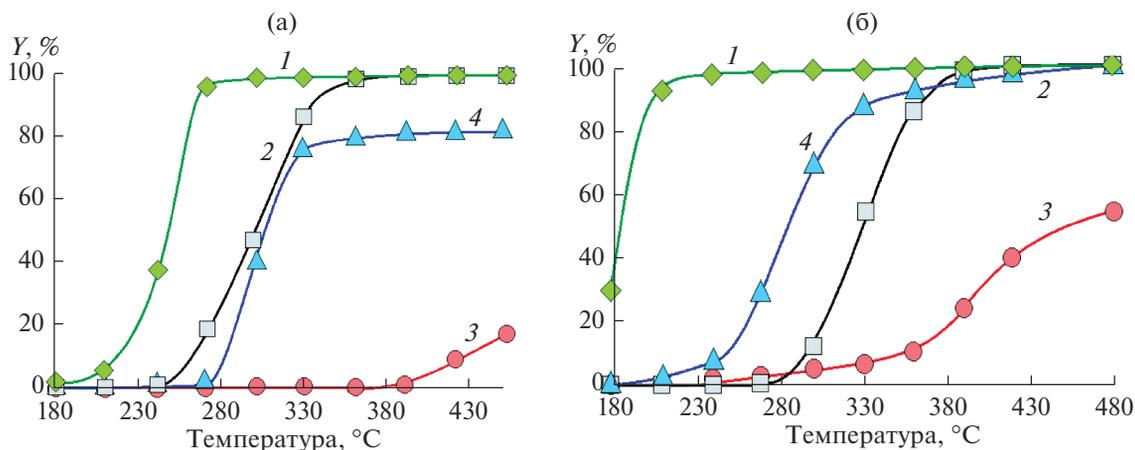


Рис. 7. Выход пропилена из пропанола-1 (а) и пропанола-2 (б) на катализаторах состава: 1 – $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, 2 – $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 3 – $\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, 4 – $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$.

вый альдегид. При этом выход пропилена на $\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ не превышает 20%. Согласно результатам исследования адсорбции пиридина с помощью ИК-спектроскопии, этот катализатор не содержит на поверхности кислотных центров Бренстеда [29], что делает его менее активным в дегидратации. Гораздо более селективно и при сравнительно низких температурах протекает процесс дегидратации с образованием пропилена на $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$. Причем на последнем из них 100%-ная конверсия в пропилен достигается уже при 260°C.

При каталитических превращениях пропанола-2 на всех образцах кроме $\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ протекает высокоселективное образование пропилена. Причем на $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ высокоселективная конверсия приближается к 100% уже при 200°C (рис. 7б). При использовании в качестве катализатора $\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{In}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ параллельно дегидратации идет процесс дегидрирования в ацетон. В связи с этим селективность образования пропилена на этом катализаторе не превышает 50%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено гетеровалентное допирование фосфатов на основе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON для селективного получения олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ в процессе превращений спиртов $\text{C}_2\text{--C}_3$. Определяющее влияние на селективность исследованных катализаторов оказывает природа допирующего элемента. Замещение части Zr^{4+} на In^{3+} усиливает дегидрирующие, а Zr^{4+} на Nb^{5+} и P^{5+} на Mo^{6+} – дегидратирующие свойства материалов. При конверсии этанола на $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ удалось достичь близкой к 100% селективности

по этилену, а на $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ – 66% селективности по C_4 -углеводородам.

Катализаторы, содержащие гетеровалентные допанты, позволяют достигать более высокой селективности по сумме олефинов по сравнению с недопированным $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Если при допировании ниобием это практически чистый этилен, то при допировании молибденом суммарный выход этилена и бутиленов достигает 94%. При конверсии пропанола-1 и пропанола-2 на $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ достигается 100%-ный выход пропилена в широком интервале температур.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в ИНХС РАН.

В работе использовано оборудование ЦКП ИНХС РАН “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии”, ЦКП ИПХФ РАН “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” и ЦКП ИОНХ РАН, функционирующих при поддержке государственных заданий в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Reviere A., Gunst D., Sabbe M., Verberckmoes A.* Sustainable Short-Chain Olefin Production through Simultaneous Dehydration of Mixtures of 1-butanol and Ethanol over HZSM-5 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 89. P. 257–272.
2. *Bhasin M.M., McCain J.H., Vora B.V., Pujadó P.R.* Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins // *Appl. Catal. A.* 2001. V. 221. P. 397–419.
3. *Rahimi N., Moradi D., Sheibak M., Moosavi E., Karimzadeh R.* The Influence of Modification Methods on the Catalytic Cracking of LPG over Lanthanum and

- Phosphorus Modified HZSM-5 Catalysts // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 234. P. 215–223.
4. Akah A., Al-Ghrami M. Maximizing Propylene Production via FCC Technology // Appl. Petrochem. Res. 2015. V. 5. P. 377–392.
 5. Corma A., Corresa E., Mathieu Y., Sauvanaud L., Al-Bogami S., Al-Ghrami M.S., Bourane A. Crude Oil to Chemicals: Light Olefins from Crude Oil // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 12–26.
 6. Outram V., Lalander C.A., Lee J.G.M., Davies E.T., Harvey A.P. Applied *in situ* Product Recovery in ABE Fermentation // Biotechnol. Prog. 2017. V. 33. P. 563–579.
 7. de Leon Díaz A., Cruz-Taboada Y., Esqueda-Barron G., Alonso-Nuñez S., Loera-Serna A.M., Venezia M.E., de Fuentes-Moyado S. Catalytic Dehydration of 2 Propanol over $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Catalysts // Catal. Today. 2020. V. 356. P. 339–348.
 8. Ali A., Zhio C. Selective Synthesis of α -olefins by Dehydration of Fatty Alcohols over Alumina–Thoria Mixed Catalysts // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 11. P. 345–387.
 9. Kulkarni D., Wachs I.E. Isopropanol Oxidation by Pure Metal Oxide Catalysts: Number of Active Surface Sites and Turnover Frequencies // Appl. Catal. A. 2002. V. 237. P. 121–137.
 10. Pica M. Zirconium Phosphate Catalysts in the XXI Century: State of the Art from 2010 to Date // Catalysts. 2017. V. 7. № 6. P. 190.
 11. Li D., Ni W., Hou Zh. Conversion of biomass to chemicals over Zirconium phosphate – Based Catalysts // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 1784–1793.
 12. Khanmohammadi M., Amani Sh., Garmarudi A.B., Ni-aei A. Methanol to Propylene Process: Perspective of the Most Important Catalysts and Their Behavior // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. P. 325–339.
 13. Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Yaroslavtsev A.B. The Influence of the Support Composition and Structure ($\text{M}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\Delta}$) of Bimetallic Catalysts on the Activity in Methanol Steam Reforming // Int. J. Hydrogen. Energy. 2018. V. 43. № 1. P. 198–207.
 14. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Complex Phosphates with the NASICON Structure ($\text{AXB}_2(\text{PO}_4)_3$) // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. S97–S116.
 15. Park H., Kang M., Park Y.-C., Jung K., Kang B. Improving Ionic Conductivity of Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) at Intermediate Temperatures by Modifying Phase Transition Behavior // J. Power Sources. 2018. V. 399. P. 329–336.
 16. Sam Oh J., He L., Plewa A., Morita Yue, Zhao M., Sakamoto T., Song X., Zhai W., Zeng K., Lu L. Composite NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) Solid-State Electrolyte with Enhanced Na^+ Ionic Conductivity: Effect of Liquid Phase Sintering // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 43. P. 40125–40133.
 17. Fujitsu S., Nagai N., Kanazawa T., Yasui I. Conduction Paths in Sintered Ionic Conductive Material $\text{Na}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 10. P. 1299–1309.
 18. Jalalian-Khakhshour A., Phillips C.O., Jackson L., Dunlop T.O., Margadonna S., Deganello D. Solid-State Synthesis of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) Using Nanoparticle Precursors for Optimisation of Ionic Conductivity // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291–2302.
 19. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 241–251.
 20. Петьков В.И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 606–637.
 21. Mazumdar D., Bose D., Parthasarathy G., Gopal E. High-Pressure Studies on Lithium Fast-Ion Conductors // J. Mater. Res. 1987. V. 2. № 3. P. 366–373.
 22. Høj J., Engell J. Ion Conductivity of Nasicon Ceramics: Effects of Texture and Doping with B_2O_3 and Al_2O_3 // MRS Proc. 1988. V. 135. P. 301.
 23. Li T.K., Hirschfeld D.A., VanAken S., Yang Y., Brown J.J. The Synthesis, Sintering, and Thermal Properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (CMZP) Ceramics // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 11. P. 2954–2967.
 24. Sadykov V.A., Pavlova S.N., Zabolotnaya G.V., Chaikina M.V., Maksimovskaya R.I., Tsybulya S.V., Burgina E.B., Zaikovskii V.I., Litvak G.S., Frolova Yu.V., Kochubei D.I., Kriventsov V.V., Paukshtis E.A., Aolomichuk V.N., Lunin V.V., Kuznetsova N.N., Agrawal D.R., Roy R. Scientific Bases for the Synthesis of Highly Dispersed Framework Zirconium Phosphate Catalysts for Paraffin Isomerization and Selective Oxidation // Kinet. Katal. 2001. V. 42. P. 390–398.
 25. Sukhanov M.V., Shchelokov I.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Pet'kov V.I., Tereshchenko G.F. Catalytic Properties of Sodium Zirconium Molybdate Phosphates in Methanol Transformations // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. P. 17–22.
 26. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Каталитическое дегидрирование пропанола-2 на Cu, Co, Ni-содержащих Na-Zr-фосфатах // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. С. 1041–1047.
 27. Ermilova M.M., Sukhanov M.V., Borisov R.S., Orekhova N.V., Pet'kov V.I., Novikova S.A., Il'in A.B., Yaroslavtsev A.B. Synthesis of the new Framework Phosphates and Their Catalytic Activity in Ethanol Conversion into Hydrocarbons // Catal. Today. 2012. V. 193. P. 37–41.
 28. Пылинина А.И., Михаленко И.И. Влияние плазмохимической и термической обработок в кислоте на активность фосфатов $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ (M = Zr, Co, Cu) в превращениях бутанола-2 // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 391–395.
 29. Ilin A.B., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Cretin M., Yaroslavtsev A.B. Conversion of aliphatic C1-C2 alcohols on In-, Nb-, Mo-doped Complex Lithium Phosphates and $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ with NASICON-type Structure // J. Alloys Comp. 2018. V. 748. P. 583–590.
 30. Pechini M.P. Patent 3,330,697 A. 1967.
 31. Стенина И.А., Кислицын М.Н., Пинус И.Ю., Архангельский И.В., Журавлев Н.А., Ярославцев А.Б. Фазовые превращения и катионная подвижность в двойных фосфатах лития–циркония со структурой НАСИКОН ($\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$, M = Sc, Y, In, Nb, Ta) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 985–990.

УДК 66.091:548.55:546.34'882

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И ЭРБИЕМ

© 2021 г. С. М. Маслобоева¹, *, И. Н. Ефремов¹, И. В. Бирюкова¹,
Н. А. Теплякова¹, М. Н. Палатников¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 01.03.2021 г.

Предложен способ получения легированных цинком и эрбием монокристаллов ниобата лития, основанный на использовании шихты, которая синтезирована из прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и Li_2CO_3 . Исследования выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ методами экспресс-оценки по количеству центров рассеяния, пьезоакустики, фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии показали их высокое оптическое качество. Разработанные технологические подходы направлены на создание функциональных материалов с принципиально новыми характеристиками для электроники, акустоэлектроники, интегральной, квантовой и лазерной оптики.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, легирование, плотность микродефектов, пьезомодуль, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия

DOI: 10.31857/S0002337X21070113

ВВЕДЕНИЕ

К важнейшим сегнетоэлектрическим, нелинейно-оптическим, пироэлектрическим и пьезоэлектрическим материалам относится ниобат лития (LiNbO_3) [1–4]. Легирование его разнообразными элементами (редкими землями, щелочноземельными и переходными металлами и др.) позволяет существенно изменить свойства LiNbO_3 [5–7] и расширить области его применения. Известно [8], что эффект фоторефракции и фотоиндуцированное рассеяние света обуславливают сильную деструкцию лазерного луча в кристалле ниобата лития и являются мешающими факторами для генерации и преобразования излучения кристаллом. По этой причине исследования, направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств кристалла LiNbO_3 , актуальны для создания материалов с заданными характеристиками.

Важной научной и практической задачей является создание новых материалов на основе ниобата лития, легированных одновременно несколькими примесями. Цель таких исследований заключается в поиске эффективных способов контролируемого изменения структуры кристаллов для улучшения их электрооптических и нелинейно-оптических свойств, повышения стойкости к оптическому повреждению. К настоящему времени известно до-

статочно ограниченное число работ, посвященных изучению свойств кристаллов LiNbO_3 двойного легирования [9–17]. При этом авторы исследуют кристаллы, выращенные из шихты, полученной методом твердофазного синтеза [18]. Однако выращивание в этом случае оптически однородного кристалла с достаточно высокой концентрацией допирующей примеси представляет собой сложную задачу. Для получения кристаллов LiNbO_3 двойного легирования интерес представляет разработанный авторами [19] метод гомогенного легирования.

Функционирование аппаратуры, на которой базируются современные оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии, во многом связано с кристаллами ниобата лития. В частности, они широко применяются в сотовой связи и для сверхбыстрого интернета. К кристаллам, используемым для подобных приложений, предъявляются весьма высокие требования по оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению. Известно, что легирование кристаллов ниобата лития нефоторефрактивными примесями (Zn , Mg , Sc ...) приводит к заметному повышению их оптической стойкости. В то же время, кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ используются как материал для оптических усилителей в волокон-

но-оптических линиях связи. Повышение оптической стойкости такого материала при солегировании с получением кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ позволяет усиливать более мощное оптическое излучение без искажения сигнала, что, соответственно, приводит к увеличению объема передаваемой по оптоволокну информации.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа получения оптически однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и карбоната лития; исследованиях свойств выращенных кристаллов методами экспресс-оценки их качества, пьезоакустики, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихту $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (5.5 мол. % Zn, 1.0 мас. % Er) для выращивания методом Чохральского кристаллов ниобата лития синтезировали в соответствии с технологической схемой, приведенной на рис. 1.

В исследованиях использован высокочистый ниобийсодержащий раствор состава (г/л): Nb_2O_5 – 142.8, F^- – 139.7, который получен путем растворения Nb_2O_5 (“ос. ч.”) в HF (“ос. ч.”). Из исходного раствора аммиачным осаждением с последующей трехкратной промывкой деионизированной водой при соотношении твердой фазы к жидкой $T : Ж = 1 : 4$ получали высокочистый гидроксид ниобия. При осаждении поддерживали pH 8 с целью снижения во влажных осадках содержания катионов NH_4^+ , образующих с цинком хорошо растворимые аммиачные комплексы [20]. После сушки при 90°C гидроксида (влажностью ~65%) смешивали с азотнокислыми растворами Zn и Er заданной концентрации. Перемешивание осуществляли в течение 3 ч. Осадок отделяли фильтрацией от раствора, промывали один раз деионизированной водой при соотношении $T : Ж = 1 : 1.5$, сушили при 140°C и прокаливали при 1000°C в течение 3 ч. Гранулированную шихту конгруэнтного состава синтезировали из предварительно гомогенизированной смеси прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и Li_2CO_3 (“ос. ч.”) путем ее термической прокалки в камерной печи при $\sim 1250^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ готовили растворением оксидов ZnO (“ос. ч.”) и Er_2O_3 (“ос. ч.”) в HNO_3 (“ос. ч.”).

Концентрации легирующих примесей (Zn, Er) в прекурсор и шихте определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе Спектроскан МАКС-GV. Количественное содержание ниобия в исходном растворе и шихте ниобата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом,

фторид-ионов – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Фтор в легированной шихте $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ определяли методом пирогидролиза, концентрацию катионных примесей (Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ta, Mo, Sn, Pb) – методом спектрального анализа на приборе ДФС-13, а содержание Li в шихте $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Рентгенофазовый анализ прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zn:Er}$ и шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор).

Монокристаллы ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ были выращены в направлении [001] методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 80 мм на воздухе на ростовой установке индукционного типа “Кристалл 2”. Исследование условий кристаллизации сильно легированных кристаллов ниобата лития с измерением температурных градиентов на фронте кристаллизации было проведено в работе [21]. Результаты, полученные в работе [21], позволили разработать конструкцию теплового узла, обеспечивающую осевой температурный градиент вблизи поверхности расплава ~ 3 град/мм и протяженную изотермическую область при $t = 1210^\circ\text{C}$ в зоне послеростового отжига монокристалла ниобата лития после подъема его в платиновый экран. Иные технологические параметры выращивания кристаллов подбирали экспериментально исходя из необходимости сохранения плоского фронта кристаллизации. При этом скорость перемещения составляла 0.8 мм/ч, скорость вращения – 14 об./мин.

Для снятия термоупругих напряжений кристаллы подвергали термической обработке при $t = 1240^\circ\text{C}$ в течение 24 ч в высокотемпературной отжиговой печи “Лантан”, а затем для определения концентрации легирующих примесей в кристалле срезали пластины из верхней (конус) и нижней (торец) цилиндрической части були. Содержание эрбия анализировали методом РФС, а цинка – методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Analyst 400. Оставшуюся часть були монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов в температурном интервале $1241\text{--}800^\circ\text{C}$.

Оптическое качество выращенных кристаллов оценивали по количеству центров рассеяния. Степень их монодоменистности, пьезоэлектрический модуль d_{333} определяли по методикам и на установках, описанных в работе [22].

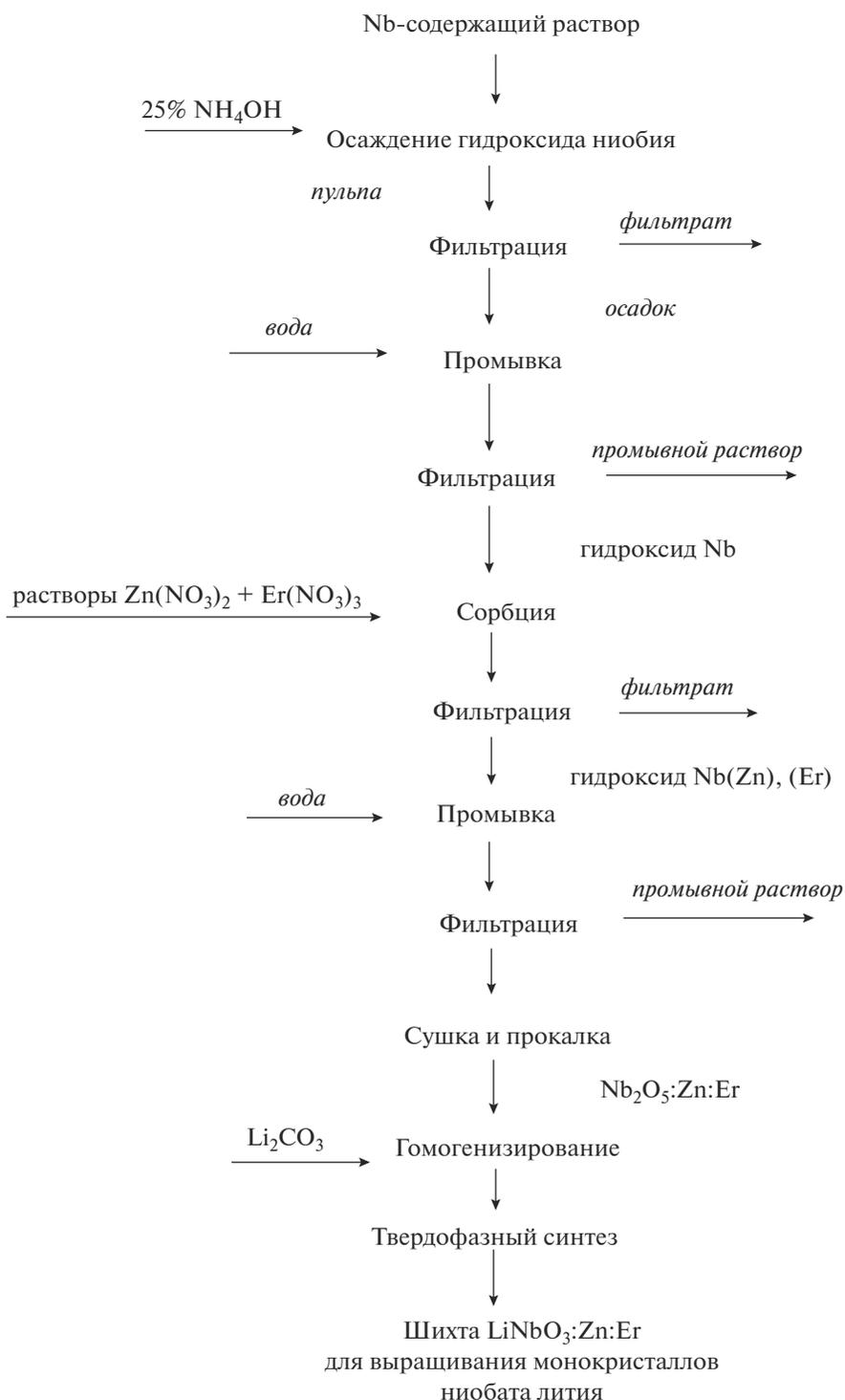


Рис. 1. Технологическая схема получения однофазной легированной цинком и эрбием шихты ниобата лития.

В экспериментах по ФИРС применяли лазер MLL-100 на иттрий-алюминиевом гранате с длиной волны 514.5 нм. Исследуемый образец ставили на пути хода лазерного луча таким образом, чтобы волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси Y – по нормали к входной грани кристал-

ла, а вектор напряженности электрического поля световой волны E был параллелен оси z , совпадающей с направлением полярной оси кристалла ниобата лития P_z . В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла LiNbO_3 проявляется наиболее ярко. Для получения коноскопиче-

Таблица 1. Концентрации цинка и эрбия в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$ и шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ (заданные значения концентраций в шихте, мас. %: $[\text{Zn}] = 2.44$, $[\text{Er}] = 1.0$)

С в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$, мас. %		С в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$, мас. %	
Zn	Er	Zn	Er
2.70	1.069	2.48	0.98

ских картин больших размеров применяли метод лазерной коноскопии [23, 24]. Использовали излучение лазера MLL-100 ($\lambda = 514.5$ нм), $P = 1$ и 90 мВт. При проведении коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливали на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из предварительно полученных результатов установлено, что для получения шихты ниобата лития с заданной концентрацией легирующей примеси Zn необходим 3%-ный его избыток по отношению к расчетному количеству. Анализ экспериментальных данных по определению содержания Zn(Er) в шихте LiNbO_3 показал, что легирующая примесь Zn(Er) в пределах допустимых погрешностей метода анализа практически

количественно переходит из азотнокислых растворов Zn(Er) в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$, и ее содержание в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ соответствует заданному (табл. 1).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что при заданных концентрациях легирующих примесей прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Er}$ не является однофазным. На рентгенограмме образца, прокаленного при 1000°C в течение 3 ч, четко отмечается пик 2.95, соответствующий фазе ZnNb_2O_6 [25], остальные рефлексы совпадают с основной фазой Nb_2O_5 . В то же время данные анализа указывают, что шихта ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ представляет собой однофазный продукт, соответствующий фазе LiNbO_3 [26].

Для выращивания методом Чохральского монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и эрбием, подготовлена партия однофазной шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ (табл. 1). Результаты ее химического анализа показали, что по содержанию ниобия (62.26 мас. %) и лития (4.38 мас. %) она соответствует шихте конгруэнтного плавления. Концентрация катионных примесей в шихте составляла (мас. %): Mg, Mn, Pb, Ni, Sn, Co, Mo, Cu, V, Cr, Ti, Fe, Al, Zr $< 2 \times 10^{-4}$; Ca, Si $< 1 \times 10^{-3}$; Ta $< 1 \times 10^{-2}$, что позволяет использовать шихту для выращивания легированных кристаллов ниобата лития. Содержание фтора ниже предела чувствительности используемого метода анализа ($F < 1 \times 10^{-3}$ мас. %).

Первый из выращенных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ (рис. 2) диаметром 32 мм, длиной цилиндрической части 34 мм, весом 128.3 г был получен из гранулированной гомогенно легированной шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$. Концентрация легирующих компонентов в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ и, соответственно, в исходном расплаве составляла: $[\text{Zn}] = 2.48$ мас. % и $[\text{Er}] = 0.98$ мас. % (табл. 1). Второй и третий кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ диаметром 32 и 30 мм, длиной цилиндрической части 38 и 40 мм, весом 123.7 и 129.3 г соответственно выращивали, добавляя номинально чистую шихту ниобата лития LiNbO_3 к оставшемуся после выращивания предыдущего кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ плаву, т.е. последовательно разбавляя исходный расплав. При этом на выращивание каждого из трех кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ расходовалось не более 8% массы расплава.

В табл. 2 представлены данные по содержанию Zn и Er в конусе и торце каждого выращенного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$. Содержание Zn и Er в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ значительно меньше концентрации легирующих примесей в шихте $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Er}$ и, соответственно, в исходном расплаве (табл. 1 и 2). Для оценки системы расплав–кристалл обычно используют эффективные ко-



Рис. 2. Внешний вид кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.48 мас. %) :Er (0.98 мас. %).

эффицентны распределения K_p , представляющие собой отношение концентрации примеси в кристалле в начальный момент роста к концентрации примеси в расплаве, а также параметр ΔC , характеризующий композиционную однородность кристалла, который определяется как разница концентраций легирующего элемента между конусом и торцом кристалла. Эффективный коэффициент распределения K_p в данной системе расплав–кристалл и для цинка, и для эрбия заметно меньше единицы (табл. 1 и 2). В то же время, наблюдается достаточно однородное распределение легирующих компонентов по длине монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (табл. 2).

Некоторые принципиальные моменты процессов кристаллизации при выращивании сильно легированных кристаллов ниобата лития ранее были рассмотрены в работах [27, 28]. Если K_p для сильно легированных кристаллов LiNbO_3 является функцией электронного строения легирующего элемента, то для параметра ΔC ситуация не столь однозначна. Параметр ΔC для всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ имеет весьма малую величину, сопоставимую с погрешностью метода определения концентрации примеси (табл. 2). Это показывает высокую концентрационную однородность распределения примеси вдоль оси роста кристалла при заметно меньшем единицы K_p .

Объяснение данного факта может быть следующим. При введении легирующего элемента состав расплава ниобата лития перестает быть конгруэнтным. Это, в частности, означает, что спектр вариаций ионных комплексов в расплаве по структуре и компонентам сильно увеличивается. Захват расплава происходит в ограниченной зоне вблизи фронта кристаллизации, имеющей постоянную температуру. Следовательно, кристаллизоваться будут те ионные комплексы, для которых эта температура является солидусной (T_{c1}), естественно с учетом некоторого переохлаждения. По мере расходования части объема расплава в оставшемся расплаве при $K_p < 1$ концентрация цинка и эрбия будет увеличиваться и, соответственно, изменится соотношение концентраций различных ионных комплексов. При этом доля комплексов, для которых солидусной температурой является температура T_{c1} , изменится, она станет меньше. Так будет продолжаться до тех пор, пока система не достигнет некоторого критического состояния, при котором концентрация комплексов с солидусной температурой T_{c1} будет недостаточной для роста кристалла с постоянной концентрацией примеси. Это ограничивает долю расплава, которую можно кристаллизовать с получением композиционно однородного кристалла. В нашем случае получить композиционно однородные кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ можно, если кристаллизуется не более 8% массы расплава. По достижении опи-

Таблица 2. Концентрация цинка и эрбия в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$

Кристалл	Проба	Zn, мас. %	Er, мас. %
1	Конус	1.66	0.77
	Торец	1.68	0.78
2	Конус	1.7	0.85
	Торец	1.68	0.82
3	Конус	1.51	0.78
	Торец	1.55	0.76

санного критического состояния дальнейшее поведение системы может быть различным: от существенного изменения концентрации примеси в кристалле вдоль оси роста до ячеистого роста и кристаллизации фазы другого состава [27, 28].

На условия достижения такого критического состояния, а значит, на размеры кристалла с постоянной концентрацией примеси по всему объему, влияет множество факторов. Это состав расплава, термодинамика исходных компонентов, графическим выражением которых является диаграмма состояния, структура расплава, состоящего из ионных комплексов с различными термодинамическими и кинетическими характеристиками и даже технические возможности системы управления и контроля ростового процесса [27, 28]. Из приведенных выше рассуждений однозначно следует, что методом Чохральского можно вырастить кристаллы легированного ниобата лития с равномерным распределением примеси по объему при кристаллизации лишь вполне определенной части расплава [27, 28].

Более высокое содержание цинка и эрбия в кристалле 2 (табл. 2), по-видимому, может быть связано, с одной стороны, с возможностью увеличения K_p при снижении концентрации легирующих компонентов в расплаве (после добавления номинально чистой шихты LiNbO_3) [28, 29]. С другой стороны, добавление после выращивания кристалла 1 к расплаву, полученному из гомогенно легированной шихты, номинально чистой шихты LiNbO_3 однозначно приводит к изменению структуры ионных комплексов. Причем коэффициент распределения примеси K_p при кристаллизации таких комплексов в общем случае может быть выше, чем комплексов с солидусной температурой T_{c1} , которые обеспечивали рост кристалла 1 при кристаллизации исходного расплава.

Результаты оценки оптического качества монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ по количеству центров рассеяния, обусловленных дефектами структуры и внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста и последующей технологической обработки, а также наличием примесных катионов, показали полное отсутствие как протяженных оп-

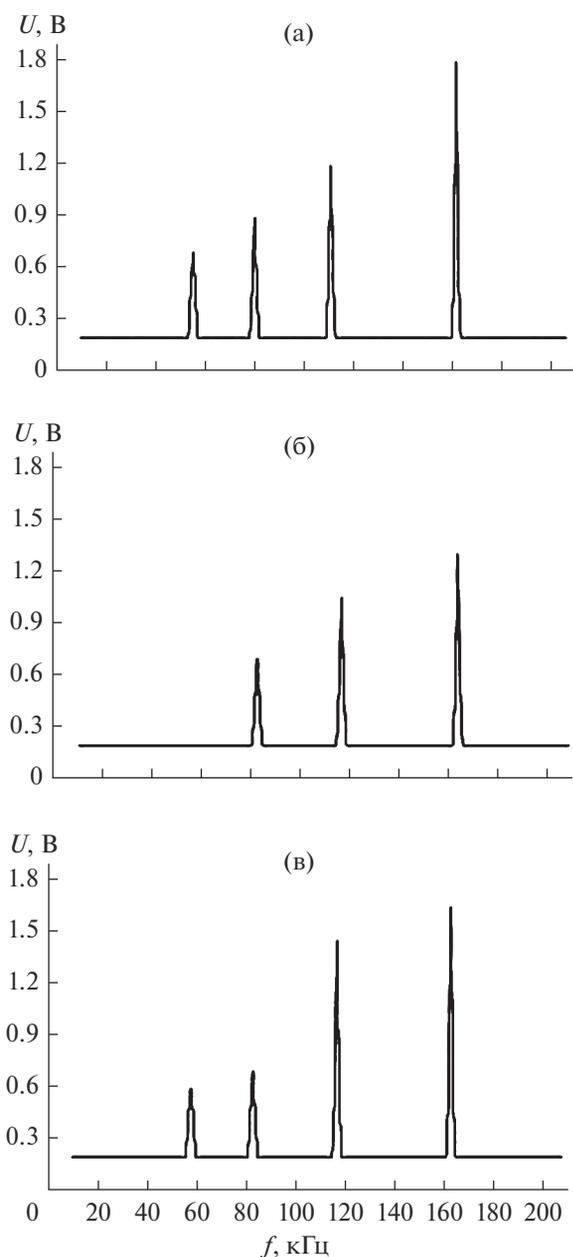


Рис. 3. АЧХ низкочастотной части спектра исследуемых кристаллов ниобата лития: а – кристалл 1, б – 2, в – 3.

тических дефектов, так и каких-либо микро- или мезодефектов. Непрерывное сканирование лазерным лучом также не выявило оптических дефектов во всем объеме исследуемых кристаллов.

Оценка монодоменности кристаллов осуществлялась пьезоакустическим методом [22]. Для монокристаллов ниобата лития z -ориентации характерно наличие одного основного и одного побочного пиков электроакустического резонанса. Из полученных амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) исследуемых кристаллов (рис. 3) установ-

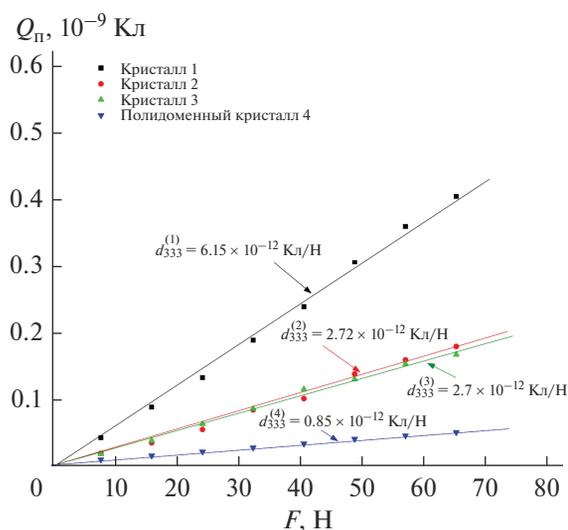


Рис. 4. Зависимости $Q_p(F)$ для кристаллов 1–3 после монодоменизации и для полидоменного кристалла 4.

лено, что во всех случаях амплитуда пика главного резонанса примерно в девять раз превышала фоновое значение. В кристаллах 1, 2 и 3 основной пик (главный резонанс) наблюдался на частотах 163.5, 163.9, 163.5 кГц соответственно. В то же время в кристалле 1 (рис. 3а) имелись еще три второстепенных пика на частотах 56.0, 81.1 и 112.5 кГц, в кристалле 2 (рис. 3б) – два второстепенных пика на частотах 82.7 и 116.8 кГц, в кристалле 3 (рис. 3в) – три второстепенных пика на частотах 57.8, 83.2 и 117.0 кГц. Полученные пьезоакустическим методом результаты свидетельствуют о том, что после проведения процесса монодоменизации кристаллы достигли достаточно высокой степени униполярности. В то же время присутствие на графиках АЧХ двух или трех второстепенных резонансов значительной амплитуды свидетельствует о наличии в образцах остаточной доменной структуры.

Для подтверждения этого факта было проведено исследование статического пьезоэлектрического эффекта кристаллов. В соответствии с методикой [22] были построены графики зависимости величины поляризационного заряда Q_p от силы F (рис. 4), на основе которых рассчитаны компоненты пьезомодуля d_{333} для каждого кристалла: $d_{333}^{(1)} = 6.15 \times 10^{-12}$ Кл/Н, $d_{333}^{(2)} = 2.72 \times 10^{-12}$ Кл/Н, $d_{333}^{(3)} = 2.7 \times 10^{-12}$ Кл/Н. Для сравнения на рис. 4 представлены также результаты измерений величины Q_p монокристалла 1 до проведения процесса монодоменизации (кристалл 4). Расчетное значение компоненты пьезомодуля в этом случае составило всего $d_{333} = 0.85 \times 10^{-12}$ Кл/Н.

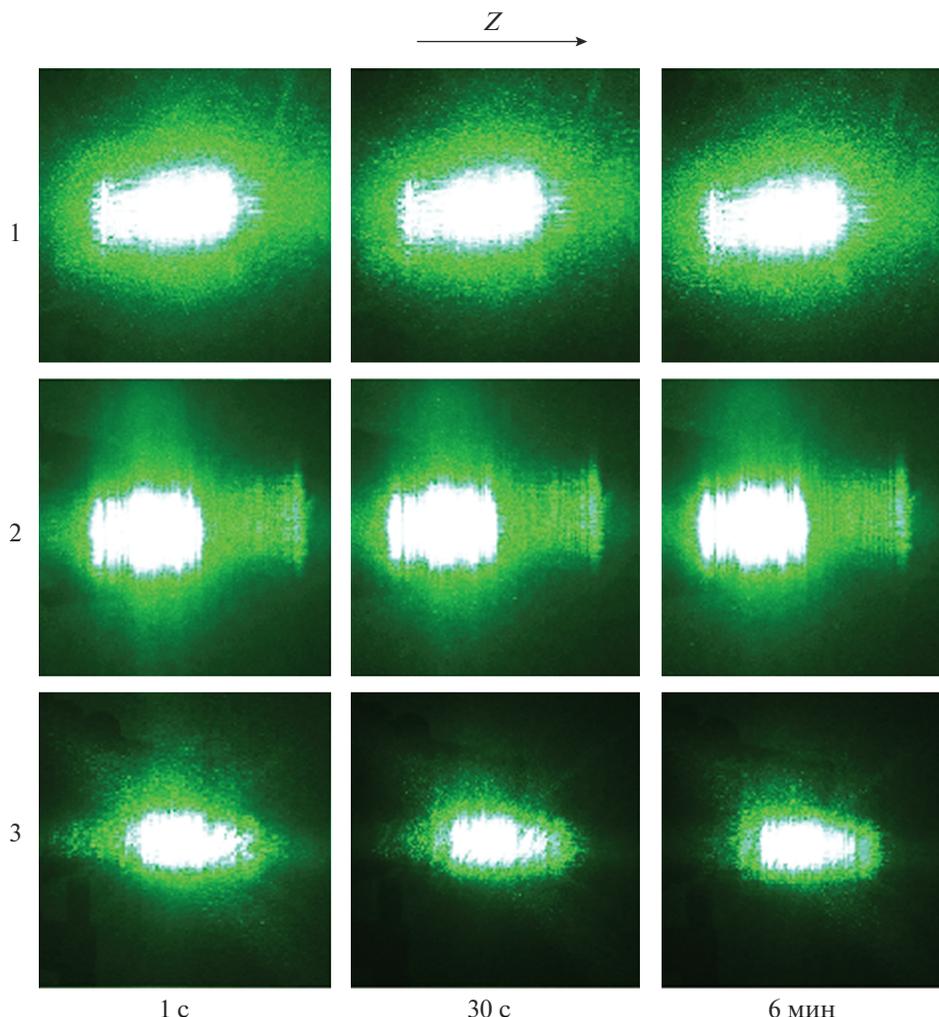


Рис. 5. Картины Фирс кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ 1–3 после лазерного воздействия в течение 1 с, 30 с, 6 мин ($\lambda = 532$ нм, $P = 160$ мВт).

Известно [30], что для монокристалла ниобата лития значения пьезомодуля $(d_0)_{333}$ находятся в интервале $(8\text{--}12) \times 10^{-12}$ Кл/Н. Как видно, значения компоненты пьезомодуля исследуемых кристаллов не входят в диапазон указанных значений. Таким образом, полученные результаты согласуются с данными измерений АЧХ и свидетельствуют лишь о частичной монокристаллическости рассматриваемых кристаллов. Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что стандартные разработанные ранее режимы монокристаллизации легированных двумя примесями (например, Zn и Mg) кристаллов ниобата лития не подходят для случая двойного легирования цинком и эрбием. Для достижения более высокой степени монокристаллическости кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ необходима корректировка режимов монокристаллизации.

На рис. 5 представлены временные зависимости картин Фирс кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$. Вид

спекл-структуры индикатрисы Фирс характерен для кристаллов ниобата лития. И все же для кристаллов разного состава, выращенных разными способами, спекл-структура Фирс имеет свои тонкие особенности, по которым можно исследовать структуру, микро- и макрооднородность кристаллов. Из рис. 5 видно, что даже после воздействия лазерным излучением мощностью 160 мВт в течение 6 мин фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса Фирс не раскрывается, а наблюдается только рассеяние на статических структурных дефектах. Полученные результаты указывают на то, что данные кристаллы ниобата лития перспективны в качестве нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции и малым уровнем Фирс, т.е. с незначительной деформацией лазерного луча.

Оптическое качество выращенных кристаллов контролировали наглядным и доступным методом лазерной коноскопии, дающим информацию

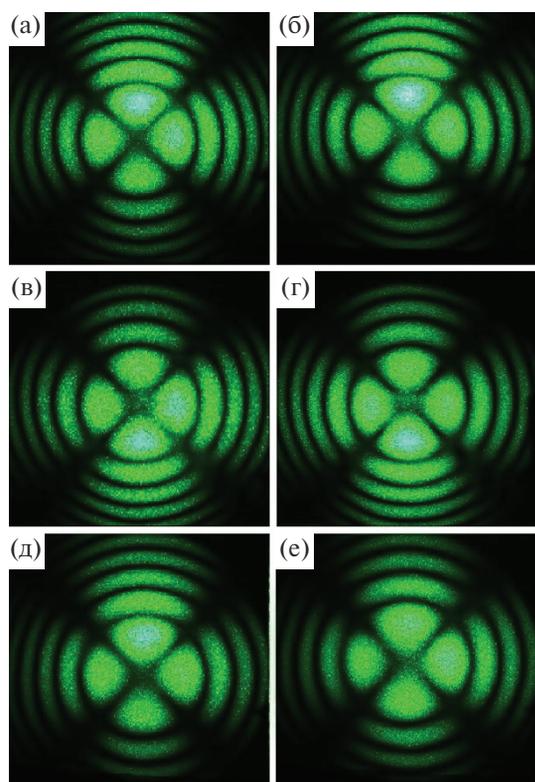


Рис. 6. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (пластины 1 мм): а, б – кристалл 1; в, г – кристалл 2; д, е – кристалл 3 ($\lambda = 532$ нм, $P = 90$ мВт).

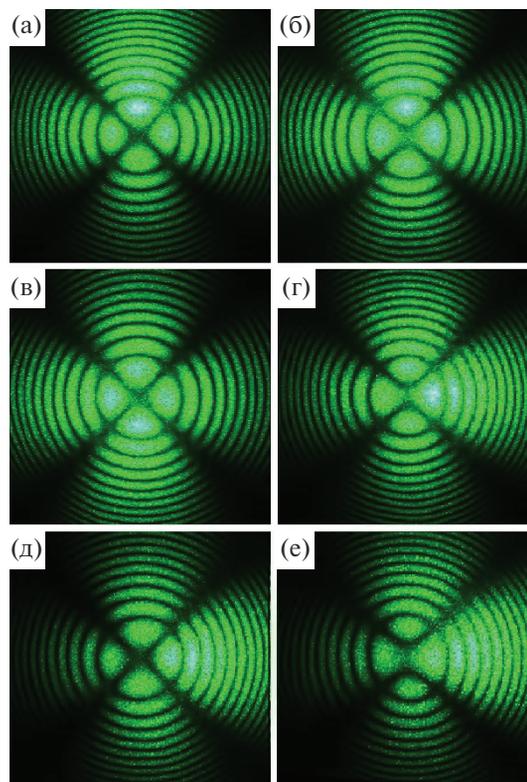


Рис. 7. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ (пластины 3 мм): а, б – кристалл 1; в, г – кристалл 2; д, е – кристалл 3 ($\lambda = 532$ нм, $P = 90$ мВт).

о строении, оптических свойствах, ориентации кристалла, а также наличии в нем различного рода дефектов [24, 31].

Были зарегистрированы коноскопические картины исследованных кристаллов при возбуждении излучением лазера MLL-100 малой (1 мВт) и большой (90 мВт) мощностей. При воздействии излучения мощностью 1 мВт коноскопические картины отражают состояние дефектности кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. При возбуждении излучением лазера мощностью 90 мВт в коноскопических картинах проявляются как собственная дефектность кристалла (определяемая составом и условиями выращивания), так и дефектность, наведенная лазерным излучением. Поскольку для изученных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ не был обнаружен фоторефрактивный отклик, то и на коноскопических картинах, полученных при увеличении мощности лазерного излучения, отсутствовали дополнительные аномалии (рис. 6, 7). На рис. 6, 7 приведены коноскопические картины пластин толщиной 1 и 3 мм при мощности излучения 90 мВт.

Результаты лазерного сканирования по плоскости входной грани исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Er}$ показывают наличие коноскопических картин двух видов: соответствующих одно-

осным кристаллам (рис. 6а, 6в, 6д; рис. 7а, 7в, 7д) и кристаллам с аномальной двуосностью (рис. 6б, 6г, 6е; рис. 7б, 7г, 7е). Коноскопические картины на рис. 6а, 6в, 6д и 7а, 7в, 7д имеют круговую симметрию, при которой черный “мальтийский крест” сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Именно такой вид коноскопических картин свидетельствует об оптической однородности образцов и хорошем оптическом качестве. Коноскопические картины на рис. 6б, 6г, 6е и 7б, 7г, 7е содержат незначительные признаки аномальной оптической двуосности, при которой появляются деформация в центре черного “мальтийского креста” в виде просветления и смещение от центра фрагментов креста в направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Изохромы приобретают слабую эллиптичность, сохраняя правильную геометрическую форму. Необходимо отметить, что в ряду исследованных кристаллов 1–3 признаки имеющейся слабой оптической двуосности усиливаются, что особенно заметно на коноскопических картинах пластин толщиной 3 мм (рис. 7б, 7г, 7е).

Таким образом, полученные результаты показывают, что в исследованных кристаллах

LiNbO₃:Zn:Er отсутствует фоторефрактивный отклик, индикатриса ФИРС не раскрывается при воздействии лазерного излучения мощностью 160 мВт. Кристаллы по результатам лазерной коноскопии обнаруживают достаточно хорошее оптическое качество. Присутствующие на коноскопических картинах всех кристаллов незначительные признаки аномальной оптической двуосности могут быть связаны с флуктуациями состава в сечении кристалла, фиксируемыми при прохождении лазерного луча через объем кристаллического образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технологическая схема получения прекурсора Nb₂O₅:Zn:Er заданного состава, используемого при синтезе шихты LiNbO₃:Zn:Er, содержащей (мас. %): [Zn] = 2.48, [Er] = 0.98. Подтверждена однофазность шихты и соответствие по регламентированным примесям техническим условиям, позволяющим выращивать из нее методом Чохральского кристаллы ниобата лития.

На основе экспресс-оценки оптического качества кристаллов LiNbO₃:Zn:Er, полученных из этой шихты, а также путем разбавления плава нелегированной шихтой LiNbO₃, установлено, что микродефекты в объеме кристалла отсутствуют. Значения пьезомодуля выращенных кристаллов LiNbO₃:Zn:Er свидетельствуют о неполной их монокристаллическости, что требует дальнейшей отработки режимов их монокристаллизации.

Результаты исследования оптических характеристик кристаллов LiNbO₃:Zn:Er однозначно подтвердили их высокое оптическое качество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lines M.E., Glass A.M.* Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon, 1977. 680 p.
2. *Кузьминов Ю.С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
3. *Volk T., Wohleke M.* Lithium Niobate. Defects, Photo-refraction and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 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. *Stoffel M., Rinnert H., Kokanyan E., Demirkhanyan G., Demirkhanyan H., Aillerie M.* Green Up-Converted Luminescence in (Er³⁺-Yb³⁺) Co-Doped LiNbO₃ Crystals // *Opt. Mater.* 2016. V. 57. P. 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.013>
6. *Munoz I.C., Landavazo M.A., Brown F., Cruz-Zaragoza E., Alvarez-Montano V.E., Meléndrez-Amavizca R., Gil-Tolano I., Tánori-Córdova J.* Synthesis and Thermoluminescence of Erbium-Activated Lithium Niobate // *Appl. Radiat. Isot.* 2018. V. 142. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.09.020>
7. *Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N.* Influence of the Damage Resistant Impurities Zn and Mg on the UV-Excited Luminescence in LiNbO₃ // *Phys. Status. Solidi. A.* 1993. V. 137. P. 247.
8. *Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М.* Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.
9. *Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E.* Growth and Properties of Pr³⁺ Doped LiNbO₃ Crystal with Mg²⁺ 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>
10. *Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А.* Получение и исследование кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком // *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65. № 6. С. 856–864. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060100>
11. *Mkhitaryan N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M.* Electro-Optic Properties of Singly and Doubly Doped Lithium Niobate Crystal by Rare Earth Elements for Optoelectronic and Laser Applications // *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* 2019. V. 85. P. 30502. <https://doi.org/10.1051/epjap/2019180317>
12. *Xiaolong Y., Guanfeng X., Heping L., Jianguo Z., Xiu W.* Optical Absorption Edge of Mg + Zn: LiNbO₃ // *Cryst. Res. Technol.* 1996. V. 4. P. 521–527.
13. *Zhang T., Wang B., Ling F.R., Fang Sh.Q., Xu Y.H.* Growth and Optical Property of Mg, Fe Co-Doped Near-Stoichiometric LiNbO₃ Crystal // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 83. P. 350–353.
14. *Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G.* Growth and Spectroscopic Characterization of Zr:Fe:LiNbO₃ Crystals with Various Li/Nb Ratios // *J. Cryst. Growth.* 2010. V. 312. P. 1875–1878. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.001>
15. *Строганова Е.В., Галуцкий В.В., Налбантов Н.Н., Козин А.С.* Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно активированных кристаллов LiNbO₃ с концентрационными профилями ионов Yb³⁺ и Er³⁺ // *Автоматизация.* 2017. Т. 53. № 1. С. 94–99. <https://doi.org/10.15372/AUT20170111>
16. *Zhen X., Wang R., Zheng W., Zhao L., Xu Yu.* Optical Properties of Zn,Er-Codoped Li-rich LiNbO₃ Crystal // *Proc. SPIE. Optoelectr., Mater., Devices Commun.* 2001. V. 4580. P. 548–550. <https://doi.org/10.1117/12.445013>
17. *Pernas P.L., Hernandez M.J., Ruiz E., Cantelar E., Nevado R., Morant C., Lifante G., Cusso F.* Zn-Vapor Diffused Er:Yb:LiNbO₃ Channel Waveguides Fabricated by Means of SiO Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 161. P. 123–134. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00147-1)
18. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физи-

- ческих характеристик. Санкт-Петербург: Наука, 2001, 2002 (переиздание). 302 с.
19. Маслובהва С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Иваненко Д.В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. СПбГИ(ТУ). 2017. Т. 38(64). С. 34–43.
 20. Маслובהва С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цв. металлы. 2012. № 5. С. 89–92.
 21. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
 22. Маслובהва С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1208–1214.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2011007X>
 23. Пикуль О.Ю., Алексеева Л.В., Повх И.В., Строганов В.И., Рудой К.А., Толстов Е.В., Криштоп В.В. Особенности оптической системы для создания коноскопических фигур больших размеров // Изв. вузов. Приборостроение. 2004. Т. 47. № 12. С. 53–55.
 24. Pikoul O. Determination of the Optical Sign of a Crystal by a Conoscopic Method // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 955–958.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810022375>
 25. Pollard A.J. Note on the System Niobium Oxide–Zinc Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 12. P. 630.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb11672.x>
 26. 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>
 27. Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В. Влияние электронного строения примеси на физические свойства, дефектную структуру и особенности технологии легированных кристаллов ниобата лития // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89. № 12. С. 1970–1977.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.12.48498.230-18>
 28. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Makarova O.V., Aleshina L.A., Kadetova A.V. Concentration Threshold Effect on Properties of Zinc-Doped Lithium Niobate Crystals // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 8. P. 3703–3711.
<https://doi.org/10.1111/jace.14851>
 29. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 390–397.
 30. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Чкалова В.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.
 31. Рудой К.А., Набатов Б.В., Строганов В.И., Константинова А.Ф., Алексеева Л.В., Евдищенко Е.А., Кидяров Б.И. Коноскопические картины в оптически активных одноосных кристаллах // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 334–339.

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАФНАТА ТЕРБИЯ

© 2021 г. А. В. Гуськов¹, *, П. Г. Гагарин¹, В. Н. Гуськов¹, А. В. Хорошилов¹, К. С. Гавричев¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 24.02.2021 г.

Определены температурные зависимости молярной теплоемкости при 310–1360 К и параметра кристаллической решетки в интервале 298–1273 К гафната тербия со структурой пирохлора, охарактеризованного методами РФА, РЭМ и химического анализа.

Ключевые слова: гафнат тербия, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0002337X21070071

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие оксидов гафния и тербия приводит к образованию непрерывного ряда кубических твердых растворов $(1-x)\text{TbO}_{1.5}\cdot x\text{HfO}_2$ ($x \approx 0.45-1.0$) со структурой разупорядоченного флюорита (пр. гр. *Fm3m*). При стехиометрическом соотношении тербия и гафния 1 : 1 происходит образование гафната тербия $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ с относительно узкой областью гомогенности со структурой пирохлора (пр. гр. *Fd3m*) [1, 2]. Кристаллохимическим условием образования структуры пирохлора является соотношение $r(\text{Ln}^{3+}) : r(\text{Hf}^{4+}) > 1.46$ [3], а кинетическим – отжиг при температурах 1500–1900 К [4, 5]. Повышение температуры до ~2500 К приводит к превращению гафната тербия в разупорядоченный флюорит $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [3, 6].

Гафнат тербия имеет широкие перспективы использования в качестве ионного проводника, полупроводника, сцинтиллятора, материала атомной промышленности, а также вещества для разработки термобарьерных покрытий [7, 8]. Для использования гафната тербия в качестве высокотемпературного защитного покрытия необходимо подтверждение его химической инертности по отношению как к защищаемому материалу, так и к веществам, которые могут находиться в окружающей среде. Особую опасность для деградации защитного покрытия могут представлять вещества группы CMAS (calcium-magnesium-alumina-silicate) [9].

Экспериментальные исследования поведения материалов в условиях высокотемпературного контакта с активными средами достаточно трудоемки и затратны. Существенно сократить их объем можно проведением термодинамических мо-

дельных расчетов равновесных состояний. Особенностью таких расчетов является то, что в них не учитываются кинетические факторы [9, 10]. Однако для проведения таких вычислений требуются прецизионные исследования термодинамических величин участвующих в расчетах веществ. Для гафната тербия такие численные значения отсутствуют. Теплоемкость $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в области температур 2–350 К в графическом виде представлена в работе [11], однако эти данные не могут быть использованы для расчета термодинамических величин и оценки высокотемпературного (>350 К) поведения $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Не менее важной характеристикой вещества является термическое расширение в области температур получения покрытий и их эксплуатации.

Целью настоящей работы явилось изучение термического расширения методом высокотемпературной дифракции (298–1273 К) и измерение стандартной молярной теплоемкости гафната тербия со структурой пирохлора в интервале 310–1360 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат тербия получали методом обратного осаждения. Исходными веществами являлись сексвиоксид тербия (99.99 мас. %), диоксид гафния (99.99 мас. %) производства LANHIT LLC, соляная кислота (35–38 мас. %, ОСЧ 20-4) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH , “ос. ч.”) производства ООО “Химмед”. Синтез, методы измерения термического расширения, теплоемкости и обработки результатов подробно описаны в работах [12, 13]. Молярную массу $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, равную

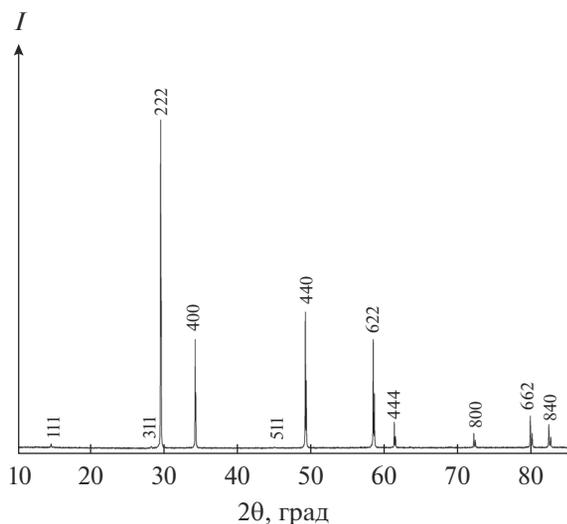


Рис. 1. Дифрактограмма $Tb_2Hf_2O_7$ (пирохлор) при комнатной температуре.

786.8265 г/моль, рассчитывали из атомных масс [14].

Молярную теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). Термическое расширение изучали методом высокотемпературной дифракции с использованием приставки HA-1001 и X-гау-дифрактометра Shimadzu на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале температур 298–1273 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный в результате синтеза и окончательного прокаливания при 1550 К (4 ч) образец имел состав $Tb_{1.99}Hf_{2.01}O_{7.01}$. Такое отклонение от стехиометрии не может внести существенной погрешности в величину теплоемкости [15]. Проведенные дифракционные исследования показали, что полученный однофазный образец имеет кубическую структуру типа пирохлора с параметром решетки $a = 10.455(4) \text{ \AA}$ (рис. 1), что удовлетворительно соответствует данным [11, 16]. Растровая электронная микроскопия, так же как и расчеты по Шереру, показали (рис. 2), что образец не является наноразмерным, что могло бы оказать существенное влияние на его теплоемкость.

Измерения теплоемкости были выполнены методом ДСК с неопределенностью 2.5% в интервале температур 310–1360 К, полученные значения хорошо описываются уравнением Майера–Келли [17]

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 264.6 + 0.03343503T - 3968552.5/T^2, \quad R^2 = 0.99994. \quad (1)$$

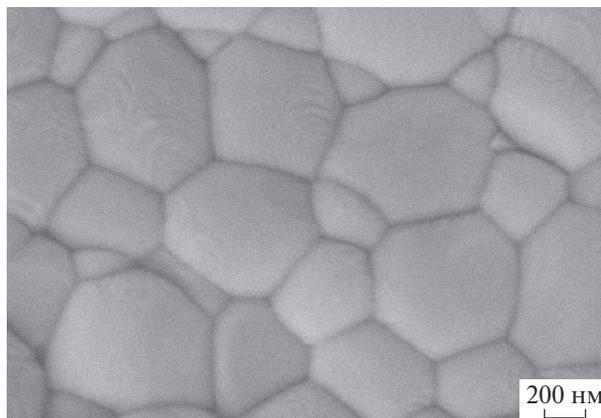


Рис. 2. Морфология поверхности образца гафната тербия.

Расчет по Нейману–Коппу из температурных зависимостей молярных теплоемкостей оксидов Tb_2O_3 [18] и HfO_2 [19] приводит к выражению

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 263.1 + 0.0416661T - 3467798/T^2. \quad (2)$$

Обе зависимости представлены на рис. 3. Как видно, расчетная кривая 3 расположена выше и круче экспериментальной зависимости (уравнение (1), кривая 2), использование в расчетах уравнения (2) (кривая 3) может привести к значительным погрешностям, особенно при экстраполяции в область высоких температур.

Термическое расширение гафната тербия изучали методом рентгеновской высокотемпературной дифракции на порошке. Расширение кристаллической решетки $Tb_2Hf_2O_7$ (пирохлор) носит положительный характер (рис. 4).

Температурная зависимость параметра a кубической решетки $Tb_2Hf_2O_7$ с достаточно хорошей точностью может быть представлена в виде линейного уравнения

$$a(\text{Å}) = 10.3965 + 1.4386 \times 10^{-4}T, \quad R^2 = 0.9997 \quad (298\text{--}1273 \text{ К}). \quad (3)$$

Дифференцирование этого уравнения и расчет относительного коэффициента термического расширения $\alpha_{298} (\text{K}^{-1})$ показывает, что он практически не зависит от температуры:

$$\alpha_{298} (\text{K}^{-1}) = (1/a_{298})(da/dT) = 13.78 \times 10^{-6},$$

тогда как текущий коэффициент термического расширения

$$\alpha_T (\text{K}^{-1}) = (1/a_T)(da/dT)$$

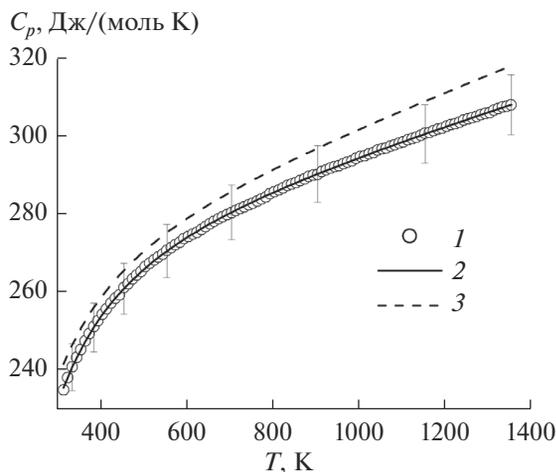


Рис. 3. Теплоемкость гафната тербия в области высоких температур: 1 – экспериментальные точки, 2 – сглаженные по уравнению (1) значения, 3 – расчет по Нейману–Коппу (уравнение (2)).

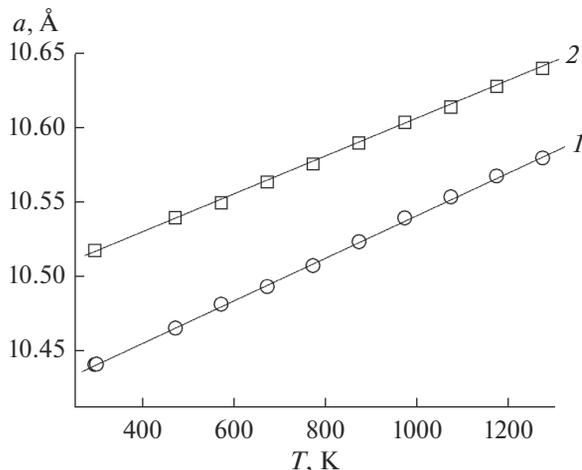


Рис. 4. Температурные зависимости параметра a кристаллической решетки: 1 – $Tb_2Hf_2O_7$, 2 – $Gd_2Hf_2O_7$ [12].

закономерно уменьшается при нагревании, а относительное линейное термическое расширение

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

увеличивается до 1.33% при 1273 К. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

На рис. 4 для сравнения приведена температурная зависимость параметра кристаллической решетки гафната гадолиния, изученная в работе [12], где также были обнаружены практически линейная зависимость параметра a от температуры, постоянство относительного коэффициента расширения $\alpha_{298} = 11.75 \text{ K}^{-1}$ и уменьшение при нагревании текущего коэффициента расширения α_T .

Таблица 1. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки a , текущего α_T и относительного линейного термического расширения TE гафната тербия

$T, \text{ K}$	$a, \text{ \AA}$	$\alpha_T \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$TE, \%$
298	10.4396	13.78	0.00
301	10.450	13.77	0.10
473	10.464	13.75	0.23
573	10.480	13.73	0.39
673	10.492	13.71	0.50
773	10.506	13.69	0.64
873	10.522	13.67	0.79
973	10.538	13.65	0.94
1073	10.552	13.63	1.08
1173	10.566	13.62	1.21
1273	10.578	13.60	1.33

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены измерения молярной теплоемкости гафната тербия со структурой пирохлора и показано отсутствие структурных аномалий в области 310–1360 К. Экспериментальные значения теплоемкости сглажены и представлены в виде уравнения Майера–Келли.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определена зависимость параметра кристаллической решетки гафната тербия при 298–1273 К и рассчитаны коэффициенты термического расширения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Авторы благодарят А.А. Ашмарина за помощь в проведении рентгеновских исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* Phase Equilibria in the Refractory Oxide Systems of Zirconia, Hafnia and Yttria with Rare-Earth Oxides // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
2. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
3. *Blanchard P.E.R., Lio S., Kennedy B.J., Ling C.D., Avdeev M., Aitken J.B., Cowie B.C.C., Tadish A.* Investigating the Local Structure of Lanthanoid Hafnates $Ln_2Hf_2O_7$ via Diffraction and Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 2266–2273. <https://doi.org/10.1021/jp311329q>

4. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A., Zubavichus Ya.V., Gayanov B.R., Jastrebov A.A., Leshchev D.S., Chernikov R.V.* Fluorite-Pyrochlore Phase Transition in Nanostructured $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 689. P. 669–679. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
5. *Menushenkov A.P., Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Yaroslavtsev A.A.* Local Reculiarities of the Nanocrystalline Structure of Ternary Oxides $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) // *J. Struct. Chem.* 2016. V. 57. P. 1450–1458. <https://doi.org/10.1134/s0022476616070210>
6. *Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R., Owens S.* Predicted Pyrochlore to Fluorite Disorder Temperature for $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Compositions // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. P. 1603–1604. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0231>
7. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.* Oxide Pyrochlores – A Review // *Prog. Solid State Chem.* 1983. V. 15. P. 55–143. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
8. *Kabanova V.A., Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Kulik E.S., Yaroslavtsev A.A., Chernikov R.V., Menushenkov A.P.* High Local Disorder in $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Oxide Nanocrystals // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 712. 012113. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012113>
9. *Costa G., Harder B.J., Wiesner V.L., Zhu D.M., Bansal N., Lee K.N., Jacobson N.S., Kapush D., Ushakov S.V., Navrotsky A.* Thermodynamics of Reaction between Gas-Turbine Ceramic Coatings and Ingested CMAS Corrodents // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. P. 2948–2964. <https://doi.org/10.1111/jace.16113>
10. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* Up-date of a Thermodynamic Database of the $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ System for TBC Applications // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2010. V. 32. P. 2–16. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>
11. *Anand V.K., Opherden L., Xu J., Adroja D.T., Hillier A.D., Biswas P.K., Herrmannsdörfer T., Uhlarz M., Hornung J., Wosnitzer J., Canévet E., Lake B.* Evidence for a Dynamical Ground State in the Frustrated Pyrohafnate $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 97. 094402. <https://doi.org/10.1103/physrevb.97.094402>
12. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V., Gagarin P.G., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S.* Thermal Expansion and Thermodynamic Properties of Gadolinium Hafnate Ceramics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 12822–12829. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
13. *Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Кондратьева О.Н., Гуськов В.Н., Гавричев К.С.* Теплоемкость и термодинамические функции $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. С. 102–109.
14. *Wieser M.E.* Atomic Weights of the Elements 2005 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. P. 2051–2066. <https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
15. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S.* Dysprosium Orthotantalate Ceramics: Thermal Expansion and Heat Capacity // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 2892–2896. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072>
16. *Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P. et al.* Lanthanide Effect on the Formation and Evolution of Nanocrystalline Structures in $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Compounds ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Dy}$) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 18–25. <https://doi.org/10.1134/s003602361501009x>
17. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
18. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács O.A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L.N., Iorish V.S., Yungman V., Shenyavskaya O.E.* The Thermodynamic Properties of the f-elements and their Compounds, Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2014. V. 43. № 14. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
19. *Pankratz L.B.* Thermodynamic Properties of Elements and Oxides // *U.S. Bur. Mines Bull.* 1982. V. 672. P. 188.

УДК 536.63

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$)

© 2021 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, Л. Г. Чумилина¹, Ю. Ф. Каргин²,
Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹, Г. В. Васильев¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 19.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Твердые растворы титанатов висмута-неодима $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) получены методом твердофазных реакций в процессе обжига смесей исходных оксидов на воздухе в интервале температур 1003–1323 К. Методом рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура синтезированных фаз. Установлено, что с увеличением концентрации неодима вследствие морфотропного фазового перехода происходит изменение орторомбической структуры (пр. гр. $B2cb$) исходного $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, сохраняющейся при $x = 0.4$ и 0.8 , на тетрагональную (пр. гр. $P4_2/nct$) при $x = 1.2$ и 1.6 . С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость синтезированных образцов титанатов висмута-неодима в интервале температур 320–1000 К. На зависимостях $C_p = f(T)$ образцов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при $x = 0.4$ и 0.8 обнаружены экстремумы, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Ключевые слова: титанаты висмута, кристаллическая структура, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0002337X21070046

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является крайним членом гомологического ряда фаз Аури-виллиуса $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ [1] с $m = 3$. Интерес к этому соединению обусловлен его сегнетоэлектрическими [2, 3] и пьезоэлектрическими [4] свойствами. Считается, что слоистый титанат висмута благодаря высокой спонтанной поляризации (~ 50 мкКл/см²), наряду с $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ и BiFeO_3 , является одним из самых перспективных материалов для использования в сегнетоэлектрической ячейке памяти FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [2, 3, 5]. Согласно [2], легирование титаната висмута лантаном или неодимом уменьшает токи утечки и препятствует деградации его свойств. Кроме того, легирование лантаном уменьшает усталость $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Несмотря на то что в последнее время интенсивные ведутся исследования условий синтеза и свойств легированного редкоземельными элементами титаната висмута ($\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; x = 0.8$ [7]; $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}; x$ от 0 до 2.0 в зависимости от РЗЭ [8];

$\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [9]; $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $x = 0.85$ [10]; $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $0 \leq x \leq 0.61$ [11]; $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $0 \leq x \leq 0.18$ [12]), нет работ, посвященных изучению теплофизических свойств таких материалов. Диаграмма состояния тройной системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Nd_2O_3 полностью не построена. Имеются данные только по взаимодействию компонентов при 1373 К [13]. Для ее построения с помощью термодинамического моделирования требуются сведения по термодинамическим свойствам соединений, образующихся в этой системе. В литературе такие данные отсутствуют.

Цель работы состояла в осуществлении синтеза, исследовании высокотемпературной теплоемкости твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) и определении по этим данным термодинамических свойств полученных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для измерения теплоемкости $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{2.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ получали с помощью твердофазных реакций между исходными оксидами Bi_2O_3 и

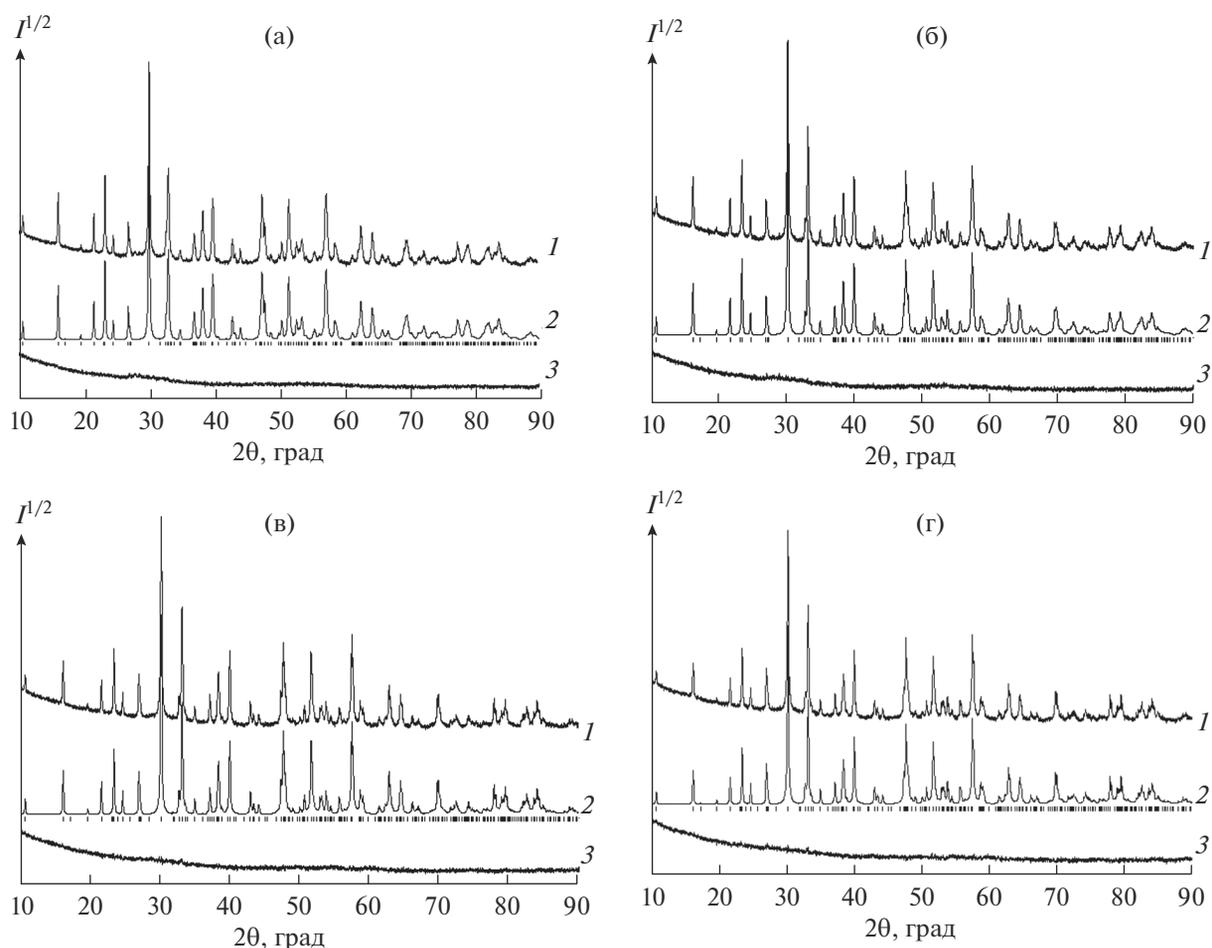


Рис. 1. Диффрактограммы $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $x = 0.4$ (а), 0.8 (б), 1.2 (в), 1.6 (г) при комнатной температуре: экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

TiO_2 ("ос. ч."), Nd_2O_3 ("х. ч."). Для этого смеси компонентов Bi_2O_3 и TiO_2 , Nd_2O_3 заданного состава (предварительно прокаленных при 973 и 1173 К соответственно) гомогенизировали в агатовой ступке. Порошки прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе по 20 ч при температурах 1003, 1053, 1103, 1153, 1203, 1253, 1273 и 1323 К. При выборе температур обжига руководствовались следующими данными. Во-первых, как и в работе [14], наличием полиморфного превращения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при температуре 1003 К, при котором скорость протекания твердофазной реакции увеличивается (эффект Хэдвала). Во-вторых, сложностью синтеза сегнетоэлектрических материалов из-за тенденции к образованию структур типа пирохлора [8]. Авторами [8] установлено, что структура пирохлора формируется при температуре ~ 1073 К, а структура типа перовскита образуется при температурах 1273–1373 К. Для предотвращения образования примесной фазы пирохлора была проведена термическая об-

работка при 1273 и 1323 К. С целью увеличения полноты протекания твердофазной реакции спеченные таблетки после каждого цикла перетирания и снова прессовали. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа подобно [14].

Теплоемкость синтезированных образцов измеряли методом дифференциальной калориметрии с использованием термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика измерений описана ранее [15, 16]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диффрактограммы синтезированных титанатов висмута показаны на рис. 1. Параметры элементарных ячеек, определенные путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [17], приведены в табл. 1. Влияние замещения части висмута неодимом на

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

x	0 [14]	0.4	0.8	1.2	1.6
$a, \text{Å}$	5.4473(3)	5.4258(7)	5.4069(9)	5.3936(1)	5.3898(1)
$b, \text{Å}$	5.4082(3)	5.4065(9)	5.4029(9)	5.3936(1)	5.3898(1)
$c, \text{Å}$	32.818(2)	32.817(5)	32.817(6)	32.795(1)	32.748(1)
$V, \text{Å}^3$	966.82(8)	962.65(26)	958.59(30)	954.03(5)	951.31(5)
$d, \text{г/см}^3$	8.05	7.90	7.76	7.61	7.46
Пр. гр.	$B2cb$	$B2cb$	$B2cb$	$P4_2/nct$	$P4_2/nct$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) для $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

x	$a \pm \Delta a$	$(b \pm \Delta b), 10^{-3}$	$-(c \pm \Delta c), 10^5$	r
0.4	484.4 ± 2.6	15.6 ± 0.3	75.9 ± 0.2	0.9898
0.8	456.3 ± 2.1	39.0 ± 0.2	59.5 ± 2.0	0.9977
1.2	393.2 ± 1.6	158.1 ± 1.7	6.63 ± 1.0	0.9987
1.6	438.3 ± 2.3	44.0 ± 2.5	47.4 ± 0.2	0.9920

параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ демонстрирует рис. 2. Из данных, представленных в табл. 1 и на рис. 2, следует, что при увеличении степени замещения висмута неодимом происходит изменение структуры: орторомбическая сингония (пр. гр. $B2cb$), свойственная $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3,6}\text{Nd}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{3,2}\text{Nd}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, изменяется на тетрагональную в $\text{Bi}_{2,8}\text{Nd}_{1,2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{2,4}\text{Nd}_{1,6}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (пр. гр. $P4_2/nct$). Предполагаемая область изменения структуры $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ заштрихована на рис. 2. Она оценена по изменениям параметров элементарных ячеек титанатов, обладающих орторомбической и тетрагональной сингониями.

Сравнение наших результатов с данными работы [8] показывает следующее. Значения пара-

метров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ не всегда совпадают. В отличие от наших данных, авторы [8] не обнаружили изменения структуры твердых растворов с увеличением концентрации неодима. При этом в работе [8] наблюдалось сильное “скачкообразное” изменение параметров решеток при изменении концентрации неодима. Так, например, при $x = 0.8$ параметр b (по сравнению со значением при $x = 0.4$) резко увеличивался с $\sim 5.39 \text{ Å}$ почти до 5.41 Å , а при $x = 1.2$ снова возвращался к прежнему значению. Не исключено, что это связано с установленным авторами [8] неоднородным распределением Nd в анализируемых образцах.

На рис. 3 показано влияние температуры на удельную теплоемкость $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Видно,

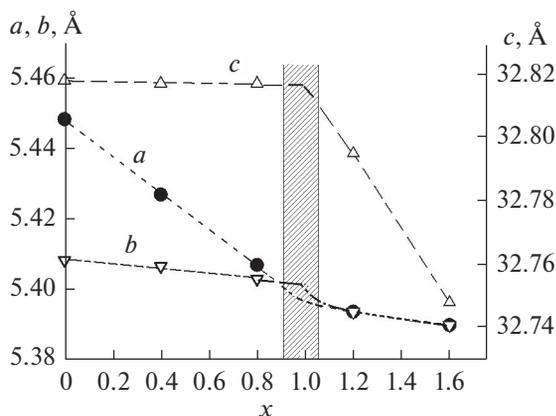


Рис. 2. Влияние замещения неодимом висмута на параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

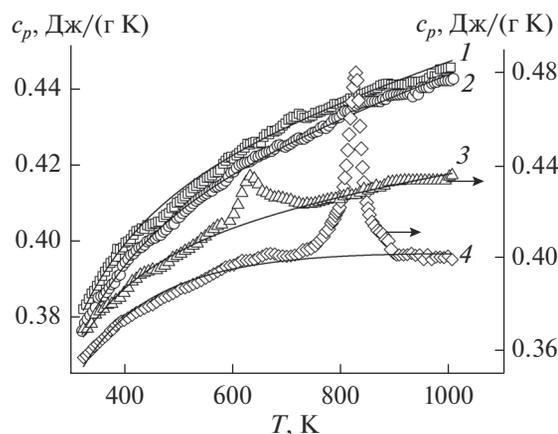


Рис. 3. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 1.6$ (1), 1.2 (2), 0.8 (3), 0.4 (4)).

Таблица 3. Термодинамические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$

T, K	C_p Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K}),$ Дж/(К моль)	$-\Delta G/T^*,$ Дж/(К моль)
$x = 0.4$				
320	405.3	—	—	—
350	416.7	12.34	36.86	1.60
400	430.7	33.55	93.49	9.60
450	439.9	55.33	144.8	21.82
500	446.2	77.50	191.5	36.49
550	450.7	99.92	234.2	52.55
600	453.9	122.5	273.6	69.35
650	456.3	145.3	310.0	86.48
700	458.0	168.2	343.9	103.7
900	461.0	260.1	459.5	170.4
950	461.1	283.2	484.4	186.3
1000	461.2	306.2	508.0	201.8
$x = 0.6$				
320	410.7	—	—	—
350	421.4	12.49	37.29	1.61
400	434.7	33.91	94.48	9.71
450	444.5	55.90	146.3	22.05
500	452.0	78.32	193.5	36.87
550	458.1	101.1	236.9	53.11
600	463.2	124.1	277.0	70.11
750	475.0	194.5	381.6	122.3
800	478.2	218.3	412.4	139.5
850	481.2	242.3	441.5	156.4
900	484.1	266.5	469.1	173.0
950	486.8	290.7	495.3	189.4
1000	489.3	315.1	520.4	205.2
$x = 1.2$				
320	437.3	—	—	—
350	443.1	13.21	39.44	1.71
400	452.3	35.59	99.21	10.23
450	461.0	58.43	153.0	23.16
500	469.6	81.69	202.0	38.63
550	477.9	105.38	247.2	55.56
600	486.2	129.5	289.1	73.29
650	494.4	154.0	328.3	91.42
700	502.5	178.9	365.3	109.7
750	510.6	204.2	400.2	127.9
800	518.6	230.0	433.4	145.9
850	526.6	256.1	465.1	163.8
900	534.6	282.6	495.4	181.4
950	542.6	309.6	524.5	198.7
1000	550.6	336.9	552.6	215.7

Таблица 3. Окончание

T, K	C_p , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 K)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 K)$, Дж/(К моль)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(К моль)
$x = 1.4$				
320	406.1	—	—	—
350	415.0	12.32	36.80	1.60
400	426.3	33.37	93.00	9.57
450	434.7	54.91	143.7	21.70
500	441.4	76.81	189.9	36.25
550	446.9	99.02	232.2	52.16
600	451.6	121.5	271.3	68.82
650	455.7	144.2	307.6	85.81
700	459.4	167.1	341.5	102.9
750	462.9	190.1	373.3	119.8
800	466.1	213.3	403.3	136.6
850	469.2	236.7	431.7	153.2
900	472.1	260.2	458.6	169.4
950	474.9	283.9	484.6	185.2
1000	477.6	307.7	508.6	200.8

* $\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(320 K)]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 K)]$.

что для твердых растворов с $x = 0.4$ и 0.8 на кривых $c_p = f(T)$ имеются экстремумы при $T_{max} = 824$ и 623 К соответственно. В работах [14, 18] при изучении влияния температуры на высокотемпературную теплоемкость незамещенного титаната $Bi_4Ti_3O_{12}$ было установлено, что на зависимости $c_p = f(T)$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода при 943 К [19, 20] наблюдается хорошо выраженный экстремум (на рис. 3 не показано, т.к. представление этих данных на одном графике приведет к “наложению” кривых $c_p = f(T)$ для $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$). Отметим, что фазовый переход в $Bi_4Ti_3O_{12}$ ранее подробно обсуждался в литературе [20–23].

Сравнение данных по температурной зависимости теплоемкости $Bi_4Ti_3O_{12}$ [14] и $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ показывает, что при замещении части висмута неодимом происходит смещение фазового перехода (ФП) в область более низких температур. Величины энтропии ($\Delta S_{ФП}$) и энтальпии ($\Delta H_{ФП}$) ФП соответственно равны для $x = 0.4$: 3.57 Дж/(моль К) и 2.94 кДж/моль, $x = 0.8$: 0.78 Дж/(моль К) и 0.49 кДж/моль. Кроме того, на кривых $c_p = f(T)$ образцов с высокими концентрациями неодима ($x = 1.2$ и 1.6) экстремумы не наблюдаются. Подобное явление наблюдали ранее при исследовании теплоемкости $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [24]. На зависимостях $c_p = f(T)$ La_2CuO_4 при температуре ФП из низкотемпературной орторомбической фазы в высокотемпературную тетрагональную фазу 523 К (для поликристалла 535 К) имеется четкий

экстремум. Замещение части лантана стронцием приводит как к размытию этого экстремума, так и к его смещению в область более низких температур. При увеличении содержания стронция от 0 до $x = 0.08$ температура ФП поликристаллов уменьшается от 535 до 336.9 К, а при $x = 0.1$ и 0.2 экстремумы на зависимостях $c_p = f(T)$ не наблюдаются.

Температурные зависимости молярной теплоемкости исследованных твердых растворов (без учета ФП для $Bi_{3.6}Nd_{0.4}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{3.2}Nd_{0.8}Ti_3O_{12}$) описываются уравнением Майера–Келли [25], коэффициенты которого представлены в табл. 2

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Используя известные термодинамические соотношения [26], рассчитали термодинамические функции ($H^\circ(T) - H^\circ(320 K)$, $S^\circ(T) - S^\circ(320 K)$, $-\Delta G/T$) для твердых растворов $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ различного состава, которые приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнен твердофазный синтез однофазных образцов твердых растворов $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$). Методом рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура полученных фаз. Установлено, при увеличении замещения висмута неодимом происходит изменение структуры твердых растворов титанатов висмута-неодима с орторомбической, свойственной $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_{3.6}Nd_{0.4}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{3.2}Nd_{0.8}Ti_3O_{12}$

(пр. гр. $B2cb$), на тетрагональную для фаз $Bi_{2.8}Nd_{1.2}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{2.4}Nd_{1.6}Ti_3O_{12}$ (пр. гр. $P4_2/ncm$).

Измерена высокотемпературная теплоемкость $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) в интервале температур 320–1000 К. Показано, что на температурной зависимости теплоемкости $c_p = f(T)$ титанатов $Bi_{3.6}Nd_{0.4}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{3.2}Nd_{0.8}Ti_3O_{12}$ наблюдаются экстремумы в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aurivillius B.* Mixed Bismuth Oxides with Lattices. The Structure Type of $CaNb_2Bi_2O_9$ // *Arkiv Kemi*. 1949. V. 1. P. 463–480.
2. *Калинкин А.Н., Кожбахтеев Е.М., Поляков А.Е., Скориков В.М.* Применение $BiFeO_3$ и $Bi_4Ti_3O_{12}$ в сегнетоэлектрической памяти, фазовращателях фазированной антенной решетки и СВЧ-транзисторах НЕМТ // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 10. С. 1113–1125. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13100035>
3. *Воротилов К.А., Мухомтов В.М., Сигов А.С.* Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
4. *Long C., Chang Q., Fan H.* Differences in Nature of Electrical Conductions among $Bi_4Ti_3O_{12}$ – Based Ferroelectric Polycrystalline Ceramics // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 4193–4207. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03266-y>
5. *Zhang N., Zhang C., Li X.* Preparation and Properties of the Ferroelectric Materials Based on BIT // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 91. P. 146–149. <https://doi.org/www.scientific.net/AMR.624.146>
6. *Kim S.J., Morijoshi C., Kimura S. et al.* Direct Observation of Oxygen Stabilization in Layered Ferroelectric $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 062913-1–062913-3. <https://doi.org/10.1063/1.2768906>
7. *Huanosta-Tera A., Castañeda-Guzmán R., Pineda-Flores J.L.* Characterization of $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ ($R_x = Pr, Nd, Gd, Dy, x = 0.8$) Layered Electroceramics by a Photoacoustic Method // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. P. 1073–1079. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00074-6)
8. *Pineda-Flores J.L., Chavira E., Reyes-Gasga J. et al.* Synthesis and Dielectric Characteristics of the Layered Structure $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ ($R_x = Pr, Nd, Gd, Dy$) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 839–850.
9. *Tomar M.S., Melgarejo R.E., Hidalgo A. et al.* Structural and Ferroelectric Studies of $Bi_{3.44}La_{0.56}Ti_3O_{12}$ Films // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. № 2. P. 341–343. <https://doi.org/10.1063/1.1592308>
10. *Chon U., Kim K.-B., Jang H.M., Yi G.-C.* Fatigue-Free Samarium-Modified Bismuth Titanate ($Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$) Film Capacitors Having Large Spontaneous Polarizations // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. № 19. P. 3137–3139. <https://doi.org/10.1063/1.1415353>
11. *Iwata M., Toya A., Aoyagi R. et al.* Phase Diagram of Mixed Crystals of $Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$ // *Jpn J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 7749–7752. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7749>
12. *Yang F., Jia B., Wei T. et al.* Reversible Regulation of Upconversion Luminescence in New Photochromic Ferroelectric Materials: $Bi_{4-x}Er_xTi_3O_{12}$ Ceramics // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. P. 2756–2766. <https://doi.org/10.1039/c9qi00899c>
13. *Kunej Š., Škapin S.D., Suvorov D.* Phase Relations in the Pyrochlore-Rich Part of the Bi_2O_3 – TiO_2 – Nd_2O_3 System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 10. P. 2373–2377. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03207.x>
14. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др.* Теплоемкость соединений системы Bi_2O_3 – TiO_2 // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 6. С. 630–637. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20060044>
15. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Sm_2Ge_2O_7$ и $Eu_2Ge_2O_7$ // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 2. С. 193–196. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
16. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С.* Теплофизические свойства монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
17. *Solovuyov L.A.* Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
18. *Suleimenova G.S., Skorikov V.M.* Thermochemical Studies of $Bi_4Ge_3O_{12}$ and $Bi_4Ti_3O_{12}$ Single Crystals // *J. Therm. Anal.* 1992. V. 38. № 5. P. 1251–1256.
19. *Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Волков В.В.* Фазовые взаимоотношения в системе Bi_2O_3 – TiO_2 // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 5. С. 691–697. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050086>
20. *Князев А.В., Крашенинникова О.В., Корокин В.Ж.* Высокотемпературные исследования некоторых фаз Ауривиллиуса // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 2. С. 188–196. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14020080>
21. *Hervoches C.H., Lightfoot P.A.* Variable Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3359–3364.
22. *Shirokov V.B., Talanov M.V.* Phase transitions in $Bi_4Ti_3O_{12}$ // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2019. V. 75. P. 978–986. <https://doi.org/10.1107/S2052520619011843>
23. *Guo Y.-Y., Gibbs A.S., Perez-Mato J., Lightfoot P.* Unexpected Phase Transition Sequence in the Ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ // *IUCrJ.* 2019. V. 6. P. 438–446. <https://doi.org/10.1107/S2052252519003804>
24. *Sun K., Cho J.H., Chou F.C. et al.* Heat Capacity of Single-Crystal La_2CuO_4 and Polycrystalline $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$) from 110 to 600 K // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. № 1. P. 239–246.
25. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
26. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.

УДК 546.623.34–66.040.2549.669.712.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МОНОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ ИЗ СМЕСИ $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$

© 2021 г. Н. В. Еремина¹, *, И. А. Бородулина¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: eremina@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Исследована возможность механохимически стимулированного термического синтеза моноалюминатов лития из смеси бемит + карбонат лития с использованием полупромышленной шаровой мельницы. Методами ТГ, РФА *in situ*, РФА, измерения удельной поверхности и распределения частиц по размерам исследовано влияние предварительной механической обработки смеси бемита с карбонатом лития на их твердофазное взаимодействие. Показано, что предварительная механическая обработка указанной смеси с атомным отношением $\text{Al} : \text{Li} = 1 : 1$ в полупромышленной шаровой мельнице при скорости вращения барабана 120 об./мин и времени процесса 58 ч с последующей термической обработкой на воздухе в течение 4 ч при 950°C позволяет получить однофазный гамма-алюминат лития.

Ключевые слова: бемит, карбонат лития, механическая обработка, термическое взаимодействие, α - и γ -моноалюминат лития

DOI: 10.31857/S0002337X2107006X

ВВЕДЕНИЕ

Однофазные алюминаты лития (α - LiAlO_2 , γ - LiAlO_2) находят широкое применение в качестве материала матричного электролита в топливных элементах с карбонатным расплавленным электролитом [1], для модифицирования проводимости литий-полимерных электролитов [2], в тепловых литиевых батареях [3], для получения керамических мембран для литий-ионных батарей [4], в ядерной энергетике [5]. Наиболее распространенными методами их синтеза считаются керамический [6] и золь–гель-метод [7]. Механохимический синтез обладает определенными преимуществами по сравнению с традиционными методами. Проведенные ранее исследования [8, 9] позволили обобщить сведения о возможности и условиях механохимического синтеза α - LiAlO_2 и γ - LiAlO_2 из смесей гиббсит + карбонат лития и бемит + карбонат лития. В исследованиях учитывали энергонапряженность мельницы-активатора, время механической активации, время и температура последующей термической обработки. В работе [9] авторы показали возможность синтеза однофазного высокодисперсного α - LiAlO_2 из смеси гиббсит + карбонат лития, предварительно

обработанной в шаровой мельнице 2–4 ч с последующей 4-часовой термической обработкой при 650°C. Однако, несмотря на привлекательность использования гиббсита для синтеза моноалюминатов, он, как правило, содержит значительную примесь натрия (0.2–0.4 мас. %) [10], которая загрязняет синтезированный моноалюминат лития [11]. Поэтому для синтеза алюминатов лития представляет интерес использование бемита, который может быть получен при гидротермальной обработке гиббсита и обладает более высокой чистотой по натрию.

Целью настоящей работы является исследование возможности и условий механически стимулированного термического синтеза моноалюминатов лития из смеси бемита и карбоната лития с использованием полупромышленной шаровой мельницы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смесей в работе использовали кристаллический карбонат лития квалификации “х. ч.” (ТУ 6-09-3728-83) и бемит, синтезированный путем гидротермальной обработки гиббсита квалификации “ч. д. а.” (ГОСТ 118441-76) в

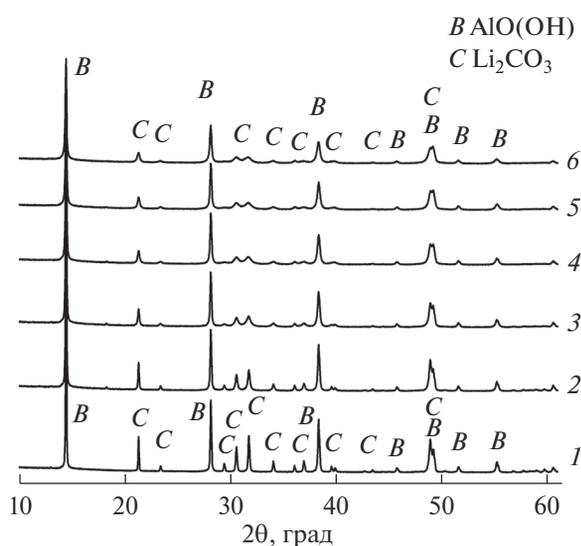


Рис. 1. Рентгенограммы смесей бемита с карбонатом лития после механической обработки в шаровой мельнице в течение 0 (1), 6 (2), 12 (3), 24 (4), 32 (5), 58 ч (6).

стальном автоклаве с тефлоновыми вкладышами при 200°C в течение 6 ч. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный образец бемита хорошо окристаллизован и имеет параметры элементарной ячейки: $a = 2.8675(1) \text{ \AA}$, $b = 12.2199(6) \text{ \AA}$, $c = 3.6983(1) \text{ \AA}$ и размеры кристаллитов около 200 нм.

Исходные реагенты смешивали в соотношении, необходимом для получения моноалюмината лития. Полученные смеси подвергали механической обработке в шаровой мельнице на воздухе в фарфоровом барабане объемом 1000 мл с фарфоровыми шарами диаметром 15 мм при вращении барабана со скоростью 120 об./мин в течение 6–58 ч. Соотношение массы вещества к массе шаровой загрузки составляло 1 : 10. Исходные смеси и продукты их термической обработки исследовали методами РФА, РФА *in situ*, термогравиметрического анализа (ТГ), измерения удельной поверхности ($S_{уд}$) и гранулометрии.

Для РФА применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с шагом съемки 0.02° и временем накопления 35 с. РФА *in situ* проводили на дифрактометре D8 Advance, ступенчатый нагрев образца осуществляли в камере НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) в корундовой кювете на воздухе, скорость нагрева $12^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении необходимой температуры нагрев прекращали и проводили регистрацию рентгенограмм. Фазовый состав продуктов синтеза анализировали с использованием порошковой базы данных PDF-4 (2011 г.). ТГ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Э. Эрдей на воздухе с использованием корундовых тиглей при скорости нагрева

$10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и массе навесок 100 мг. Термическую обработку смесей осуществляли на воздухе в лабораторной печи SNOL 7.2/1100 со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Удельную поверхность измеряли на приборе “Сорбтометр-М”, используя многоточечный метод БЭТ и азот в качестве газа-адсорбата. Дисперсность оценивали на лазерном измерителе дисперсности частиц “Микросайзер-201А” в этиловом спирте, насыщенном Li_2CO_3 .

Степень аморфизации бемита (A , %) после механической обработки рассчитывали по выражению: $A = \{(S_0 - S_t)/S_0\} \times 100\%$, где S_0 – интенсивность его рефлексов 130 и 021 для исходной смеси, S_t – интегральная интенсивность этих же рефлексов после обработки смеси в шаровой мельнице. Средний размер частиц D исходной и механически обработанной смесей был рассчитан по формуле $D = 6/(\rho S_{уд})$, где ρ смеси бемит + карбонат лития ($2.7 \text{ г}/\text{см}^3$) рассчитана из плотностей компонентов (для $\text{AlO}(\text{OH})$ – $3.0 \text{ г}/\text{см}^3$, для Li_2CO_3 – $2.1 \text{ г}/\text{см}^3$) и уравнения реакции: $2\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3 = 2\text{LiAlO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическая обработка смеси бемита и карбоната лития. На рентгенограммах смесей, подвергнутых механической обработке в шаровой мельнице, присутствуют только рефлексы исходных реагентов (рис. 1), химического взаимодействия между ними не происходит. Механическая обработка приводит к снижению интегральных интенсивностей рефлексов исходных компонентов смесей, а также к увеличению их полуширины. Степень аморфизации бемита зависит от индекса Миллера рефлексов [12] и монотонно увеличивается, достигая 25% при времени механической обработки 58 ч (рис. 2).

Величина удельной поверхности смесей (рис. 3) возрастает в процессе механической обработки до $16 \text{ м}^2/\text{г}$. Одновременно в течение первых 6 ч существенно снижается средний размер частиц смеси бемита с карбонатом лития, дальнейшее его изменение невелико (рис. 3).

По данным гранулометрического анализа (рис. 4), размер частиц смеси изменяется в очень широком диапазоне. Большую часть исходной смеси составляют крупные частицы (65–260 мкм). Механическая обработка смесей в течение 12 ч приводит к заметному уменьшению содержания крупных частиц и появлению большого количества частиц с размерами менее 5 мкм. Возникает полидисперсное распределение частиц по размерам с максимумами кривых распределения при 50, 15 и 7 мкм. Увеличение времени механической обработки с 12 до 32 ч ведет к возрастанию содержания частиц

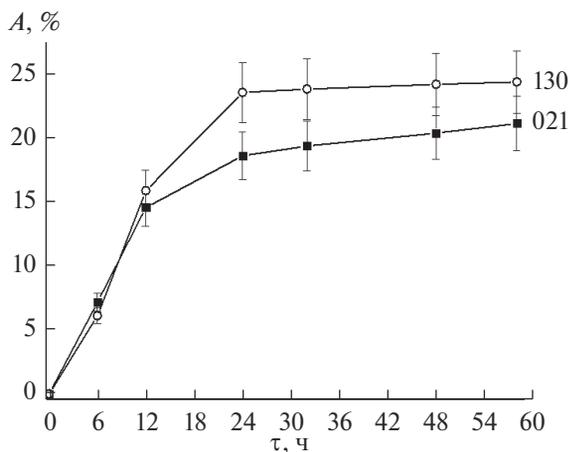


Рис. 2. Степень аморфизации бемита в зависимости от времени механической обработки смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ в шаровой мельнице.

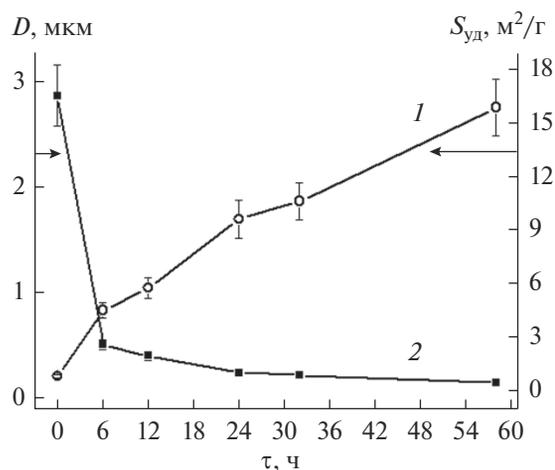


Рис. 3. Изменение удельной поверхности (1) и среднего размера частиц (2) смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ в процессе механической обработки.

с размерами менее 10 мкм и к началу процессов агрегирования, усиливающих к 58 ч. Об этом свидетельствуют увеличение содержания частиц с размерами более 40 мкм и появление агрегатов с максимумом около 100 мкм.

Термическая обработка исходной и механически обработанных в шаровой мельнице смесей бемита с карбонатом лития. В соответствии с данными РФА *in situ* (рис. 5а) при нагревании исходной смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ при температуре выше 400°C происходит разложение бемита и образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Об этом свидетельствуют уменьшение интегральной интенсивности пиков бемита, которые практически исчезают при 600°C, и появление уширенных рефлексов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37.6^\circ, 45.5^\circ, 66.6^\circ$) при сохранении рефлексов карбоната лития (рис. 5).

При температуре выше 600°C происходит взаимодействие Li_2CO_3 с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образуется $\alpha\text{-LiAlO}_2$. На это указывают уменьшение интегральной интенсивности рефлексов Li_2CO_3 и появление уширенных рефлексов $\alpha\text{-LiAlO}_2$ при $2\theta = 18.7^\circ, 37.4^\circ, 45.4^\circ, 66.3^\circ$, часть из которых ($37.4^\circ, 45.4^\circ, 66.3^\circ$) перекрывается с уширенными рефлексами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее нагревание смеси до 800°C и далее до 900°C приводит к появлению на рентгенограмме, наряду со слабыми рефлексами $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, интенсивных рефлексов $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

При нагревании смеси, обработанной в шаровой мельнице в течение 6 ч (рис. 6), до 400°C наблюдается появление рефлексов при $2\theta = 14.7^\circ, 27.4^\circ, 44.1^\circ, 47.1^\circ, 61.7^\circ, 66.3^\circ$, которые с большой долей вероятности можно отнести к X-фазе, представляющей собой метастабильный алюминат лития, что было показано ранее [8]. Увеличение температуры до 500°C и далее до 600°C приводит к увеличению интенсивности рефлексов

X-фазы при одновременном уменьшении интенсивности рефлексов $\text{AlO}(\text{OH})$ и Li_2CO_3 . Одновременно с этим нагрев до 500°C сопровождается появлением рефлексов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 19.2^\circ, 31.7^\circ, 37.4^\circ, 45.4^\circ$). Повышение температуры до 600°C приводит к практически полному исчезновению рефлексов бемита и снижению интегральной интенсивности рефлексов Li_2CO_3 . Увеличение температуры до 700°C приводит к увеличению интенсивности рефлексов $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ($2\theta = 18.7^\circ, 37.4^\circ, 45.1^\circ$), а также к снижению интенсивности рефлексов X-фазы. Наконец, при повышении температуры до 800°C возрастает интенсивность ре-

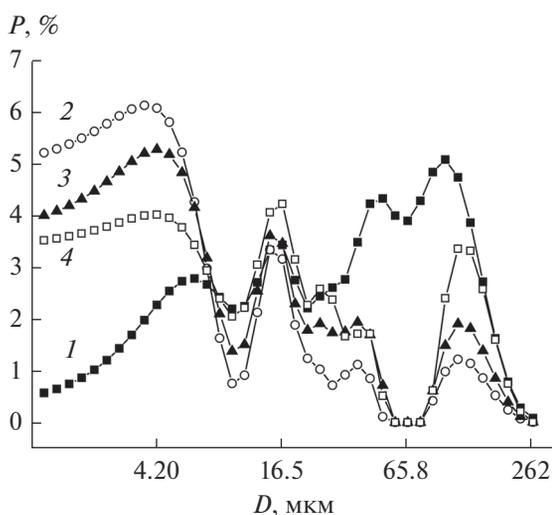


Рис. 4. Гранулометрический состав смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ в зависимости от времени механической обработки в шаровой мельнице: 1 – 0, 2 – 12, 3 – 32, 4 – 58 ч.

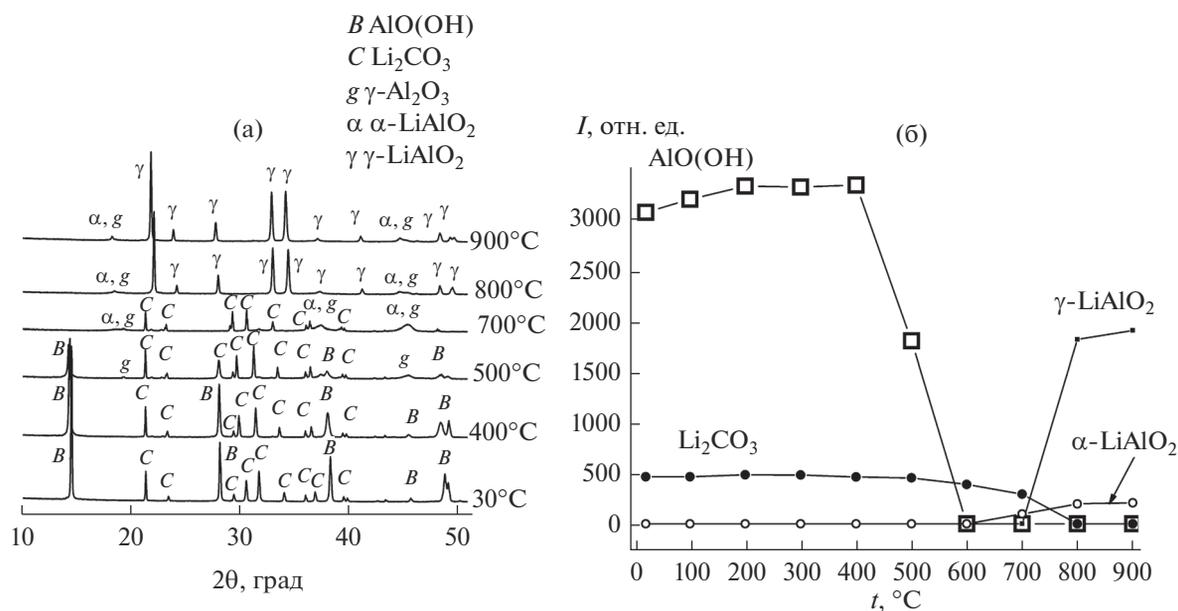


Рис. 5. Результаты РФА *in situ* смеси $AlO(OH) + Li_2CO_3$ (а); зависимости интегральной интенсивности рефлексов основных фаз от температуры термической обработки (б).

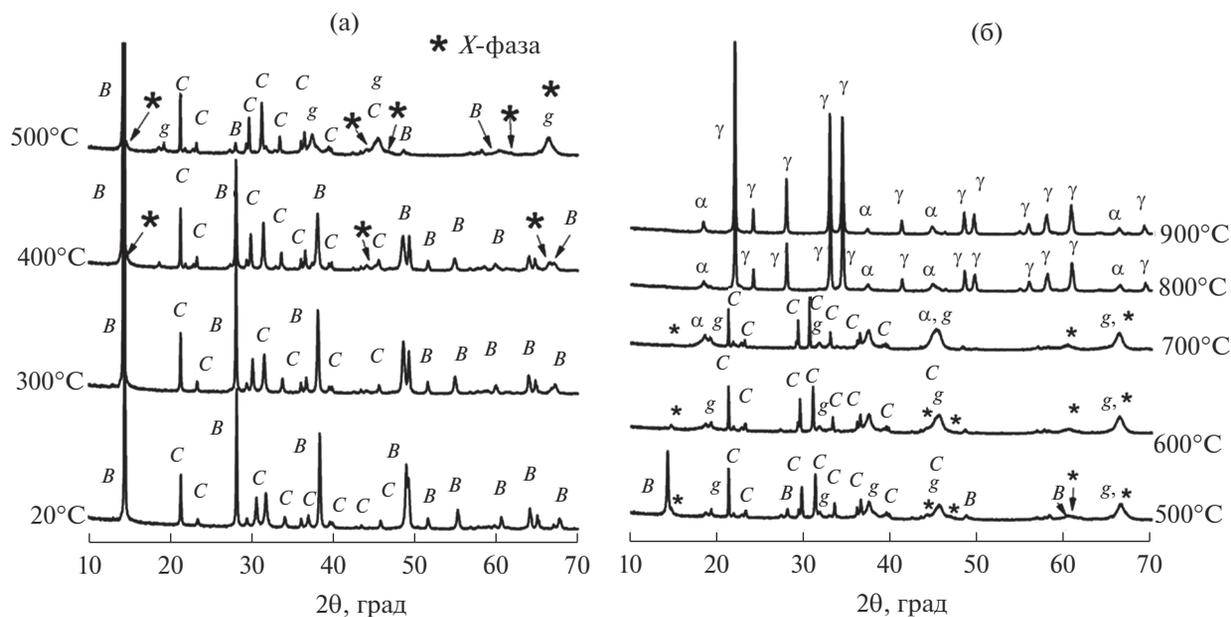


Рис. 6. Результаты РФА *in situ* смеси $AlO(OH) + Li_2CO_3$, обработанной в шаровой мельнице в течение 6 ч.

флексов $\gamma-LiAlO_2$ и сохраняются слабые рефлексы $\alpha-LiAlO_2$. При 900°C происходит дальнейшая кристаллизация фаз $\gamma-LiAlO_2$ и $\alpha-LiAlO_2$.

Увеличение времени механической обработки смеси бемит + карбонат до 12 ч практически не меняет картины фазовых превращений, однако X-фаза образуется при более низкой температуре (300°C) и отсутствует в продуктах после термической обработки при 700°C. Интенсивность ре-

флексов X-фазы, максимальное содержание которой наблюдается при 600°C, существенно выше (рис. 7). Возрастает также содержание $\alpha-LiAlO_2$.

При дальнейшем увеличении времени механической обработки до 24 ч, затем до 32 ч и далее до 58 ч (рис. 8) картина фазовых превращений качественно не меняется за исключением некоторого снижения содержания $\alpha-LiAlO_2$ после 24 ч механической обработки смеси.

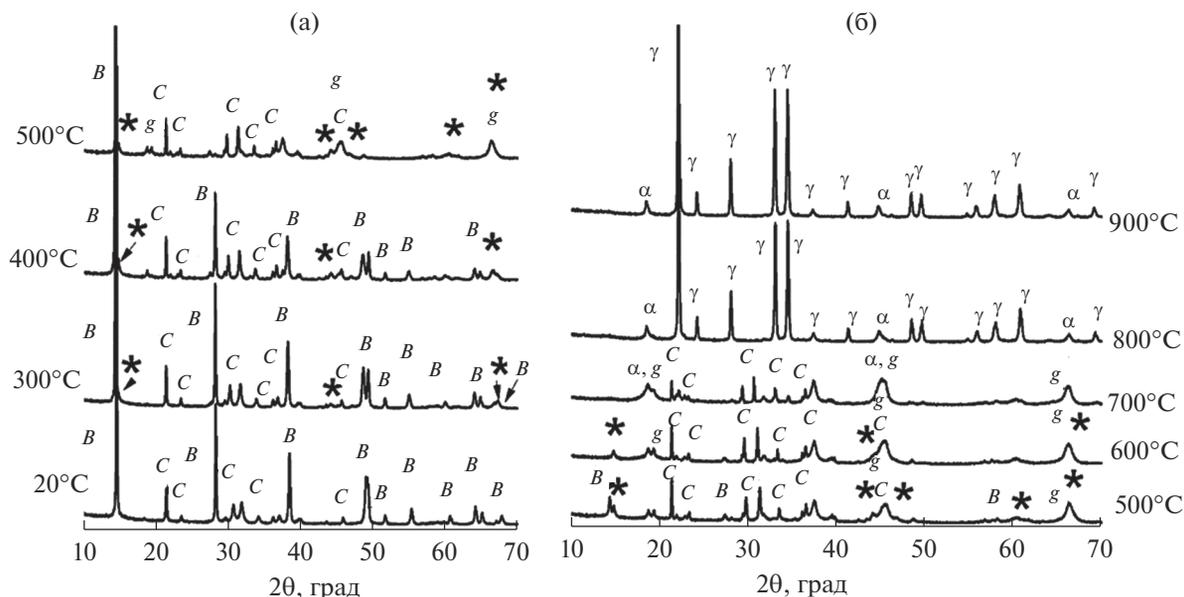


Рис. 7. Результаты РФА *in situ* смеси Al(OH)₃ + Li₂CO₃, обработанной в шаровой мельнице в течение 12 ч.

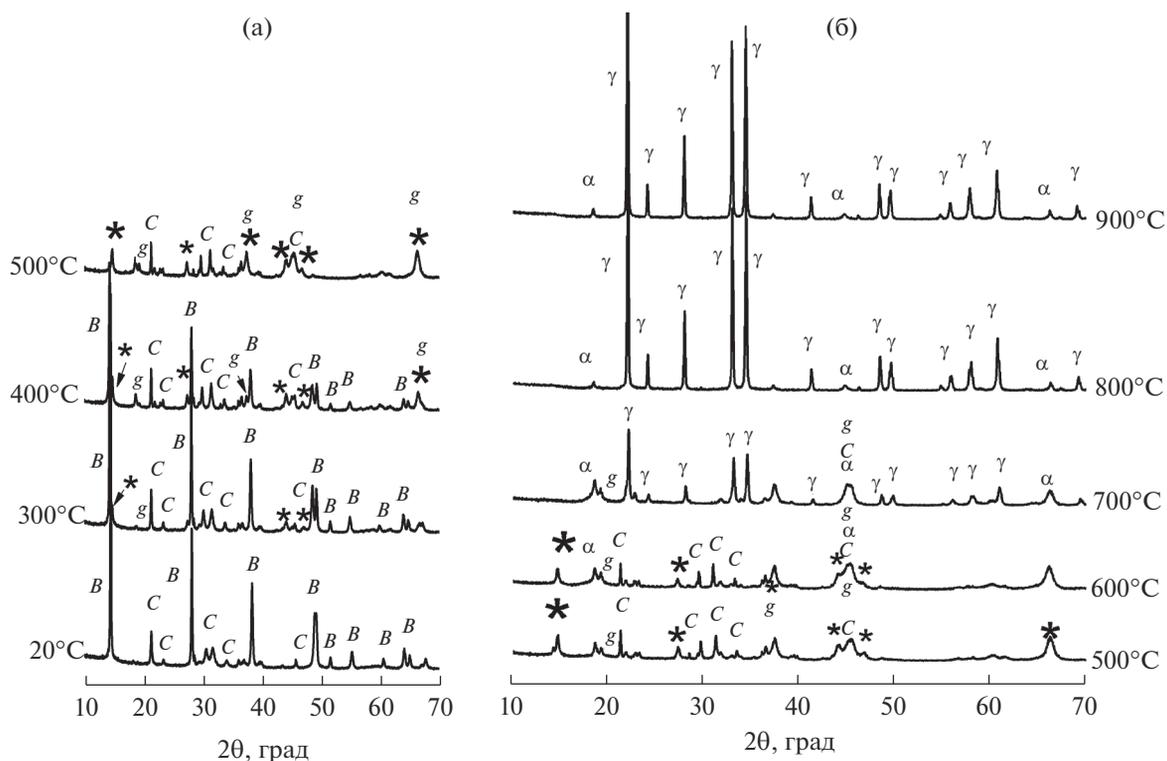


Рис. 8. Результаты РФА *in situ* смеси Al(OH)₃ + Li₂CO₃, обработанной в шаровой мельнице в течение 58 ч.

Данные РФА *in situ* согласуются с данными ТГ-анализа. На ТГ-кривой смеси до механической обработки наблюдаются три области изменения массы (рис. 9). Первая область при 350–550 (600)°С, где происходят разложение бемита и об-

разование γ-Al₂O₃, характеризуется изменением массы около 9%. Для второй области (600–750°С) изменение массы составляет около 4–5% и связано со взаимодействием γ-Al₂O₃ с карбонатом лития и образованием α-LiAlO₂. Третья область

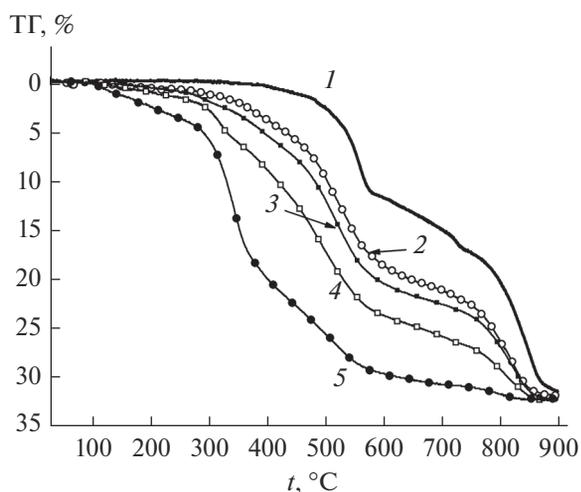


Рис. 9. ТГ-кривые смесей $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ до (1) и после механической обработки в шаровой мельнице в течение 6 (2), 12 (3), 32 (4), 58 ч (5).

(750–900°C) характеризуется изменением массы около 16–17%, что связано с образованием $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и затем $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Выхода кривой ТГ на плато не наблюдается, взаимодействие между реагентами не завершено полностью, на рентгенограммах продуктов реакции сохраняются рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5).

Механическая обработка смесей в течение 6–58 ч в шаровой мельнице приводит к снижению температуры, при которой начинается потеря массы, примерно на 300°C (рис. 9). ТГ-кривые механически обработанных смесей сдвигаются в область более низких температур по мере увеличения времени механической обработки. При температуре

от 300 до 500°C происходит образование X-фазы, интенсивность рефлексов которой возрастает по мере увеличения времени механической обработки. При достижении температуры нагрева 850–900°C для всех механически обработанных смесей ТГ-кривые выходят на плато, что свидетельствует об окончании реакции образования алюминатов лития. В соответствии с данными рентгенофазового анализа (рис. 10) в продуктах вплоть до 900°C сохраняется смесь $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Термическая обработка смесей при 950°C позволяет получить однофазный $\gamma\text{-LiAlO}_2$ только в случае механической обработки в течение не менее 58 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов рентгенофазового анализа и распределения частиц по размерам видно, что на начальных этапах механической обработки в шаровой мельнице происходят измельчение и диспергирование компонентов смеси. Увеличение времени механической обработки приводит к снижению интегральной интенсивности рефлексов компонентов смесей (рис. 1), что свидетельствует об аморфизации, а также к увеличению их полужирности, что является следствием уменьшения размера частиц и накопления микродеформаций. При механической обработке в шаровой мельнице, наряду с диспергированием и измельчением реагентов с образованием субмикронных частиц, происходит образование агрегатов микронных и более размеров.

Исходная смесь бемита и карбоната лития состоит из достаточно крупных частиц. При нагревании смеси в интервале температур от 400 до 600°C происходит дегидратация бемита с образо-

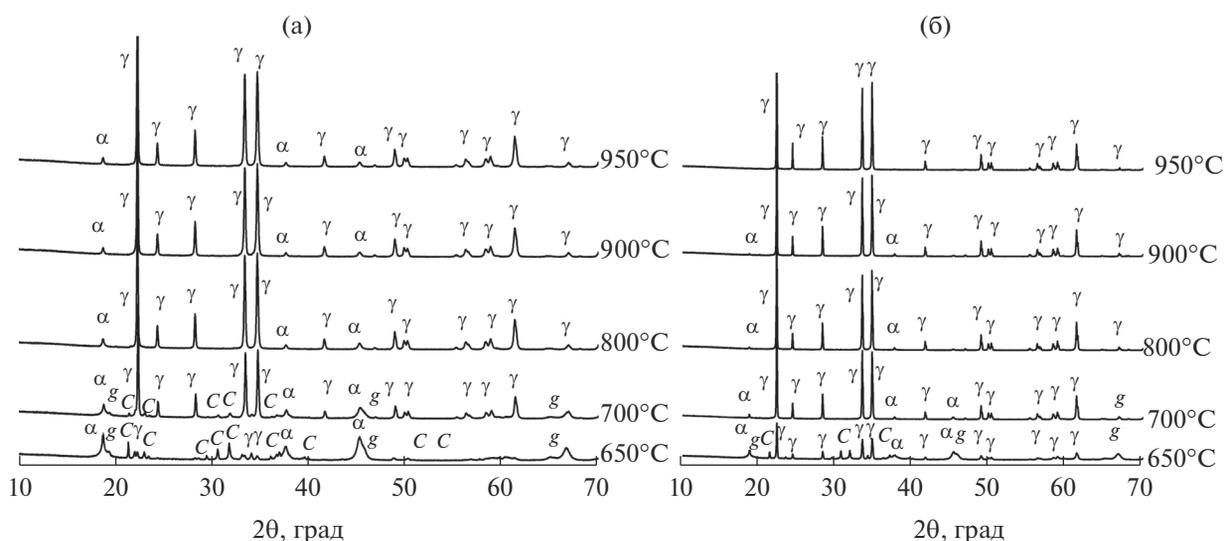


Рис. 10. Рентгенограммы продуктов термической обработки смесей $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ до (а) и после обработки в шаровой мельнице в течение 58 ч (б) (время термической обработки 4 ч).

ванием псевдоморфозы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по кристаллам исходного бемита. При увеличении температуры выше 600°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимодействует с карбонатом лития, образуя $\alpha\text{-LiAlO}_2$, который при температуре более 700°C переходит в $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Образованные из крупных частиц исходной смеси моноалюминаты лития имеют микронные размеры, поэтому даже при высокотемпературной обработке (950°C , 4 ч) их взаимодействие с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает не полностью и в продуктах синтеза сохраняется смесь фаз $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

В процессе механической обработки смеси бемита и карбоната лития в шаровой мельнице происходят диспергирование, измельчение и перемешивание компонентов, в результате чего образуются субмикронные (0.1–0.2 мкм) частицы бемита и карбоната лития. При дальнейшей термической обработке образуются субмикронные частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также, в интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$, X -фазы алюмината лития неизвестной структуры, формирующейся при взаимодействии бемита и карбоната лития. Указанная фаза, представляющая собой метастабильный алюминат лития [8], при нагревании выше 500°C переходит в $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Небольшие размеры частиц образовавшегося $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивают высокую скорость взаимодействия с карбонатом лития при термической обработке, что приводит к образованию $\gamma\text{-LiAlO}_2$ без примесей других алюминатов. Однако для реализации такого механизма при использовании шаровой мельницы помимо измельчения необходимо достичь определенной величины степени аморфизации бемита, которая должна быть не менее 25–30%, что обеспечит образование рентгеноаморфного Al_2O_3 при разложении бемита в процессе дальнейшей термической обработки смеси и его взаимодействие с карбонатом лития при повышении температуры более 800°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования возможности синтеза моноалюминатов лития из смеси бемита с карбонатом лития, предварительно подвергнутой механической обработке в полупромышленной шаровой мельнице, показано, что механическая обработка указанной смеси в течение не менее 58 ч при дальнейшей термической обработке в интервале температур от 900 до 950°C в течение 4 ч на воздухе позволяет синтезировать однофазный высокодисперсный $\gamma\text{-LiAlO}_2$. При этом в процессе предварительной механической обработки смеси помимо измельчения и диспергирования компонентов должна быть достигнута степень аморфизации бемита не менее 25–30%. Присутствие в продуктах термической обработки промежуточной X -фазы вплоть до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ не позволяет получить однофазный альфа-алюминат лития из сме-

си бемита и карбоната лития при всех исследованных временах предварительной механической обработки смесей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А17-117030310278-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molten Carbonate Fuel Cells // From Fuel Cell Handbook, 7th ed. Morgantown, 2004.
2. Morita M., Fujisaki T., Yoshimoto N., Ishikawa M. Ionic Conductance Behavior of Polymeric Composite Solid Electrolytes Containing Lithium Aluminate // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. № 10–11. P. 1565–1569. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00754-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00754-4)
3. Storage Battery Electrolyte: Patent USA. № 3663295. 1972.
4. Raja M., Sanjeev G., Kumar T.P., Stephan A.M. Lithium Aluminate-Based Ceramic Membranes as Separators for Lithium-Ion Batteries // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 2. Part B. P. 3045–3050. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.142>
5. Johnson C.E., Kummerer K.R., Roth E. Ceramic breeder material // *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 155–157. P. 188–201. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90240-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90240-1)
6. Hummel F.A. Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals // *J. Am. Ceram. Soc.* 1951. № 34. P. 235–240. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11646.x>
7. Hirano S., Hayahi T., Kageyama T. Synthesis of LiAlO_2 Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxides // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. № 3. P. 171–174. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04953.x>
8. Isupov V.P., Borodulina I.A., Gerasimov K.B., Bulina N.V. Effect of Mechanical Activation on Reaction between Boehmite and Lithium Carbonate // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 1. P. 56–60. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010045>
9. Isupov V.P., Borodulina I.A., Khusnutdinov V.R., Gerasimov K.B. Mechanically Stimulated Thermal Synthesis of Highly Dispersed $\alpha\text{-LiAlO}_2$ from Gibbsite and Lithium Carbonate // *Chem. Sustainable Development*. 2019. V. 27. № 2. P. 147–153. <https://doi.org/10.15372/CSD2019122>
10. Троицкий И.А., Железнов В.А. *Металлургия алюминия*. М.: *Металлургия*, 1984.
11. Казанцева Е.Л., Толчев А.В., Ефанов П.В. О возможности применения технического гиббсита для получения корундовой керамики с низким содержанием примесей // *Перспективные материалы*. 2008. № 6. Ч. 2. С. 109–111.
12. Eremina N.V., Isupov V.P. Mechanochemical Synthesis of Lithium Pentaaluminum from Lithium Carbonate and Boehmite // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 5. P. 466–472. <https://doi.org/10.1134/S0020168520050027>

УДК 546.733/662.612.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ПРИ ДИСПЕРСНОМ И ДИСПЕРСИОННОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

© 2021 г. К. В. Захаров¹, Д. Е. Андреев¹, *, В. И. Юхвид¹, Н. Ю. Хоменко¹

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

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

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 18.03.2021 г.

Исследованы возможности дисперсного и дисперсионного модифицирования кобальтового сплава в режиме горения под действием центробежных сил. Шихта состояла из Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , Al с модифицирующими добавками карбида титана и механической смеси порошка титана и сажи. Установлено, что базовая смесь горит в широком диапазоне добавки карбида титана при нормальных условиях, наложение поля центробежных сил позволяет увеличить предел по фазоразделению с 17.5 до 20% содержания добавки. В случае дисперсионного модифицирования система имеет более высокий потенциал как по горению, так и по фазоразделению, а структурные составляющие сплава характеризуются малыми размерами, более тонкой структурой. Предложена цепочка химических реакций, протекающих при модифицировании по дисперсионному механизму, с ведущей ролью разложения Co_3O_4 с последующим выделением активного кислорода.

Ключевые слова: композиционный материал, жаропрочный сплав на основе Co, дисперсное и дисперсионное модифицирование

DOI: 10.31857/S0002337X21070162

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью структуры композиционных материалов (КМ) является наличие матрицы с равномерным распределением дисперсной фазы. К материалам с подобной структурой относятся твердые и жаропрочные сплавы, а также функционально-градиентные материалы (ФГМ). В свою очередь ФГМ, представляющие собой композиты, характеризуются плавным детерминированным изменением структуры и свойств по одному из измерений. При этом выбор методики легирования является одним из важнейших вопросов материаловедения. В качестве дисперсной (упрочняющей) фазы могут выступать как МАХ-фазы (тройные тугоплавкие соединения, сочетающие достоинства металла и керамики), так и фазы Лавеса (интерметаллиды, обладающие высокой прочностью и достаточной вязкостью) [1, 2]. Образование композиционных материалов, в том числе и в режиме горения, происходит посредством дисперсного или дисперсионного способов модифицирования.

При дисперсном модифицировании добавка вводится уже в готовом виде, позволяя увели-

чить эксплуатационную температуру материала до $0.85T_{\text{пл}}$ матрицы [3]. Преимущество состоит не только в получении высоких эксплуатационных характеристик, но и в малой энергозатратности процесса. Дисперсионное модифицирование принципиально отличается тем, что упрочняющая фаза появляется в момент синтеза композиционного материала (*in situ*) [4, 5]. Фаза для модифицирования выбирается из тугоплавких соединений, не растворяющихся в матричном металле вплоть до температуры плавления [6]. К такой группе относятся КМ на основе Co, Ni и Fe, легированные различными металлами и неметаллами [7–10]. Кобальтовые сплавы сохраняют прочность до температур, близких к точке плавления, ввиду того что кобальт со многими элементами образует широкие области твердых растворов. Сужение области твердых растворов при понижении температуры с образованием соединений при последующей термической обработке позволяет получать кобальтовые сплавы с желаемой структурой.

Целью настоящей работы является синтез КМ на основе кобальта в режиме горения, изучение

Таблица 1. Расчетный химический состав КМ

Компоненты смеси	Содержание, мас. %	Компоненты сплава	Содержание, мас. %
Co ₃ O ₄	43.8	Co	59.0
Cr ₂ O ₃	16.8	Cr	21.1
Nb ₂ O ₅	13.0	Nb	16.7
MoO ₃	1.7	Mo	2.1
Al	24.7	Al	1.1

роли дисперсного и дисперсионного модифицирования основы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана экзотермическая смесь на основе кобальтового сплава ХТН-61 с исключением из ее состава вольфрама для предотвращения формирования двойных карбидов системы W–Co–C (табл. 1). Модифицирование в режиме горения организо-

вывалось двумя подходами: готовым продуктом (карбидом титана) и образующейся карбидной фазой в процессе синтеза из смеси Ti (ПТМ) и сажи (Т-804). Экзотермическая смесь для получения целевого сплава состояла из следующих реагентов: Co₃O₄ (“ч. д. а.”), Cr₂O₃ (“х. ч.”), Nb₂O₅ (“т. с.”), MoO₃ (“ч. д. а.”), Al (АСД-1). Синтез проводили в кварцевых формах с $d = 25$ мм и $h = 70$ мм.

Эксперименты включали в себя три серии, смеси для которых содержали базовую и модифицирующую составляющие в соотношениях: 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 и 80/20%. Первая серия экспериментов проводилась при нормальных условиях ($p = 1$ атм, $a = 1g$) с введением в экзотермическую смесь готового карбида титана. Во второй серии также использовали готовый карбид титана, но сжигания проводили под действием перегрузки 50g на центробежной установке, величина которой задавалась по показаниям тахометра (рис. 1) исходя из следующего равенства: $a = \omega^2 R = 4\pi^2 N^2 R$, где a – центробежное ускорение, ω – угловая скорость, R – радиус вращения реакционной формы и N – частота вращения. В третьей серии легирующая составляющая карбида титана была заменена на механическую смесь порошка титана и сажи, сжигание проводили при перегрузке 50g. С помощью программы Thermo была оценена адиабатическая температура горения, среднее значение которой составило 2200°C [11]. Продуктами горения являлись как целевой кобальтовый сплав, так и оксидный материал на основе корунда с примесями невосстановленных исходных оксидов.

Характеристики процесса горения – скорость горения (u), разброс продуктов горения (η_1) и выход целевого продукта (η_2) – рассчитывали по формулам:

$$u = h/\tau_r,$$

$$\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%,$$

$$\eta_2 = (m/m_p) \times 100\%,$$

где h – высота слоя исходной смеси, τ_r – время горения слоя, m_1 и m_2 – массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p – экспериментальная

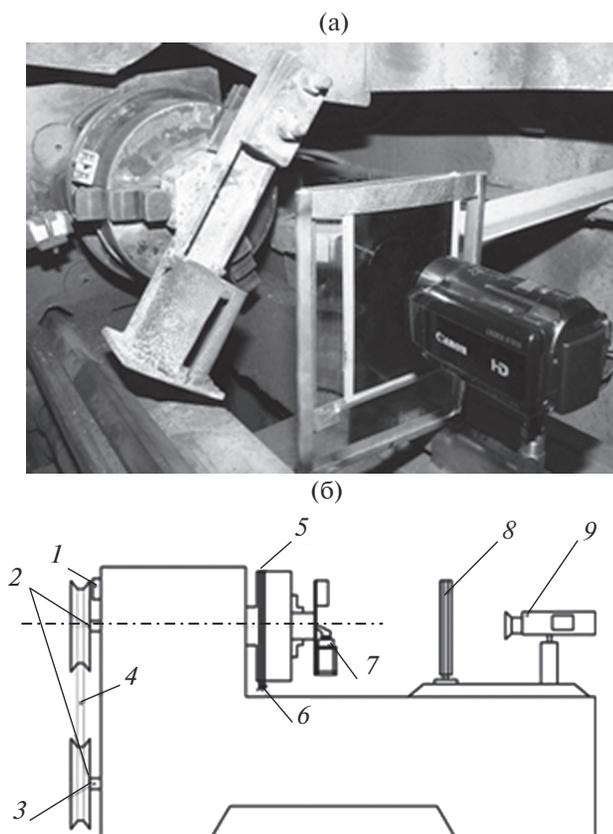


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема (б) центробежной установки с системой видеофиксации процесса: 1 – тахометр; 2, 3 и 4 – ременная передача; 5 – скользящие контакты; 6 – тоководы; 7 – реакционная форма со смесью; 8 – защитный экран с фотофильтром; 9 – видеокамера.

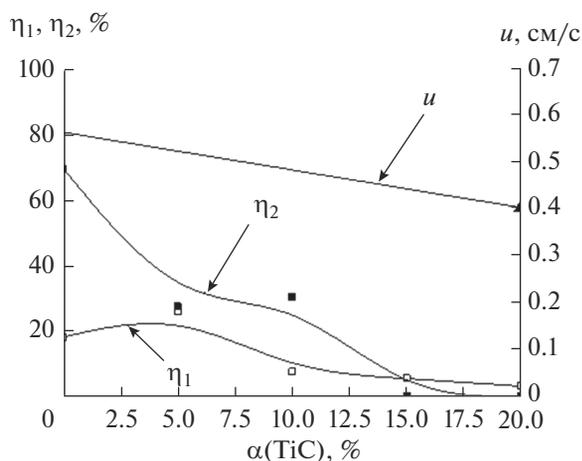


Рис. 2. Зависимости скорости горения (u), разброса (η_1) и выхода целевого продукта (η_2) от содержания TiC в экзотермической смеси: $p = 1$ атм, $a = 1$ г.

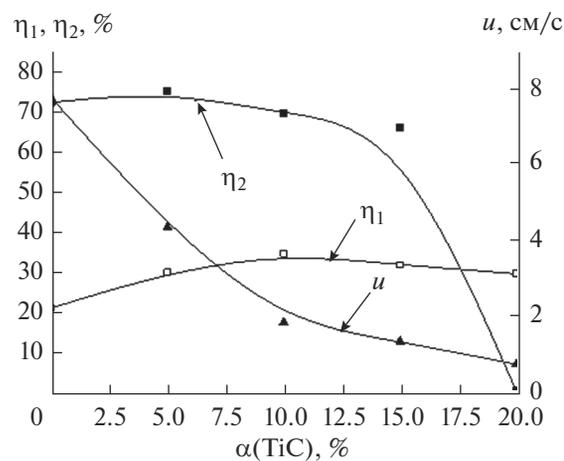


Рис. 3. Зависимости скорости горения (u), разброса (η_1) и выхода целевого продукта (η_2) от содержания TiC в экзотермической смеси: $a = 50$ г.

и расчетная массы слитка. Время горения определяли с помощью видеокамеры Canon Legria HF M36 (частота съемки 50 кадр/с с разрешением 1920×1080).

Для исследования химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением содержания карбида титана в экзотермической смеси процесс характеризовался снижением скорости горения с 0.55 до 0.4 см/с для нормальных условий и аналогичной тенденцией при перегрузке $a = 50$ г – с 7.8 до 0.7 см/с. При достижении содержания TiC 15% был достигнут предел по фазоразделению при $a = 1$ г; в случае наложения поля центробежных сил предел по фазоразделению был сдвинут в область больших концентраций TiC. В интервале содержания TiC от 5 до 10% процесс сопровождался увеличенным разбросом продуктов горения в обоих случаях (рис. 2 и 3).

На рис. 4 представлены результаты для третьей серии экспериментов, в рамках которой наблюдается провал по выходу целевого продукта (η_2), коррелирующий с увеличенным разбросом в окрестности $\alpha = 5\%$. Скорость горения с ростом α снижается, пределы горения и фазоразделения сдвигаются в область высоких концентраций α , система имеет

большой потенциал по введению модифицирующей составляющей – смеси Ti + C.

КМ при $\alpha = 0\%$ в случае как $a = 1$ г, так и $a = 50$ г представляет собой сплав на основе интерметаллического соединения Co_3Nb и твердого раствора CoCr (рис. 5). В зависимости от метода модифицирования и величины α меняется состав целевого продукта. В случае дисперсного модифицирования карбид титана идет на формирование титанниобиевого карбида, титан-хромового карбида, а также их сложного карбида. С ростом α в целевом продукте фиксируется повышенное содержание фазы Al_2O_3 , свидетельствующее о неполном фазоразделении металлоподобной и оксидной фаз. При дисперсионном модифицировании целевой продукт представляет собой КМ на основе хром-

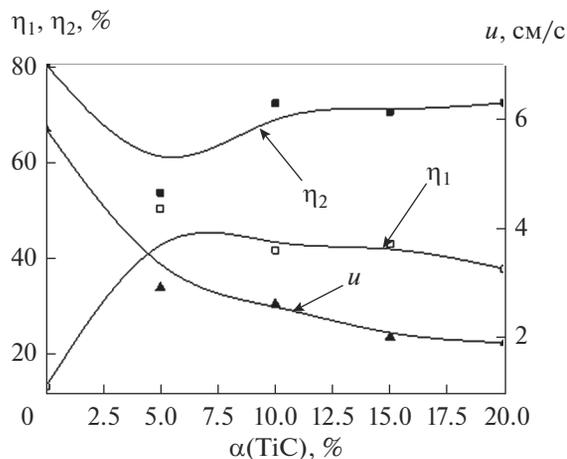


Рис. 4. Зависимости скорости горения (u), разброса (η_1) и выхода целевого продукта (η_2) от содержания Ti и сажи в экзотермической смеси: $a = 50$ г.

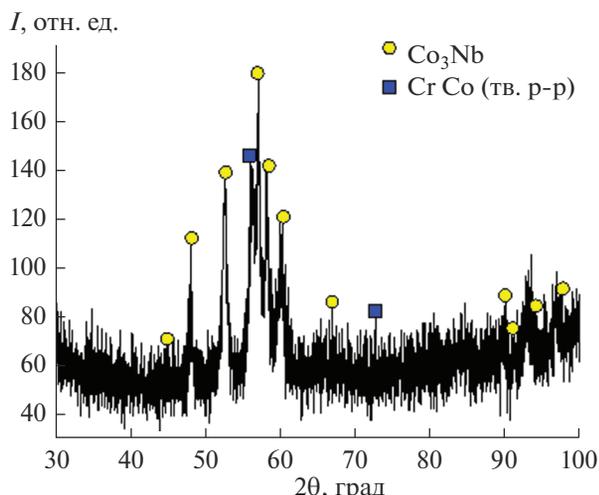
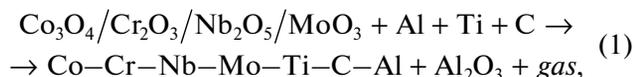


Рис. 5. Дифрактограмма целевого продукта: $\alpha = 0\%$ и $a = 50g$.

кобальтового алюминида, индивидуальных карбидов Cr и Co, а также титан-ниобиевого карбида. Фазы на основе молибдена при дисперсном и дисперсионном модифицировании не зафиксированы ввиду его малых концентраций (рис. 6).

На рис. 7 представлены характерные микроструктуры для образцов, полученных при дисперсном (рис. 7а, 7б) и дисперсионном модифицировании (рис. 7в) с $\alpha = 10\%$. В случае дисперсионного модифицирования образцы характеризуются более тонкой структурой эвтектики в пределах блоков зерен по сравнению с дисперсным, преимущественно состоящей из фаз на основе Co, Cr и титан-ниобиевого карбида. Наибольшая концентрация остаточного кислорода в образцах, по результатам энергодисперсионного анализа, была зафиксирована для целевого продукта при дисперсном модифицировании (табл. 2).

Анализируя экспериментальные результаты по горению экзотермических смесей при дисперсионном модифицировании с учетом термодинамического расчета и фазового состава продуктов горения, можно сформировать схему химического превращения в волне горения:



где *gas* – CO, Al₂O, CrO, Al_n и Co_n.

Определяющими кинетику процесса с учетом концентраций исходных веществ будут химические реакции алюмотермического восстановления оксидов Co, Nb и Cr. Конкуренцию алюминию в восстановительных процессах может составить титан, который будет расходоваться не только на формирование сложных карбидов. По-

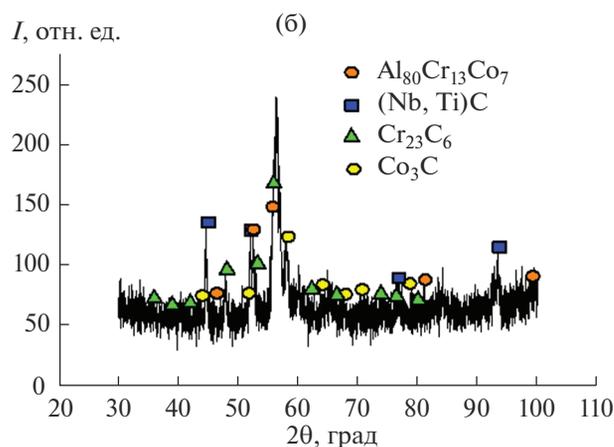
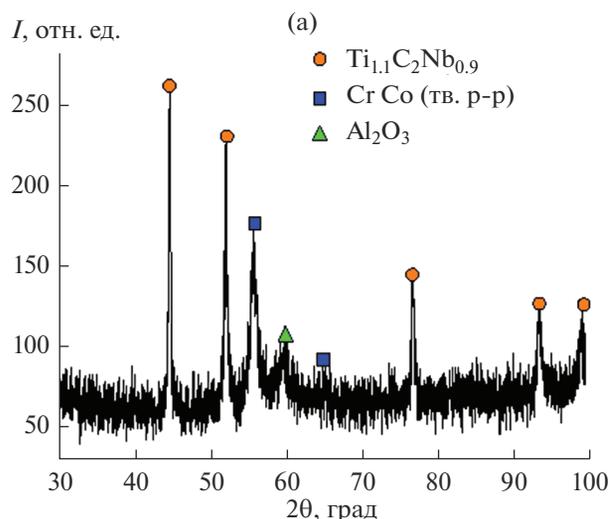
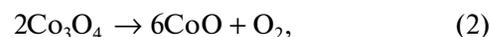


Рис. 6. Дифрактограммы целевого продукта: а – дисперсное, б – дисперсионное модифицирование: $\alpha = 10\%$, $a = 50g$.

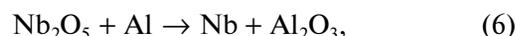
мимо экзотермических реакций, могут протекать и эндотермические с участием углерода. Ведущей реакцией будет разложение Co_3O_4 до CoO выше температуры плавления алюминия при $t = 900^\circ\text{C}$ с последующим взаимодействием с Al

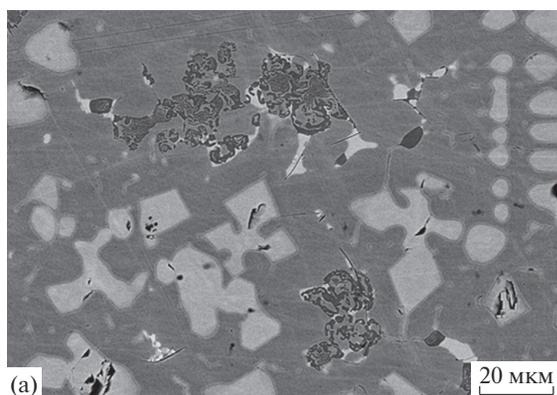


Выделившийся кислород при разложении Co_3O_4 также может вступить в реакцию с титаном, создавая конкуренцию алюминию

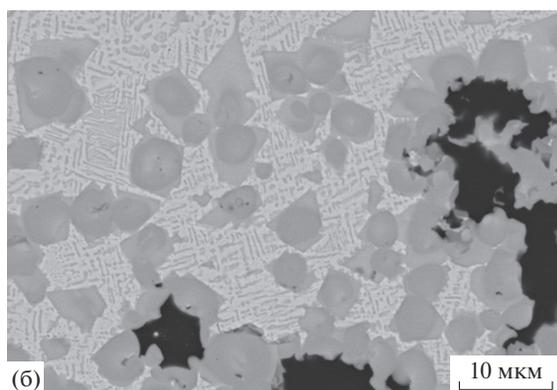


Далее протекает ряд параллельных и последовательных реакций

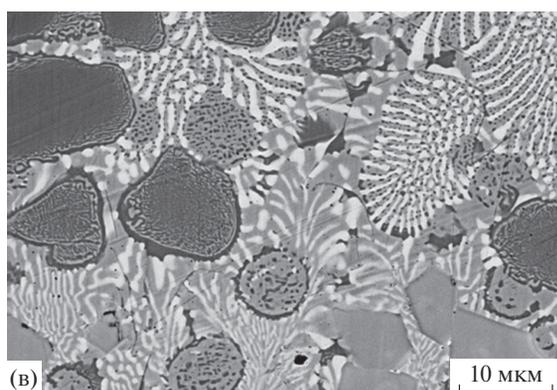




(a)



(б)

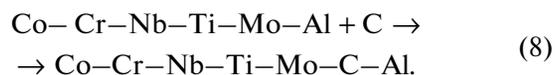


(в)

Рис. 7. Микроструктура целевого продукта при $\alpha = 10\%$: а, б – дисперсное модифицирование, $a = 1g$ (а), $50g$ (б); в – дисперсионное модифицирование, $a = 50g$.



Пренебрегая эндотермическими реакциями взаимодействия углерода с исходными оксидами и промежуточными соединениями ввиду его неучастия в восстановительных реакциях, мы полагаем, что углерод расходуется лишь на формирование карбидных соединений



Восстановленные металлы и Al_2O_3 в волне горения образуют двухфазный расплав, в металлической фазе которого происходит растворение остаточного Al, образовавшегося при недовосстановлении Cr_2O_3 ввиду невысокой температуры горения и низкой конверсионной способности перехода оксида хрома в хром. Образующиеся при горении газообразные продукты, CO, низшие (Al_2O , CrO) и пары металлов (Al и Co) образуют пузырьки и покидают расплав под действием Архимедовой силы, что приводит к разбросу продуктов горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При синтезе кобальтового сплава в режиме горения как при дисперсном модифицировании карбидом титана, так и при дисперсионном механической смесью на основе титана и сажи получен КМ с желаемым набором фаз и химическим составом. Использование центробежных сил позволяет расширить пределы горения и фазоразделения для целевого продукта. Разработана химическая схема синтеза кобальтового сплава при дисперсионном модифицировании с учетом термодинамики и анализа продуктов синтеза. Синтезированный сплав при данном подходе имеет перспективы для применения в установках, работающих при высоких температурах.

Таблица 2. Локальный химический состав целевого продукта

Элемент	C, мас. %		
	дисперсное модифицирование		дисперсионное модифицирование
	$a = 1g$	$a = 50g$	$a = 50g$
C	14.6	12.9	10.6
O	0.6	0.9	0.1
Al	3.9	2.5	2.4
Ti	7.3	22.8	8.4
Cr	14.7	16.1	14.8
Co	40.3	27.8	45.9
Nb	17.0	15.9	15.6
Mo	1.6	1.1	2.2

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00088).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rabadia C.D., Liu Y.J., Chen L.Y., Jawed S.F., Wang L.Q., Sun H., Zhang L.C.* Deformation and Strength Characteristics of Laves Phases Intitanium Alloys // *Mater. Des.* 2019. V. 179. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107891>
2. *Горшков В.А., Миросердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф.* Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr_2AlC // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 3. С. 260–266. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030045>
3. *Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф.* Критерии выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе металлов // *Наука и техника.* 2016. Т. 15. № 3. С. 173–182. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2016-15-3-173-182>
4. *Аникеев А.Н., Бигеев А.В., Гордеев Е.Н., Чуманов В.И., Чуманов И.В.* О возможности введения твердых тугоплавких частиц при получении трубной заготовки методом центробежного литья // *Вестн. ЮУрГУ. Сер.: металлургия.* 2009. № 39(169). С. 24–27.
5. *Портной К.И.* Дисперсноупрочненные материалы. М.: Металлургия, 1974. 368 с.
6. *Orowan E.* Condition for Dislocation Passage of Precipitation // *Proc. Symp. on Intern Stresses in Mettals.* 1948. P. 451–454.
7. *Reed R.C.* The Superalloys Fundamentals and Applications. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2008.
8. *Григорьев С.Н., Тарасова Т.В., Назаров А.П.* Влияние термообработки на структурно-фазовый состав и свойства жаропрочных кобальтовых сплавов, полученных методом селективного лазерного плавления // *Перспективные материалы.* 2014. № 7. С. 73–80.
9. *Давыдов Д.И., Казанцева Н.В., Ежов И.В., Попов Н.А.* Исследование структурно-фазовых превращений в кобальтовых жаропрочных сплавах // *Тезисы междунар. междисциплинарного симп. “Иерархические материалы: разработка приложения для новых технологий и надежных конструкций”.* 2020. С. 253–254.
10. *Sato J., Omori T., Oikawa K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.* Cobalt-Base High-Temperature Alloys // *Science.* 2006. V. 7. P. 90–91.
11. *Shiryayev A.A.* // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1995. V. 4. № 4. P. 351.

СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ DyGaTi₂O₇ И EuGaTi₂O₇

© 2021 г. Л. Т. Денисова¹, *, М. С. Молокеев^{1,2}, Ю. Ф. Каргин³, В. В. Рябов⁴,
Л. Г. Чумилина¹, Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук,
Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

⁴Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 10.01.2021 г.

После доработки 24.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Твердофазным синтезом из исходных оксидов Dy₂O₃ (Eu₂O₃), Ga₂O₃ и TiO₂ обжигом на воздухе при температурах 1273 и 1573 К получены титанаты DyGaTi₂O₇ и EuGaTi₂O₇. С использованием рентгеновской дифракции исследована их кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость (350–1000 К). На основании экспериментальных данных $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства.

Ключевые слова: твердофазный синтез, титанаты редкоземельных элементов, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X21070058

ВВЕДЕНИЕ

Титанаты редкоземельных элементов (РЗЭ) R₂Ti₂O₇ в течение длительного времени привлекают внимание исследователей и практиков [1–4]. Для изменения их физико-химических свойств и расширения тем самым областей практического применения проводят как изоморфное замещение (R'_xR''_{1-x})₂Ti₂O₇ [4, 5], так и замещение части РЗЭ другими металлами RMTi₂O₇ (M = Ga, Fe) [6]. Свойства таких замещенных титанатов исследованы только для RFeTi₂O₇. Имеются сведения о кристаллической структуре и результатах магнитных измерений: SmFeTi₂O₇ [7], GdFeTi₂O₇ [8], TbFeTi₂O₇ и LuFeTi₂O₇ [9], DyFeTi₂O₇ [10], HoFeTi₂O₇ [11], TmFeTi₂O₇ [12], YbFeTi₂O₇ [13]. В работе [6] сообщено о получении титанатов RGaTi₂O₇ (R = Sm–Lu, Y), но кристаллическая структура определена только для одного из них – GdGaTi₂O₇. Отмечено, что соединения RMTi₂O₇ не образуются с M = Al, Cr, а также при замене Ti на Sn или Zr. Для оптимизации условий синтеза и уточнения фазовых равновесий в системах R₂O₃–M₂O₃–TiO₂ методами термодинамического моделирования необходимы сведения о термодинамических свойствах оксид-

ных соединений, образующихся в таких системах. Такие данные для RMTi₂O₇ в литературе практически отсутствуют, за исключением LuGaTi₂O₇ [14].

Цель настоящей работы – исследование кристаллической структуры и теплофизических свойств замещенных титанатов DyGaTi₂O₇ и EuGaTi₂O₇.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанаты DyGaTi₂O₇ и EuGaTi₂O₇ получали твердофазным синтезом из исходных оксидов Dy₂O₃, Eu₂O₃ “х. ч.”, Ga₂O₃ и TiO₂ “ос. ч.” подобно [14]. Порошковые рентгенограммы титанатов снимали при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и CuK_α-излучения. Шаг сканирования составлял 0.016°, а время экспозиции на каждый шаг 2 с. Установлено, что после проведенного синтеза в образцах EuGaTi₂O₇ (суммарное время отжига 25 ч) содержались следы исходных компонентов. Поэтому для этого соединения время обжига при 1573 К было увеличено еще на 60 ч (с перетираньями через каждые 20 ч). Только после этого были получены однофазные образцы EuGaTi₂O₇.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек и плотность $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$

Соединение	$\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$	$\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$
Пр. гр.	<i>Pcnb</i>	<i>Pcnb</i>
$a, \text{Å}$	9.77917(14)	9.78426(12)
$b, \text{Å}$	13.5581(2)	13.62120(15)
$c, \text{Å}$	7.37579(11)	7.45394(9)
$V, \text{Å}^3$	977.94(3)	993.42(2)
$d, \text{г/см}^3$	5.98	5.74
$R_{wp}, \%$	2.21	2.61
$R_p, \%$	1.71	2.05
$R_B, \%$	0.52	0.51
χ^2	1.35	1.32

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

Теплоемкость синтезированных титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ измеряли на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов аналогична описанной в [15, 16]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгенограммах были проиндексированы в ромбической сингонии (пр. гр. *Pcnb*) с параметрами, аналогичными $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ [6]. Учитывая это, структуру данного титаната взяли в качестве исходной модели для уточнения методом

Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [17]. Результаты РФА приведены в табл. 1–3 и на рис. 1.

На рис. 2 показано влияние радиусов редкоземельных ионов на параметры элементарной ячейки и плотность титанатов RGaTi_2O_7 . Видно, что зависимости $b(c, d) = f(r^{3+})$ имеют линейный характер. Эти данные хорошо описываются уравнениями

$$b = (11.7128 \pm 0.0639) + (1.7953 \pm 0.0623)r^{3+}, \quad (1)$$

$$c = (5.5066 \pm 0.0515) + (1.8253 \pm 0.0502)r^{3+}, \quad (2)$$

$$d = (12.0257 \pm 0.1903) + (5.8881 \pm 0.1855)r^{3+}. \quad (3)$$

В то же время параметр a в зависимости от радиусов ионов РЗЭ меняется более сложным образом. Коэффициенты корреляции уравнений (1)–(3) равны соответственно 0.9982, 0.9989 и 0.9985. Значения параметров элементарных ячеек соединений RGaTi_2O_7 ($R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) получены в настоящей работе, а величины ионных радиусов РЗЭ заимствованы из [18].

Влияние температуры на теплоемкость титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ показано на рис. 3. С повышением температуры от 350 до 1000 К значения C_p закономерно увеличиваются. На зависимостях $C_p = f(T)$ нет каких-либо экстремумов, что может свидетельствовать об отсутствии у этих соединений в исследованном интервале температур полиморфных превращений. Экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением Майера–Келли [19]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (4)$$

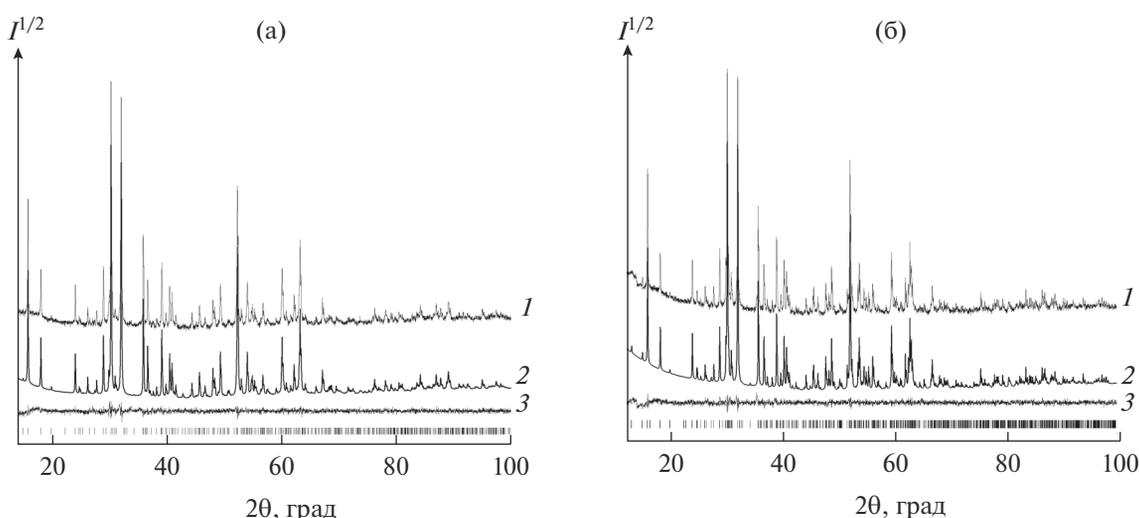


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ (б) при комнатной температуре, полученные после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положения рефлексов.

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры (Å)

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso}	<i>Occ</i>
DyGaTi ₂ O ₇					
Dy	0.2412(4)	0.13445(18)	0.0075(5)	0.39(18)	1
Ti1	0.2608(10)	0.3850(5)	0.4978(16)	1.0(2)	0.865(20)
Ga1	0.2608(10)	0.3850(5)	0.4978(16)	1.0(2)	0.135(20)
Ti2	0.5	0.25	0.252(2)	1.0(5)	0.592(71)
Ga2	0.5	0.25	0.252(2)	1.0(5)	0.408(71)
Ti3	0.0018(14)	0.4893(6)	0.2630(14)	1.0(4)	0.839(41)
Ga3	0.0018(14)	0.4893(60)	0.2630(14)	1.0(4)	0.161(41)
Ga	0	0.25	0.3461(14)	1.6(30)	0.78
Gai	0.090(5)	0.292(4)	0.315(7)	1.6(3)	0.11
O1	0.1625(14)	0.3977(14)	0.233(4)	0.3(2)	1
O2	0.406(2)	0.113(2)	0.257(4)	0.3(2)	1
O3	0.104(3)	0.1550(120)	0.231(4)	0.3(2)	1
O4	0.379(3)	0.287(2)	0.445(4)	0.3(2)	1
O5	0.368(3)	0.276(2)	0.052(4)	0.3(2)	1
O6	0.364(3)	0.488(2)	0.427(4)	0.3(2)	1
O7	0.381(4)	0.494(2)	0.058(4)	0.3(2)	1
EuGaTi ₂ O ₇					
Eu	0.2360(2)	0.13454(17)	0.0137(3)	0.45(19)	1
Ti1	0.2673(6)	0.3863(5)	0.4994(11)	1.4(2)	0.872(19)
Ga1	0.2673(6)	0.3863(5)	0.4994(11)	1.4(2)	0.128(19)
Ti2	0.5	0.25	0.2523(13)	1.2(4)	0.609(59)
Ga2	0.5	0.25	0.2523(13)	1.2(4)	0.391(59)
Ti3	0.0061(11)	0.4874(5)	0.2786(9)	1.1(3)	0.824(35)
Ga3	0.0061(11)	0.4874(5)	0.2786(9)	1.1(3)	0.176(35)
Ga	0	0.25	0.3543(12)	1.5(3)	0.78
Gai	0.078(5)	0.286(4)	0.372(7)	1.5(3)	0.11
O1	0.1655(13)	0.4002(12)	0.222(2)	0.4(2)	1
O2	0.4102(18)	0.1175(18)	0.267(3)	0.4(2)	1
O3	0.109(2)	0.1562(11)	0.259(3)	0.4(2)	1
O4	0.376(2)	0.2795(18)	0.430(3)	0.4(2)	1
O5	0.379(2)	0.2888(16)	0.053(3)	0.4(2)	1
O6	0.373(3)	0.4891(15)	0.409(3)	0.4(2)	1
O7	0.373(2)	0.4901(14)	0.037(3)	0.4(2)	1

Таблица 3. Основные длины связей (Å)

DyGaTi ₂ O ₇			
Dy–O ₂	2.46(3)	Ga–O ₃	1.84(2)
Dy–O ₂ ¹	2.36(3)	Ga–O ₅ ⁴	2.02(3)
Dy–O ₃	2.15(3)	Gai–O ₁	1.71(6)
Dy–O ₃ ¹	2.56(3)	Gai–O ₃	1.97(6)
Dy–O ₄ ¹	2.42(30)	Gai–O ₃ ⁶	2.12(6)
Dy–O ₅	2.31(3)	Gai–O ₅ ⁴	1.81(6)
Dy–O ₆ ²	2.28(3)	(Ti ₂ /Ga ₂)–O ₄	1.92(3)
Dy–O ₇ ³	2.39(3)	(Ti ₂ /Ga ₂)–O ₅	1.99(30)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₁	2.18(3)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₁	2.02(2)
(Ti ₁ /Ga ₁)–)1 ⁴	1.90(3)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₂ ⁵	1.91(3)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₄	1.81(3)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₃ ⁶	2.22(2)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₅ ⁴	1.98(3)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₆ ⁷	1.97(3)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₆	1.80(3)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₇ ⁴	2.46(3)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₇ ⁴	2.08(3)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₇ ⁷	1.79(3)
(Ti ₂ /Ga ₂)–O ₂	2.07(3)		
EuGaTi ₂ O ₇			
Eu–O ₂	2.553(19)	Ga–O ₃	1.811(19)
Eu–O ₂ ¹	2.343(19)	Ga–O ₅ ⁴	1.97(2)
Eu–O ₃	2.23(2)	Gai–O ₁	2.10(5)
Eu–O ₃ ¹	2.45(2)	Gai–O ₃	1.98(5)
Eu–O ₄ ¹	2.34(2)	Gai–O ₃ ⁶	2.17(6)
Eu–O ₅	2.54(2)	Gai–O ₅ ⁴	2.41(6)
Eu–O ₆ ²	2.32(2)	Gai–O ₅ ⁸	2.58(5)
Eu–O ₇ ³	2.41(2)	(Ti ₂ /Ga ₂)–O ₄	1.84(2)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₁	2.302(19)	(Ti ₂ /Ga ₂)–O ₅	1.97(2)
(Ti ₁ /Ga ₁)–)1 ⁴	1.795(19)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₁	2.005(17)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₄	1.87(3)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₂ ⁵	1.98(3)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₅ ⁴	1.99(2)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₃ ⁶	2.263(18)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₆	1.87(2)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₆ ⁷	1.94(3)
(Ti ₁ /Ga ₁)–O ₇ ⁴	1.99(2)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₇ ⁴	2.26(2)
(Ti ₂ /Ga ₂)–O ₂	2.01(2)	(Ti ₃ /Ga ₃)–O ₇ ⁷	1.92(2)

Примечание. Элементы симметрии: (1) $-x + 1/2, y, z - 1/2$; (2) $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$; (3) $x, y - 1/2, -z$; (4) $-x + 1/2, y, z + 1/2$; (5) $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (6) $-x, -y + 1/2, z$; (7) $x - 1/2, -y + 1, -z + 1/2$; (8) $x - 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$.

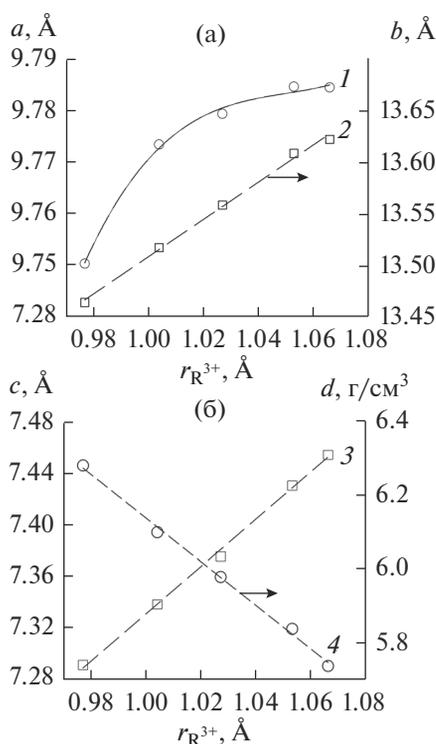


Рис. 2. Влияние значения радиуса редкоземельных ионов $r_{R^{3+}}$ на параметры элементарной ячейки a (1), b (2), c (3) и плотность d (4) титанатов $R\text{GaTi}_2\text{O}_7$.

имеющим для $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ соответственно следующий вид:

$$C_p = (255.30 \pm 0.56) + (30.3 \pm 0.6) \times 10^{-3} T - (33.93 \pm 0.55) \times 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$

$$C_p = (259.10 \pm 0.90) + (37.6 \pm 0.9) \times 10^{-3} T - (43.96 \pm 0.78) \times 10^5 T^{-2}. \quad (6)$$

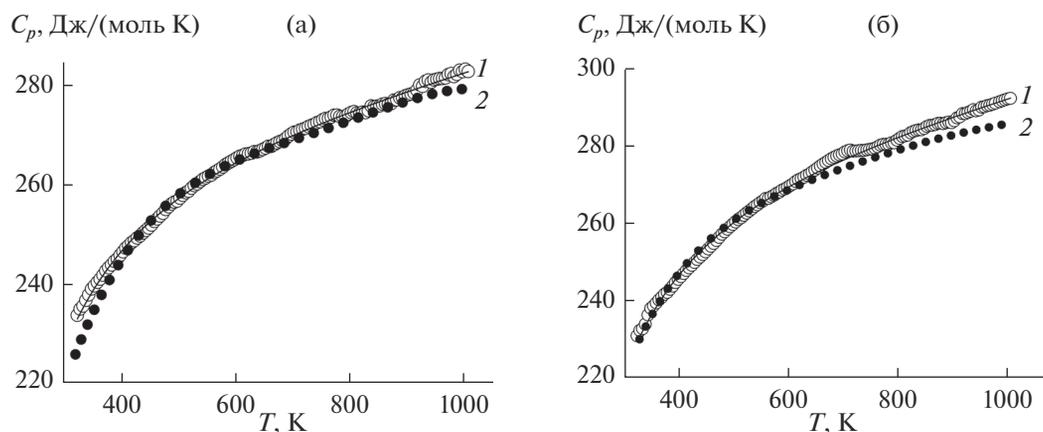


Рис. 3. Экспериментальные (1) и рассчитанные методом Неймана–Коппа (2) температурные зависимости молярной теплоемкости титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ (б).

Коэффициенты корреляции для уравнений (5) и (6) равны 0.9990 и 0.9988, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых – 0.58 и 0.83% соответственно.

Сравнить полученные значения молярной теплоемкости титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Сделать это можно, сопоставляя значения $C_{p, 298}$, рассчитанные по уравнениям (5) и (6) и в соответствии с модельными представлениями: аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [20, 21] и инкрементным методом Кумока (ИМК) [22]. Полученные результаты приведены в табл. 4. Видно, что в целом наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных значений теплоемкости с экспериментальными величинами. Необходимые для расчетов методом НК значения теплоемкостей бинарных оксидов Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Ga_2O_3 и TiO_2 взяты из работы [20].

На рис. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные методом НК температурные зависимости молярной теплоемкости титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$. Видно, что экспериментальные и рассчитанные зависимости $C_p = f(T)$ близки между собой. Необходимые для расчета значения $C_p = f(T)$ для Dy_2O_3 и Eu_2O_3 взяты из работы [23], Ga_2O_3 – из [24, 25], TiO_2 (рутил) – из [26].

С использованием уравнений (5) и (6) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны основные термодинамические функции $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$ (табл. 5). При $T > 800$ К значения C_p для этих титанатов превышают классический предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице оксидного соединения.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости $C_{p, 298}$ (Дж/(моль К)) с рассчитанными величинами для $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$

Соединение	C_p (эксп.)*	C_p (НК)	Δ , %	C_p (ИМК)	Δ , %
$\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$	226.2	215.3	-4.8	220.5	-2.5
$\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$	220.8	219.5	-0.6	222.8	+0.9

* Значения получены из уравнений (5) и (6) при $T = 298$ К.**Таблица 5.** Термодинамические свойства титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$-(\Delta G^\circ/T)$, * Дж/(моль К)
$\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$				
320	231.93	—	—	—
350	238.3	7.056	21.07	0.91
400	246.3	19.18	53.44	5.49
450	252.2	34.65	82.80	12.47
500	256.9	44.38	109.6	20.87
550	260.8	57.33	134.3	30.07
600	264.1	70.45	157.1	39.72
650	267.0	83.73	178.4	49.58
700	269.6	97.15	198.3	59.50
750	272.0	110.7	217.0	69.38
800	274.3	124.4	234.6	79.16
850	276.4	138.1	251.3	88.80
900	278.4	152.0	267.1	98.27
950	280.4	166.0	282.2	107.6
1000	282.3	180.0	269.7	116.6
$\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$				
320	228.2	—	—	—
350	236.3	6.97	20.82	0.90
400	246.6	19.06	53.09	5.44
450	254.3	31.59	82.60	12.40
500	260.3	44.46	109.7	20.79
550	265.2	57.60	134.6	30.03
600	269.4	70.97	158.0	39.73
650	273.1	84.54	179.7	49.68
700	276.4	98.27	200.1	59.70
750	279.4	112.1	219.2	69.71
800	282.3	126.2	237.4	79.62
850	284.9	140.4	254.6	89.42
900	287.5	154.7	270.9	99.05
950	289.9	169.1	286.5	108.5
1000	292.3	183.7	301.5	117.8

* $\Delta G^\circ/T = (H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К}))/T - (S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К}))$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом выполнен синтез титанатов $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$ и $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$. Определена их кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на их молярную теплоемкость. Установлено, что в области температур 350–1000 К зависимости $C_p = f(T)$ хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании экспериментальных данных рассчитаны их основные термодинамические функции.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (номер проекта FSRZ-2020-0013) на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
2. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты М.: Наука, 1984. 235 с.
3. *Farmer J.M., Voatner L.A., Chakoumakos B.C., Du M.-H., Lance M.J., Rawn C.J., Bruan J.C.* Structural and Crystal Chemical Properties of Rare-Earth Titanate Pyrochlores // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 605. P. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>
4. *Chen C., Gao Z., Yan H., Reece M.J.* Crystallographic Structure and Ferroelectricity of $(\text{A}_x\text{La}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = Sm and Eu) Solid Solutions with High T_c // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 2. P. 523–530. <https://doi.org/10.1111/jace.13970>
5. *Gao Z., Shi B., Ye H., Yan H., Reece M.* Ferroelectric and Dielectric Properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ Ceramics // *Adv. Appl. Ceram.* 2014. V. 144. № 4. P. 191–197. <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000221>
6. *Генкина Е.А., Адрианов И.И., Белоконева Е.А., Миль Б.В., Максимов Б.А., Тамазян Р.А.* Синтетический $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ – новая полиморфная модификация полимигнита // *Кристаллография.* 1991. Т. 36. № 9. С. 1408–1414.
7. *Петраковский Г.А., Дрокина Т.В., Шадрин А.Л., Великанов Д.А., Баюков О.А., Молокеев М.С., Карташев А.В., Степанов Г.Н.* Состояние спинового стекла в $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ // *ФТТ.* 2011. Т. 53. № 9. С. 1757–1760.
8. *Петраковский Г.А., Дрокина Т.В., Великанов Д.А., Баюков О.А., Молокеев М.С., Карташев А.В., Шадрин А.Л., Мацук М.С.* Магнитное состояние соединения $\text{GdFeTi}_2\text{O}_7$ // *ФТТ.* 2012. Т. 54. № 9. С. 1701–1704.
9. *Drokina T.V., Petravskii G.A., Molokeev M.S., Arauzo A., Bartolomé J.* Spin-Glass Magnetism in RFeTi_2O_7 (R = Lu and Tb) // *Phys. Procedia.* 2015. № 12. P. 580–588. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.12.074>
10. *Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Молокеев М.С., Великанов Д.А., Плетнев О.Н., Баюков О.А.* Особенности кристаллической структуры и магнитные свойства соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ // *ФТТ.* 2013. Т. 55. № 10. С. 1922–1927.
11. *Дрокина Т.В., Молокеев М.С., Великанов Д.А., Петраковский Г.А., Баюков О.А.* Соединение $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$: синтез, особенности кристаллической структуры и магнитные свойства // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 3. С. 413–420. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.03.49006.630>
12. *Drokina T.V., Petravskii G.A., Velikanov D.A., Molokeev M.S.* X-ray and Magnetic Measurements of $\text{TmFeTi}_2\text{O}_7$ // *Solid State Phenom.* 2014. V. 215. P. 470–473. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.215.470>
13. *Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Молокеев М.С., Великанов Д.А.* Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства соединения $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 3. С. 526–530. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45557.209>
14. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Чумилина Л.Г., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М., Рябов В.В.* Синтез кристаллическая структура и термодинамические свойства $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 12. С. 1311–1316. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20120052>
15. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С.* Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
16. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Денисов В.М.* Высокотемпературная теплоемкость $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
17. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User’s Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
18. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallog., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
19. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
20. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejc A., Abrman P.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
21. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann–Kopp Rule for the Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>

22. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Наука: Новосибирск, 1987. С. 108–123.
23. Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наук. думка, 1979. 376 с.
24. Zinkevich M., Aldinger F. Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 4. P. 683–691.
25. Guo Z., Verma A., Wu X., Sun F., Hickman A., Masui T., Kuramata A., Higashiwaki M., Jena D., Luo T. Anisotropic Thermal Conductivity in Single Crystal β -Gallium Oxide // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 111909-1–111909-1. <https://doi.org/10.1063/1.4916078>
26. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

УДК 546.185

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr)

© 2021 г. Е. Р. Перова¹*, П. А. Майоров¹, Е. А. Асабина¹, В. И. Петьков¹, А. М. Ковальский²¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия²Национальный исследовательский технологический университет
“Московский институт стали и сплавов”, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: perovakatharina@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 26.02.2021 г.

Фосфаты $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr) синтезированы осадительным методом. В изученных системах получены ограниченные твердые растворы структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) (при $0 \leq x \leq 0.6$ для M – Cd, $0 \leq x \leq 0.5$ для M – Sr). Уточнение структуры $SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ методом Ритвельда показало, что катионы Zr^{4+} и Mg^{2+} занимают позиции каркаса структуры, а ионы Sr^{2+} заселяют ее полости. Методом терморентгенографии исследовано тепловое расширение фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr) в области 173–473 К. Показано, что введение в полости NZP-структуры крупных катионов Sr^{2+} приводит к уменьшению абсолютных значений осевых ТКЛР. Спрогнозирован и изучен состав твердого раствора $Sr_{0.7}Mg_{0.2}Zr_{1.8}(PO_4)_3$ с близкой к нулю анизотропией ($0.55 \times 10^{-6} K^{-1}$) при сохранении малого среднего коэффициента расширения ($3.92 \times 10^{-6} K^{-1}$).

Ключевые слова: NZP/NASICON, рентгенография, кристаллическая структура, анизотропия теплового расширения

DOI: 10.31857/S0002337X21070149

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты – структурные аналоги $NaZr_2(PO_4)_3$ (семейство NZP/NASICON) – характеризуются каркасным строением и широкими возможностями изо- и гетеровалентного изоморфизма с образованием твердых растворов, обладающих высокой устойчивостью к действию температур, агрессивных сред и радиации [1–10]. Такие вещества могут применяться в качестве основы высокотехнологичных полифункциональных керамик с регулируемыми теплофизическими характеристиками, а также матричных форм для изоляции высокотоксичных отходов.

Широко изучаемым свойством каркасных фосфатов является тепловое расширение. NZP-фосфаты, имеющие ультрамалое тепловое расширение, могут быть разделены на 2 группы [7]. Первая включает соединения, характеризующиеся высокими значениями термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) и анизотропии расширения, но небольшим средним ТКЛР α_{av} ($NaT_2(PO_4)_3$ (T – Zr, Hf, Ti), $RbZr_2(PO_4)_3$, $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$). Такая картина обусловлена тем, что их ТКЛР вдоль различных кристаллографических на-

правлений имеют противоположные знаки. Вторая группа объединяет фосфаты с незначительной анизотропией и малым средним ТКЛР $\alpha_{av} \leq 2.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ ($Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Ca_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $Sr_{0.25}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsHf_2(PO_4)_3$, $Cs_{1.3}Ln_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ (Ln – Pr, Sm, Gd)). Для создания керамик, резистентных к тепловым шокам, предпочтительнее фосфаты второй группы. Получение керамик, удовлетворяющих указанным критериям, возможно за счет модифицирования составов твердых растворов на основе NZP-фосфатов.

Целью настоящей работы являются синтез и комплексная характеристика состава, строения, теплового расширения фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr), позволяющая выявить составы образцов с малыми значениями среднего ТКЛР и его анизотропии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr) использовали осадительный метод. Исходными реагентами служили реактивы (“х. ч.”): $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, MgO (предварительно

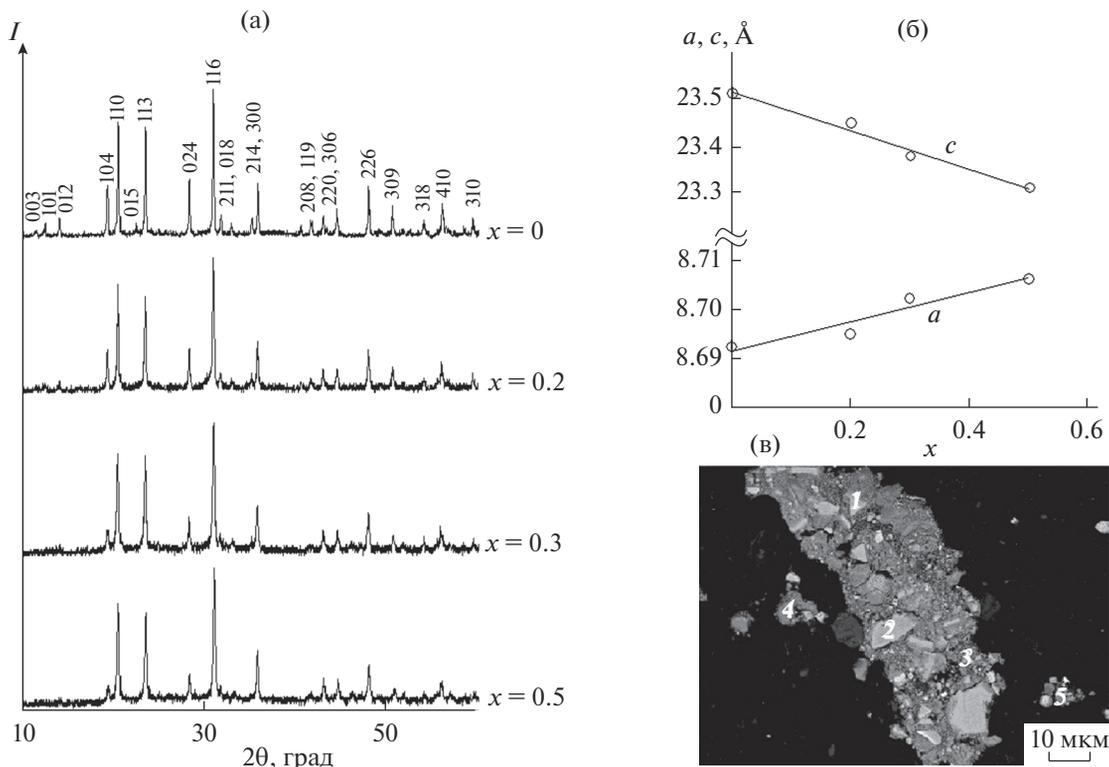


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и параметры ячеек (б) фосфатов $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; микроструктура образца $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (в).

растворяли в HCl), ZrOCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. При синтезе водные растворы солей металлов сливали при перемешивании, затем добавляли раствор гидрофосфата аммония. Образцы высушивали при 363 К и подвергали ступенчатому обжигу до завершения синтеза при 873–1123 К.

Рентгенограммы полученных фосфатов изучали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованном излучении ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом сканирования 0.02° . Съемки для расчета параметров элементарных ячеек проводили со скоростью 0.5 град/мин. Корректировку нуля гониометра осуществляли по внешнему стандарту – образцу кристаллического Si. Кристаллографические параметры рассчитывали в программе UnitCell.

Рентгенограммы для исследования теплового расширения записывали при тех же условиях в интервале температур 173–473 К с помощью температурной приставки Anton Paar ТТК 450. В качестве внутреннего стандарта при съемке использовали кристаллический Si. Образец охлаждали контролируемым потоком жидкого азота. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD.

Рентгенограмму $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ для структурных исследований снимали в интервале углов 2θ 10° – 110° с шагом сканирования 0.02° и экспозицией 12 с в точке. Уточнение структуры прово-

дили методом Ритвельда [11] в программе Rietan-97 [12]. В качестве исходной модели использовали структурные данные для $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP, пр. гр. $R\bar{3}$) [13].

Химический состав и однородность образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Образцы для исследований были запрессованы в шашки из полимерного материала с последующей полировкой поверхности. Для расчета составов использовали алгоритм PAP-коррекции. Точность определения элементного состава составляла 0.5–2.5 мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фосфаты $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}$) синтезированы осадительным методом. В обеих изученных системах получены ограниченные твердые растворы NZP-структуры ($\text{M} = \text{Cd}$: $0 \leq x \leq 0.6$; $\text{M} = \text{Sr}$: $0 \leq x \leq 0.5$). Температура синтеза кадмийсодержащих фосфатов – 1123 К, стронцийсодержащих – 1073 К.

Результаты исследования фазообразования в кадмийсодержащем ряду были аналогичны полученным в [14], результаты для стронцийсодержащего ряда приведены на рис. 1. Рентгенограм-

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа фосфата $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ в расчете на 12 атомов кислорода

Номер точки на рис. 1в	$n(\text{Sr})$	$n(\text{Mg})$	$n(\text{Zr})$	$n(\text{P})$
1	0.99	0.49	1.45	3.05
2	1.04	0.52	1.49	2.98
3	0.97	0.47	1.48	3.04
4	1.03	0.5	1.47	3.01
5	1.02	0.49	1.46	3.03
Среднее значение	1.01	0.49	1.47	3.02

мы полученных однофазных образцов (рис. 1а) были подобны по положению и интенсивности рефлексов. При заселении полостей структуры крупными ионами Sr^{2+} наблюдалось увеличение параметра ячейки a , из-за соответствующих структурных деформаций параметр c при этом уменьшался (рис. 1б).

Результаты определения химического состава синтезированных фосфатов показали однородность образцов и соответствие их составов теоретическим (рис. 1в, табл. 1).

Для подтверждения изоморфной смесимости ионов Mg^{2+} и Zr^{4+} в позициях каркаса NZP-структуры изученных твердых растворов проведено структурное исследование $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Кристаллическая структура фосфата уточнена методом Ритвелда по данным порошковой рентгенографии в рамках NZP-типа с пр. гр. $R\bar{3}$. Условия съемки, параметры кристаллической решетки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 2.

В каркасе NZP-структуры с пр. гр. $R\bar{3}$ имеются два типа ($2 \times 6c$) октаэдрически координированных катионных позиций и два типа позиций октаэдрически координированных полостей ($3a$ и $3b$), окруженных гранями различных каркасообразующих октаэдров. При уточнении предполагали, что эти позиции могут быть заняты одинаковыми или разноразновыми катионами (Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zr^{4+}). Атомы фосфора, как правило, занимают тетраэдрически координированные позиции NZP-каркаса ($18e$), являющиеся центрами группировок PO_4^{3-} . Для атомов кислорода в структуре имеются 4 типа позиций ($4 \times 18f$). При уточнении изотропные тепловые параметры атомов кислорода в структуре принимались равными.

Согласно полученным результатам (табл. 3), каркасообразующие катионные позиции структуры $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ заняты катионами Zr^{4+} и

статистически распределяющимися ионами Zr^{4+} и Mg^{2+} , близкими по размерам ($r_{\text{Zr}}^{4+} = r_{\text{Mg}}^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$).

Крупные ионы Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}}^{2+} = 1.18 \text{ \AA}$) располагаются в полостях структуры. Точность результатов подтверждается значениями факторов достоверности (табл. 2) и совпадением экспериментальной и вычисленной рентгенограмм (рис. 2).

В каркасе структуры $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 3) можно выделить топологические единицы из двух разных типов октаэдров (ZrO_6 и $(\text{Zr}/\text{Mg})\text{O}_6$) и трех фосфатных тетраэдров, формирующие колонки вдоль кристаллографической оси c ; ионы Sr^{2+} размещены в полостях, находящихся внутри колонок каркасообразующих полиэдров NZP-структуры. Значения межатомных расстояний (табл. 4) в

Таблица 2. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Пр. гр.	$R\bar{3}$
Z	6
2θ , град	10–110
Параметры ячейки:	
a , Å	8.7053(4)
c , Å	23.3048(7)
V , Å^3	1529.5(10)
Число отражений	437
Число уточняемых параметров:	
структурные	28
другие*	19
Факторы достоверности:	
R_{wp}^{**} , R_p^{***} , %	7.65; 5.59

* Фоновые, профильные параметры, сдвиг нуля, шкальный фактор.

** $R_{wp} = \{(\sum w_i [y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}}]^2) / (\sum w_i [y_i^{\text{эксп}}]^2)\}^{1/2}$.

*** $R_p = (\sum |y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}}|) / (\sum y_i^{\text{эксп}})$.

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{\AA}^2$
Sr(1)	3a	0	0	0	2.21(4)
Sr(2)	3b	0	0	0.5	2.24(4)
Mg/Zr	6c	0	0	0.1488(4)	1.12(6)
Zr	6c	0	0	0.6497(3)	1.12(6)
P	18f	0.2846(4)	-0.0021(4)	0.2492(5)	3.19(5)
O(1)	18f	0.1739(5)	-0.0162(3)	0.1982(4)	0.25(6)
O(2)	18f	0.0568(5)	-0.1879(5)	0.6930(3)	0.25(6)
O(3)	18f	0.1900(4)	0.1601(5)	0.0806(4)	0.25(6)
O(4)	18f	-0.1661(4)	-0.1989(5)	0.5850(4)	0.25(6)

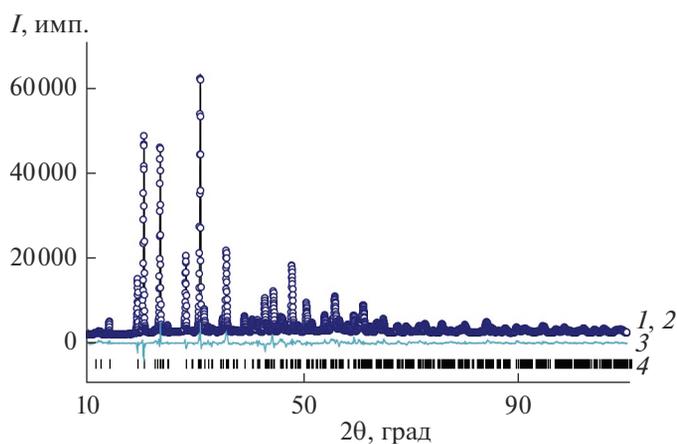
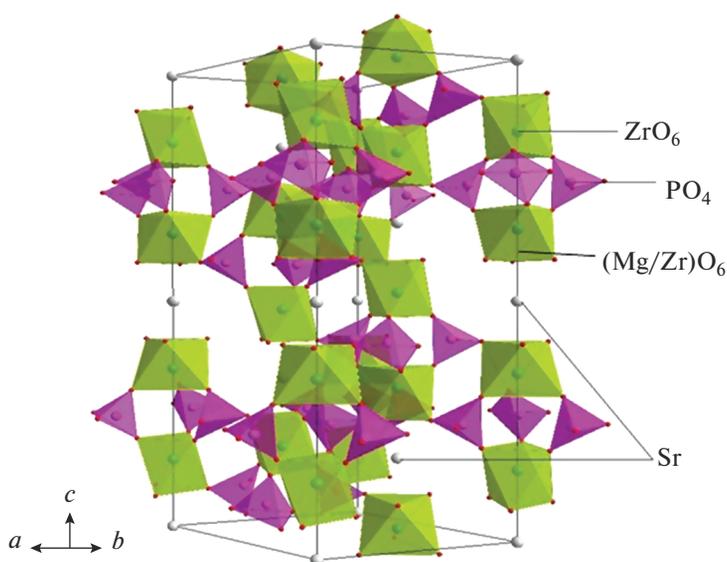
**Рис. 2.** Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих(4)-рентгенограммы фосфата $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.**Рис. 3.** Фрагмент кристаллической структуры фосфата $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 4. Основные межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Атомы	d , Å
Sr(1)–O(3) ($\times 6$)	2.429(8)
Sr(2)–O(4) ($\times 6$)	2.551(8)
Mg/Zr–O(1) ($\times 3$)	1.962(8)
Mg/Zr–O(3) ($\times 3$)	2.213(10)
Zr–O(2) ($\times 3$)	2.179(7)
Zr–O(4) ($\times 3$)	2.204(9)
P–O(1)	1.496(12)
P–O(4)	1.513(6)
P–O(2)	1.542(12)
P–O(3)	1.606(4)

координационных полиэдрах, формирующих кристаллическую структуру $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, согласуются с литературными данными для других NZP-фосфатов [13, 14].

Одним из важных для практического применения свойств NZP-материалов является их тепловое расширение.

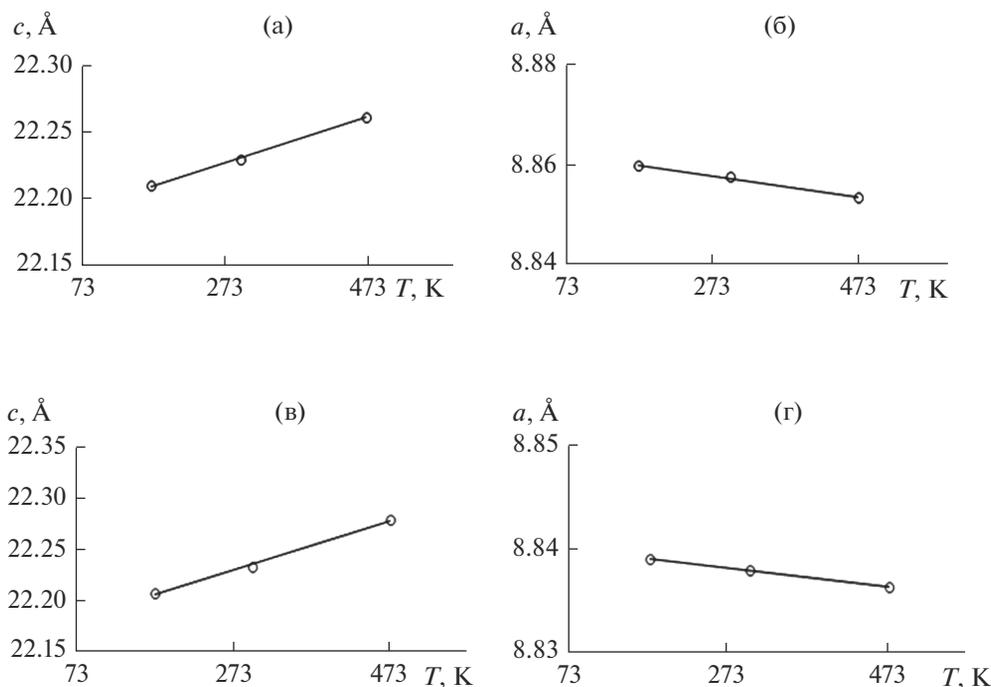
Фосфаты $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$) исследованы методом терморентгенографии в области 173–473 К. По полученным данным рассчитаны температурные зависимости параметров их гексагональных ячеек (рис. 4, 5).

Для фосфатов $\text{Cd}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 4) наблюдалось значительное расширение структуры вдоль оси c при нагревании, что характерно для NZP-фосфатов, содержащих небольшие по размеру катионы в полостях. За счет сопутствующих деформаций (скручиваний и разворотов) каркасообразующих полиэдров параметр a при этом уменьшался.

Для фосфатов ряда $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 5), включающих в полости структуры крупные ионы стронция, при нагревании увеличивались оба параметра ячейки.

О влиянии температуры на структуру судили по значениям ТКЛР: $\alpha_a = \Delta a / (a \Delta T)$, $\alpha_c = \Delta c / (c \Delta T)$, среднему коэффициенту $\alpha_{av} = (2\alpha_a + \alpha_c) / 3$, анизотропии теплового расширения $|\alpha_a - \alpha_c|$. В табл. 5 приведены ТКЛР крайних членов рядов изученных рядов. Фосфаты $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$) характеризуются небольшими значениями средних ТКЛР, позволяющими надеяться на успех в разработке на их основе керамик, устойчивых к тепловым ударам. Однако анизотропия расширения у крайних членов изученных твердых растворов достаточно велика. При сравнении термического поведения кадмиевого и стронциевого рядов очевидно, что более крупные катионы (Sr^{2+}) приводят к уменьшению абсолютных значений осевых ТКЛР.

Изменение значений α_a и α_c в ряду $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 6) позволяет спрогнозировать состав фосфата с близкой к нулю

**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров ячейки фосфатов $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а, б), $\text{Cd}_{1.1}\text{Mg}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (в, г).

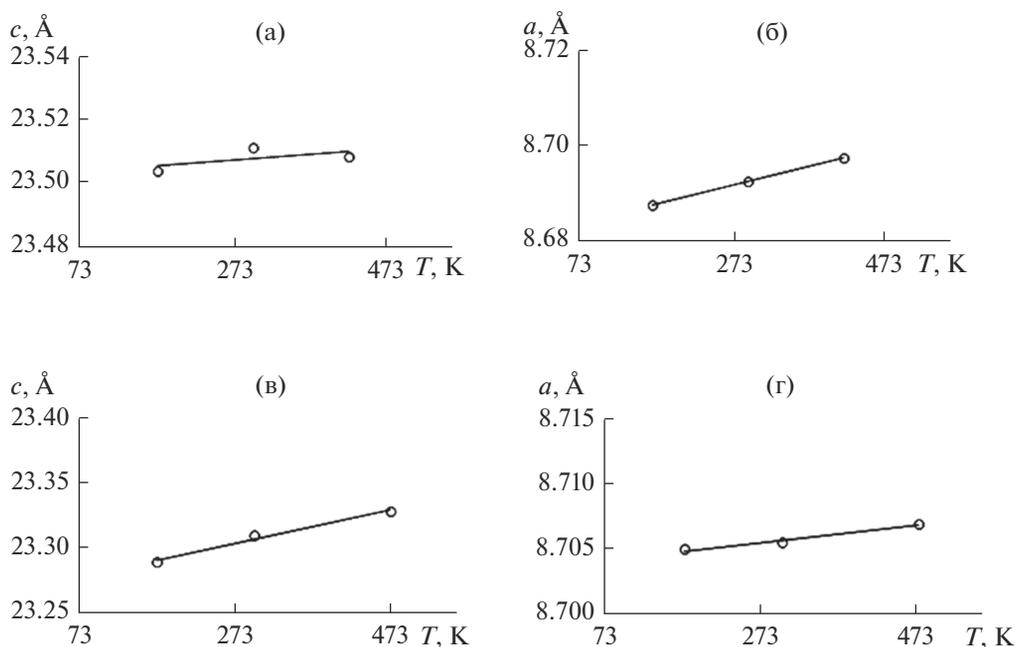


Рис. 5. Температурные зависимости параметров ячейки фосфатов $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а, б), $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (в, г).

анизотропией теплового расширения при сохранении малого среднего ТКЛР. При $x = 0.18$ в точке пересечения концентрационных зависимостей ТКЛР достигается нулевая анизотропия расширения. ТКЛР ближайшего к этой точке изученного фосфата ($x = 0.2$) составили: $\alpha_a = 3.73 \times 10^{-6}$, $\alpha_c = 4.28 \times 10^{-6}$, $\alpha_{av} = 3.92 \times 10^{-6}$, $|\alpha_a - \alpha_c| = 0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфаты $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$) синтезированы методом осаждения и охарактеризованы методами рентгенографии и рентгеноспектрального микроанализа. Полученные образцы

кристаллизовались в структурном типе NZP с пр. гр. $R\bar{3}$ ($\text{M} - \text{Cd}$: $0 \leq x \leq 0.6$; $\text{M} - \text{Sr}$: $0 \leq x \leq 0.5$).

В кристаллической структуре $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ цирконий- и цирконий/магнийсодержащие октаэдры совместно с фосфатными тетраэдрами формируют колонки вдоль оси ячейки c , а ионы Sr^{2+} размещаются в полостях структуры.

При изучении теплового расширения $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$) выявлено, что введение в полости NZP-структуры более крупных катионов (Sr^{2+}) приводит к уменьшению абсолютных значений осевых ТКЛР. На основании концентрационных зависимостей ТКЛР ряда $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ спрогнозирован и изучен

Таблица 5. Коэффициенты теплового расширения фосфатов $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$) в интервале температур 173–473 К

Состав	ТКЛР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$			
	α_a	α_c	α_{av}	$ \alpha_a - \alpha_c ^*$
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$)	-2.26	7.16	0.88	9.42
$\text{Cd}_{1.1}\text{Mg}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6$)	-1.02	10.80	2.92	11.82
$\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$)	4.60	0.85	3.35	3.75
$\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$)	0.80	5.57	2.39	4.77

* Анизотропия теплового расширения.

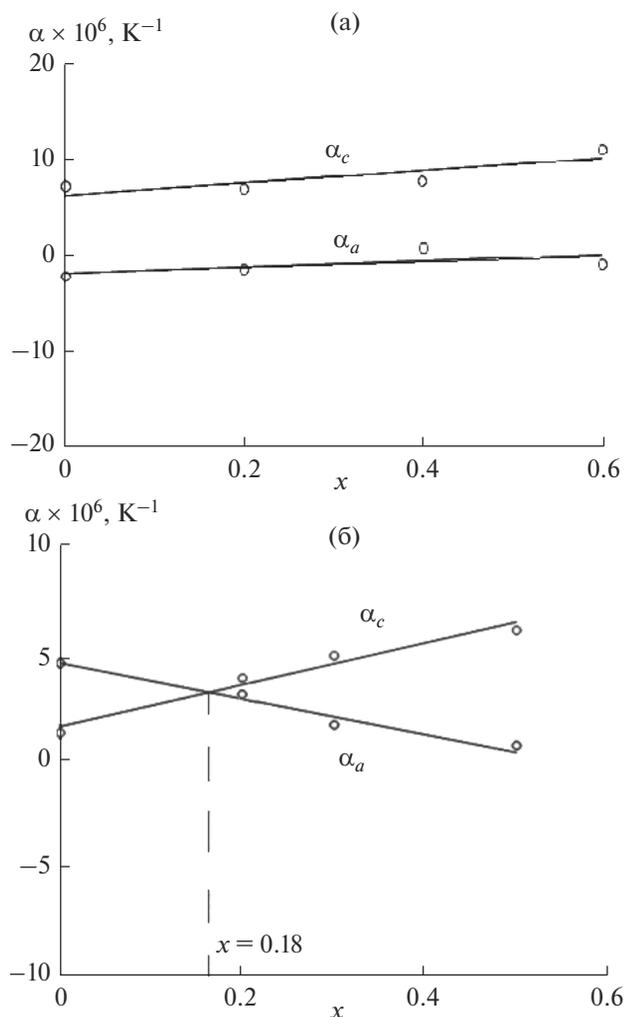


Рис. 6. Зависимости ТКЛР $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, где M – Cd (а), Sr (б), от химического состава фосфатов.

фосфат ($x = 0.2$) с близкой к нулю анизотропией расширения при малом среднем осевом ТКЛР.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90075, 18-29-12063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pilonen P.C., Friis H., Rowe R., Poirier G.* Crystal Structure Determination of Kosnarite, $KZr_2(PO_4)_3$, from the

Mario Pinto Mine, Jenipapo District, Itinga, Brazil // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 1–16. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000044>

2. *Петьков В.И.* Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления +1 и +4 // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. № 7. С. 606–637.

3. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Complex Phosphates with the NASICON Structure ($M_xA_2(PO_4)_3$) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. Suppl. P. 97–116. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130043>

4. *Chourasia R., Shrivastava O.P., Ambashta R.D., Wattal P.K.* Crystal Chemistry of Immobilization of Fast Breeder Reactor (FBR) Simulated Waste in Sodium Zirconium Phosphate (NZIP) Ceramic Matrix // *Ann. Nucl. Energy.* 2010. V. 37. № 2. P. 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2009.11.011>

5. *Wagh S.A.* Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Second Ed. N.Y.: Elsevier, 2016. 422 p.

6. *Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф.* Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 4. С. 622–626.

7. *Петьков В.И., Асабина Е.А.* Теплофизические свойства NZIP-керамики (обзор) // *Стекло и керамика.* 2004. Т. 61. № 7. С. 23–29.

8. *Komarneni S., Gould W.W.* High Stability Transition Metal NZIP Type Phosphates: Patent USA № 6387832B1. 2002.05.14.

9. *Brochu R., El-Yacoubi M., Louër M., Serghini A., Alami M., Louër D.* Crystal Chemistry and Thermal Expansion of $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ and $Cd_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ Ceramics // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32. № 1. P. 15–23.

10. *Zhan L., Wang J., Wang J., Zhang X., Wei Y., Yang Sh.* Phase Evolution and Microstructure of New $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ – $NdPO_4$ Composite Ceramics Prepared by One-Step Microwave Sintering // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 12. P. 19822–19826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.035>

11. *Rietveld H.M.* Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. P. 151–152.

12. *Kim Y.I., Izumi F.* Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. V. 102. P. 401–404.

13. *Villars P.* Pauling File // *Inorganic Solid Phases* (online database) Heidelberg: Springer. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1721285

14. *Асабина Е.А., Шатунов В.Е., Петьков В.И., Боровикова Е.Ю., Ковальский А.М.* Синтез и исследование фосфатов $Cd_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mg, Co, Mn) // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 7. С. 850–855. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16070023>

УДК 54.058

КРИТЕРИИ ПРИМЕНИМОСТИ МНОГОКРАТНОГО ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО ИЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ ВЗАМЕН ОДНОКРАТНОГО ПРИ ЗАДАННЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ И ВЫХОДЕ

© 2021 г. А. И. Кравченко*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” Национальной академии наук
Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина*

**e-mail: alex@krawa.net*

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Показано, что n -кратное рафинирование системы основа–примесь со скоростью V и коэффициентом разделения $K < 1$ при конечном выходе G в процессах простой дистилляции или нормальной направленной кристаллизации более эффективно по чистоте продукта и производительности, чем однократное со скоростью $v < V$ и коэффициентом разделения $k < K < 1$ при том же выходе G , если $\approx \ln k / \ln K < n < V/v$ (V и v – линейные скорости направленной кристаллизации или скорости испарения с единицы поверхности при дистилляции).

Ключевые слова: дистилляция, кристаллизация, многократное рафинирование

DOI: 10.31857/S0002337X21070095

ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция и кристаллизация – основные методы получения высокочистых веществ, в связи с чем поддерживается интерес к теории и практике этих процессов [1–6]. Простая дистилляция и нормальная направленная кристаллизация в процессе n -кратного рафинирования при коэффициенте разделения $K < 1$ описываются уравнением

$$\frac{C_n}{C_0} = \frac{[1 - (1 - G^{1/n})^K]^n}{G}, \quad (1)$$

где C_n – усредненное содержание примеси в кристалле (или в конденсате при дистилляции), C_0 – исходное содержание примеси, $G = g_n^n$ – конечный выход процесса (как отношение массы продукта к начальной массе вещества) при выходе g_n в каждом единичном процессе, K – коэффициент разделения при дистилляции (как отношение концентрации примеси в паре, покидающем поверхность испарения, к ее концентрации в жидкости, из которой образуется пар, вблизи поверхности испарения) или коэффициент распределения при кристаллизации [6]. При $n = 1$ уравнение (1) имеет вид:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1 - (1 - g_1)^K}{g_1}, \quad (2)$$

где g_1 – выход продукта в процессе однократного рафинирования.

При $K = 1$ разделение компонентов рафинируемого вещества отсутствует. С увеличением скорости процесса K приближается к единице, т.е. разделение ухудшается; лучший результат очистки достигается при меньшей скорости процесса. Для кристаллизации известна зависимость коэффициента распределения k от скорости кристаллизации v при заданном равновесном коэффициенте распределения k_0 – по уравнению Бартона–Прима–Слихтера с параметром $v\delta/D$, где δ – толщина диффузионного слоя, а D – коэффициент диффузии для примеси в жидкости [4, 7].

Отмечается, что в процессах рафинирования важными факторами, помимо чистоты продукта, являются выход продукта и производительность [6]. В технологических процессах эти параметры выбираются из соображений рентабельности процесса.

Многократное рафинирование позволяет повысить чистоту продукта. Если однократное рафинирование заменяется многократным при той же скорости (т.е. с тем же коэффициентом разде-

ления) и с тем же выходом g_1 в каждом единичном процессе, то конечный выход продукта n -кратного рафинирования $G = g_1^n$ меньше выхода g_1 , а производительность n -кратного рафинирования в n раз ниже производительности однократного. Замену однократного технологического процесса n -кратным можно считать целесообразной, когда n -кратное рафинирование обеспечивает не только более высокую чистоту продукта, но и больший выход при большей производительности. Большая производительность n -кратного процесса по сравнению с однократным может достигаться только при большей его скорости, хотя и при менее выгодном значении коэффициента разделения.

В связи с этим возникает задача разработки критериев целесообразности применения n -кратного рафинирования со скоростью V взамен однократного процесса со скоростью $v < V$ (v и V — линейные скорости направленной кристаллизации или скорости испарения с единицы поверхности при дистилляции) — т.е. задача разработки критериев, учитывающих все три параметра технологического процесса: его производительность, чистоту продукта, выход продукта.

Цель данной работы — разработать критерии целесообразности применения n -кратного рафинирования со скоростью V взамен однократного процесса со скоростью $v < V$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Могут быть сформулированы общие для дистилляции и для кристаллизации критерии целесообразности рассматриваемой замены.

Очевидно, первым условием является выполнение неравенства

$$n < V/v. \quad (3)$$

Другим условием целесообразности рассматриваемой замены является выполнение неравенства

C_n/C_0 с коэффициентом $K < C_1/C_0$ с коэффициентом k ,

или, с учетом уравнений (1) и (2), трансцендентного неравенства

$$[1 - (1 - G^{1/n})^K]^n < 1 - (1 - G)^k. \quad (4)$$

Используя разложение функции $(1 - G)^k$ в ряд Тейлора [8] и ограничиваясь при $G < 1$ первыми двумя слагаемыми, получили $(1 - G)^k \approx 1 - kG$ и $(1 - G^{1/n})^K \approx 1 - KG^{1/n}$. Тогда неравенство (4) упрощается к виду

$$\approx K^n/k < 1, \quad (5)$$

или, после логарифмирования при $k < K < 1$, к виду

$$\approx \ln k / \ln K < n. \quad (6)$$

Полученные неравенства являются искомыми критериями производительности (неравенство (3)) и чистоты продукта (неравенства (5) и (6)). Неравенства (3) и (6) могут быть объединены в двойное неравенство

$$\approx \frac{\ln k}{\ln K} < n < \frac{V}{v}. \quad (7)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным результатом сравнения многократного и однократного рафинирования является неравенство (7). Его выполнение обеспечивает более высокую чистоту продукта при большей производительности и большем выходе. Справедливость этого неравенства может быть проверена в расчетах процессов дистилляции и кристаллизации.

Сравнение однократной и многократной дистилляции при одном и том же конечном выходе и неравных температурах процессов (на примерах некоторых систем основа—примесь). Выполняли сравнение однократной дистилляции вещества при температуре T_1 с коэффициентом разделения $\beta_1 < 1$ и n -кратной дистилляции при температуре $T_2 > T_1$ с коэффициентом разделения $\beta_2 < 1$ ($\beta_1 < \beta_2 < 1$).

Зависимость скорости испарения w в вакууме от температуры T определяется уравнением Ленгмюра [9]

$$w = Ap \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где p — давление пара при температуре T , M — молекулярная масса вещества, A — константа.

Согласно уравнению (8), отношение скоростей испарения w_2 и w_1 при температурах T_2 и T_1 соответственно равно

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2},$$

где p_1 и p_2 — давление пара вещества при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Рассматривали дистилляцию систем основа—примесь: Cd—Zn, Be—Fe, Be—Cu, Ga—Al и Ga—Cu с практически важным значением конечного выхода 80%. (Были выбраны системы с трудноудаляемыми примесями, давление пара которых близко к давлению пара основы.)

Вычисленные значения w_2/w_1 для основных компонентов рассматриваемых систем приведены в табл. 1. Величины давления пара чистых веществ взяты из монографии [10]. Значения T_1 были взяты из работ [5, 11]. При указанных T_1 и $T_2 = T_1 + 100$ К за время полного испарения некоторой массы кадмия, бериллия или галлия при температуре T_1 (и заданной поверхности испарения) мо-

жет быть осуществлено 9 процессов полного испарения той же массы кадмия при большей температуре T_2 или 4 процесса полного испарения той же массы бериллия или галлия (при той же поверхности испарения).

В расчетах использовался идеальный коэффициент разделения $\beta_i = p_i/p$, где p и p_i – давление пара чистых компонентов: основы и примеси соответственно [10]. Расчетные значения идеальных коэффициентов разделения β_1 и β_2 для рассматриваемых систем при разных значениях T_1 и T_2 даны в табл. 2. Вычисленные значения β_1 и β_2 использовались для нахождения эффективности очистки сравниваемых процессов дистилляции. Величина C_n/C_0 вычислялась с помощью уравнения (1) при $G = 0.8$ и n из интервала $1 < n < w_2/w_1$, а величина C_1/C_0 – с помощью уравнению (2) при том же значении $g_1 = 0.8$ (т.е. сравнение n -кратного и однократного процессов делалось при одном и том же значении конечного выхода и неравных скоростях сравниваемых процессов). Так как $G = g_n^n$, где g_n – выход единичного процесса при его n -кратном повторении, то при $G = 0.8$ и $n = 2$ и 4 выход $g_n = 0.89$ и 0.95 соответственно.

Результаты вычислений C_1/C_0 (при T_1) и C_n/C_0 (при T_2) представлены в табл. 2. Видно, что для рассматриваемых систем существуют температуры T_1 и T_2 , при которых выполняются неравенства (4), (5) и (7), т.е. при которых n -кратная дистилляция обеспечивает лучшую очистку, чем однократная, – при одном и том же выходе и с большей производительностью. Выделены значения $C_n/C_0 \geq C_1/C_0$, при которых n -кратная дистилляция не обеспечивает лучшей очистки. В системе Ве–Си при $T_1 = 1500$ К и $T_2 = 1600$ К даже 4-кратное повторение процесса при $T_2 > T_1$ оказывается недостаточным для получения лучшего результата очистки по сравнению с менее производительной однократной дистилляцией при T_1 , причем T_2 отличается от T_1 всего лишь на 100 К. Напротив, 2-кратная дистилляция системы Ga–Al при $T_2 = T_1 + 300$ К обеспечивает бóльшую чистоту продукта с большей производительностью, чем однократная дистилляция с меньшей производительностью при T_1 .

Как видно из данных табл. 2, повышение температуры T_2 при фиксированной температуре T_1 увеличивает производительность, но снижает эффект очистки – в связи с приближением β_2 к единице. При этом эффект повышения температуры T_2 зависит от значения коэффициента разделения: при малых значениях коэффициента разделения в системах Ве–Fe и Ga–Cu повышение T_2 не приводит к заметному изменению эффективности C_n/C_0 .

Таблица 1. Отношение скоростей испарения w_2/w_1 для кадмия, бериллия и галлия

Материал	T_1 , К	T_2 , К	w_2/w_1
Cd	600	800	153
		900	797
	700	800	9
		900	44
Be	1500	1600	5
		1700	17
	1600	1700	4
		1800	13
Ga	1400	1500	4
	1500	1600	4
		1700	11

Несмотря на то что расчеты C_1/C_0 и C_n/C_0 выполнены при большом $G = 0.8$, в большинстве случаев значения β_2^2/β_1 и β_2^4/β_1 соответствуют неравенству (7) как критерию полезности n -кратной дистилляции.

Сравнение однократного и многократного кристаллизационного рафинирования при одном и том же конечном выходе и неравных скоростях процессов (на примерах модельных систем основа–примесь). Выполняли сравнение эффективности C_n/C_0 n -кратного кристаллизационного рафинирования при скоростях кристаллизации $v = 10$ и 100 см/ч с эффективностью C_1/C_0 однократного рафинирования при меньшей скорости $v = 1$ см/ч. Для нахождения значений k при выбранных значениях $v = 1, 10$ и 100 см/ч (обозначенных как k_1, k_{10} и k_{100} соответственно) использовались результаты расчетов зависимости $k(v)$ по уравнению Бартона–Прима–Слихтера при различных значениях толщины диффузионного слоя δ , коэффициента диффузии D и равновесного коэффициента k_0 [7]:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-v \frac{\delta}{D}\right)}$$

Как и в [7], рассматривали модельное вещество основа–примесь с практически значимыми значениями величин k_0, D и δ .

Величина C_n/C_0 вычислялась при практически значимом значении $G = 80\%$ с помощью уравнения (1) для $k = k_{10}$ и $k = k_{100}$, а величина C_1/C_0 – с помощью уравнению (2) для $k = k_1$ при том же значении $g_1 = G = 0.8$ (т.е. выполнялось сравнение n -кратного и однократного процессов при одном и том же конечном выходе и неравных скоростях

Таблица 2. Эффективности C_1/C_0 (при T_1) и C_n/C_0 (при T_2) дистилляционного рафинирования систем Cd–Zn, Be–Fe, Be–Cu, Ga–Al и Ga–Cu с выходом $G = 80\%$ (β_1 и β_2 – идеальные коэффициенты разделения при T_1 и T_2 соответственно)

Система	T_1 , К	β_1	C_1/C_0	T_2 , К	β_2	C_2/C_0	C_4/C_0
Cd–Zn	600	0.04	0.08	800	0.11	0.06	0.007
				900	0.15	0.10	0.02
	700	0.08	0.15	800	0.11	0.06	0.007
				900	0.15	0.10	0.02
				1000	0.18	0.15	0.03
Be–Cu	1500	0.17	0.30	1600	0.44	0.39	0.34
	1600	0.44	0.63	1700	0.45	0.51	0.36
				1800	0.48	0.54	0.40
				1900	0.50	0.57	–
				2000	0.52	0.59	–
	Be–Fe	1600	0.03	0.06	1700	0.04	0.01
1800					0.06	0.02	$\sim 10^{-4}$
Ga–Al	1400	0.16	0.28	1500	0.19	0.15	0.04
				1700	0.26	0.24	0.10
				1800	0.30	0.30	0.14
	1500	0.19	0.33	1600	0.23	0.20	0.07
				1800	0.30	0.30	0.14
				1900	0.33	0.34	0.18
Ga–Cu	1500	0.03	0.06	1600	0.04	0.01	$\sim 10^{-4}$
				1700	0.05	0.01	$\sim 10^{-4}$

сравниваемых процессов). Так как $G = g_n^n$ (где g_n – выход единичного процесса при его n -кратном повторении), то при $G = 0.8$ и $n = 2, 3$ и 4 выход $g_n = 0.89, 0.93$ и 0.95 соответственно.

Результаты расчетов C_1/C_0 при скорости $v = 1$ см/ч и C_n/C_0 при $v = 10$ или 100 см/ч и используемые в расчетах значения коэффициентов разделения при $\delta \sim 0.01$ см представлены в табл. 3. Выделены значения $C_n/C_0 > C_1/C_0$ (при одном и том же значении k_0). Видно, что существуют режимы n -кратного рафинирования, которые обеспечивают лучший результат очистки при большей скорости процесса по сравнению с однократным процессом при меньшей скорости процесса – при одинаковом конечном выходе, но при большей производительности. Так, при $k_0 = 0.1$ $C_3/C_0 < C_1/C_0$; при $k_0 = 0.01$ (и при $k_0 = 0.001$) $C_2/C_0 < C_1/C_0$. Напротив, при $k_0 = 0.1$ $C_2/C_0 > C_1/C_0$. При этом в рассмотренных примерах $n < V/v$, где V и v – скорости процессов ($V > v$).

При $k_0 = 0.1$ положительный эффект n -кратного рафинирования системы основа–примесь со скоростью $v = 10$ см/ч (которая в 10 раз больше, чем скорость в однократном процессе, с которым делается сравнение) достигается при $n = 3$ (т.е. за время, которое примерно в 3 раза меньше времени однократного процесса) – при одном и том же выходе. Однако при очень большой скорости $v = 100$ см/ч соотношение $C_n/C_0 > C_1/C_0$ сохраняется даже при $n = 100$: $C_{100}/C_0 = 0.31 > 0.19$ (при $g_{100} = G^{0.01} = 99.8\%$). Очевидно, что условием целесообразности применения n -кратного рафинирования со скоростью V взамен однократного со скоростью v является выполнение неравенства $n < V/v$, поэтому при $k_0 = 0.1$ и $v = 100$ см/ч положительный эффект применения n -кратного рафинирования взамен однократного не достигается.

При $k_0 = 0.01$ положительный эффект n -кратного рафинирования достигается при $n = 2$ для скорости $v = 10$ см/ч (т.е. за время, которое в 5 раз меньше времени однократного процесса, с которым делается сравнение) и при $n = 4$ для скорости

Таблица 3. Эффективности очистки C_1/C_0 при $v = 1$ см/ч и C_n/C_0 при $v = 10$ и 100 см/ч нормальной направленной кристаллизацией при различных n ($G = 80\%$, $D = 5 \times 10^{-5}$ см²/с, $\delta = 0.01$ см)

k_0	k_1	$\frac{C_1}{C_0}$ при $k = k_1$	k_{10}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{10}$	$\frac{C_3}{C_0}$ при $k = k_{10}$	k_{100}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{100}$	$\frac{C_4}{C_0}$ при $k = k_{100}$	$\frac{C_6}{C_0}$ при $k = k_{100}$
0.1	0.1	0.19	0.14	0.25	0.04	0.7	0.78	0.72	0.67
0.01	0.01	0.03	0.015	0.014	—	0.15	0.10	0.02	—
0.001	0.001	0.003	0.0016	2×10^{-5}	—	0.016	0.002	—	—

Таблица 4. Эффективности очистки C_1/C_0 при $v = 1$ см/ч и C_n/C_0 при $v = 10$ и 100 см/ч нормальной направленной кристаллизацией при различных n ($G = 80\%$, $D = 5 \times 10^{-5}$ см²/с, $\delta = 0.001$ см)

k_0	k_1	$\frac{C_1}{C_0}$ при $k = k_1$	k_{10}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{10}$	k_{100}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{100}$	$\frac{C_3}{C_0}$ при $k = k_{100}$
0.1	0.1	0.19	0.11	0.06	0.3	0.30	0.016
0.01	0.01	0.03	0.012	8×10^{-4}	0.03	0.005	—
0.001	0.001	0.003	0.0012	9×10^{-6}	0.003	6×10^{-5}	—

$v = 100$ см/ч (т.е. за время, которое в 25 раз меньше времени однократного процесса).

При $k_0 = 0.001$ положительный эффект n -кратного рафинирования достигается уже при $n = 2$ даже при очень большой скорости $v = 100$ см/ч.

Результаты расчетов C_1/C_0 и C_n/C_0 при $\delta \sim 0.001$ см представлены в табл. 4. В табл. 4, как и в табл. 3, выделены результаты расчета процессов n -кратного рафинирования, эффективность очистки в которых меньше по сравнению с однократным процессом.

Также было сделано сопоставление результатов сравнения C_n/C_0 и C_1/C_0 при k_{100} и k_1 соответственно и результатов сравнения этих же величин при k_{100} и k_{10} соответственно. Отмечено, что сопоставляемые результаты почти не различаются — вследствие близости значений k_1 и k_{10} и удаленности от них значения k_{100} .

Данные табл. 3 и 4 подтверждают справедливость неравенства (7) как критерия полезности n -кратной кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены критерии целесообразности применения n -кратного рафинирования системы основа—примесь простой дистилляцией или нормальной направленной кристаллизацией со скоростью $V > v$ (V и v — линейные скорости направленной кристаллизации или скорости испарения с единицы поверхности при дистилляции) и коэффициентом разделения $K < 1$ взамен однократного процесса со скоростью v и коэффи-

циентом разделения $k < K < 1$ при заданных производительности и выходе:

$$\approx \frac{\ln k}{\ln K} < n < \frac{V}{v}.$$

Существование критериев подтверждают расчеты эффективности n -кратного дистилляционного или кристаллизационного рафинирования в различных режимах. В то же время, вследствие того что в реальных процессах дистилляции и кристаллизации эффективный коэффициент разделения зависит от ряда факторов, которые не поддаются учету до опыта [4, 5], критерии следует рассматривать как основание для экспериментального поиска оптимальных режимов рафинирования рассмотренными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Глубокая очистки веществ. М.: Высшая школа, 1990. 192 с.
2. *Игнатович Э.* Химическая техника. Процессы и аппараты. М.: Техносфера, 2007. 656 с.
3. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.
4. *Бартел И., Буриг Э., Хайн К., Кухарж Л.М.* Кристаллизация из расплавов: справочное изд. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1987. 320 с.
5. *Кравченко А.И.* Соотношение между эффективным и идеальным коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 423–430.

6. *Кравченко А.И.* Эффективность многократного дистилляционного или кристаллизационного рафинирования с заданным выходом // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1112–1116.
7. *Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P.* The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. 1. Theoretical // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 11. P. 1987–1991.
8. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1974. 832 с.
9. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Metallurgy, 1969. 204 с.
10. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
11. *Kravchenko A.I.* Simple Substances Refining: Efficiency of Distillation Methods // Funct. Mater. 2000. V. 7. № 2. P. 315–318.

УДК 669

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИОННОГО ЧИСЛА ПЕКЛЕ В ПРОЦЕССАХ СУБЛИМАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. А. И. Кравченко¹, *, А. И. Жуков¹¹Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Национальной академии наук Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина

*e-mail: alex@krawa.net

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Рассмотрена сублимация модельной системы М–Х (где М – Mg, Cr, Sm или Eu, а Х – примесь с заданной энергией активации диффузии), для которой при разных температурах полуэмпирическим методом выполнен расчет числа Пекле $Pe = wr/(\rho D)$, где D – коэффициент диффузии, w – скорость испарения вещества, ρ – плотность вещества, r – размерный фактор. Установлен сложный характер температурной зависимости $Pe(T)$. Нахождение числа Пекле при разных температурах позволяет использовать его для расчета сублимационного рафинирования вещества от примеси с заданным коэффициентом разделения и получить представление о характере температурной зависимости сублимационного рафинирования.

Ключевые слова: сублимация, рафинирование, диффузия, число Пекле**DOI:** 10.31857/S0002337X21070101

ВВЕДЕНИЕ

Сублимация рассматривается как перспективный метод получения некоторых высокочистых веществ [1, 2], в связи с чем проявляется интерес к особенностям метода и к его теории.

В связи с тем, что было обращено внимание на различие значений эффективного (β) и идеального (β_i) коэффициентов разделения (отношение давления пара примеси к давлению пара основы) в испарительных методах рафинирования, возник интерес к диффузии примесей в сублимируемом материале как к одной из причин расхождения β и β_i .

В работе [3] представлен расчет сублимационного рафинирования, с помощью которого находится усредненная концентрация примеси C/C_0 в конденсате (C_0 – начальная концентрация) в зависимости от степени перегонки при заданных значениях двух параметров: коэффициента разделения β и диффузионного числа Пекле $Pe = wr/(\rho D)$, где D – коэффициент диффузии, w – скорость испарения вещества с единицы поверхности, ρ – плотность вещества, r – размерный фактор (например, начальный радиус шаров, из которых состоит материал) (рис. 1). Рафинирование улучшается с уменьшением числа Pe . В зависимости от β и Pe диффузия либо не влияет на рафинирование (при малых Pe), либо несколько его ухудшает

(при умеренных значениях Pe), либо делает рафинирование практически невозможным (при больших Pe). Влияние диффузии на рафинирование усиливается по мере приближения β к единице.

Из двух указанных параметров процесса (β и Pe) коэффициент β мало зависит от температуры. Косвенным подтверждением этого могут служить температурные зависимости $\beta_i(T)$, построенные с использованием справочных данных о давлении пара простых веществ [4]. Так, при изменении температуры системы Cr–Fe (основа–примесь) от 1500 до 2000 К коэффициент β_i изменяется от 0.38 до 0.42, а при изменении температуры системы Sm–Mn от 1000 до 1300 К коэффициент β_i изменяется от 2×10^{-3} до 9×10^{-3} . Зависимость β_i от температуры меньше в системах с трудноудаляемыми примесями (при $\beta_i \sim 0.1$). При этом эффективный коэффициент β зависит от температуры намного меньше, чем β_i [1].

Напротив, другой параметр расчета сублимации – число Пекле Pe – имеет явную зависимость от температуры вследствие зависимостей $w(T)$ и $D(T)$. В целом, зависимость $Pe(T)$ не изучена.

Зависимость $w(T)$ известна как уравнение Ленгмюра

$$w = Ap \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

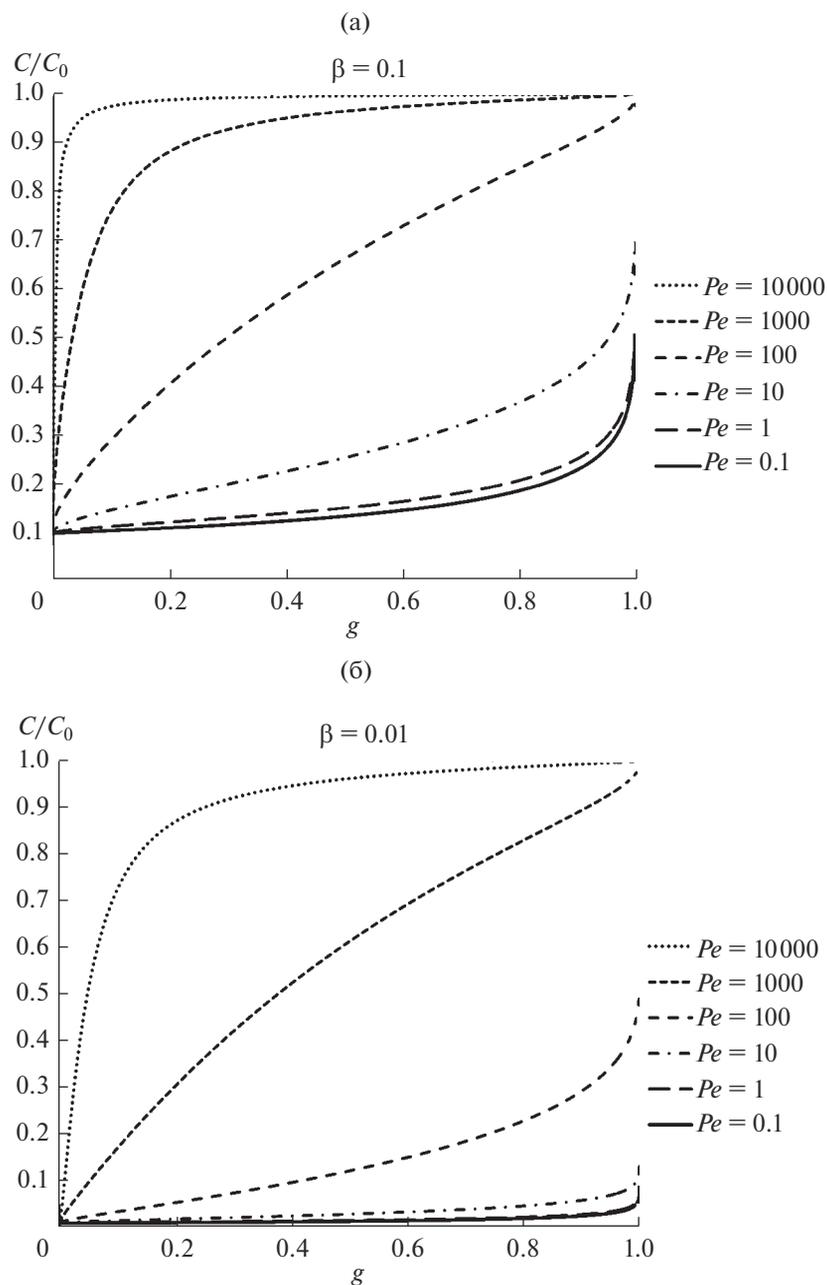


Рис. 1. Зависимости относительной усредненной концентрации C/C_0 примеси в конденсате от степени перегонки g при различных значениях числа Пекле Pe и коэффициента разделения β : $\beta = 0.1$ (а), $\beta = 0.01$ [3] (б).

где p – давление пара вещества при температуре T . Это уравнение известно также в виде формулы для численного нахождения w [г см²/с] материала с молекулярной массой M [г/моль] и давлением пара p [мм рт. ст.] при температуре T [К] [5]:

$$w = 0.058p \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Экспериментальные значения p при различных значениях T могут быть взяты из справочной литературы.

Известен общий вид температурной зависимости $D(T)$ [6–9]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3)$$

где Q – энергия активации диффузии, R – универсальная газовая постоянная, D_0 – константа. В первом приближении D_0 и Q считаются величинами, не зависящими от температуры [6]. При этом известно, что коэффициент диффузии большинства примесей в металлах при температуре,

близкой к температуре плавления T_m , имеет значение $D^* \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [7–9].

Поскольку температура является основным технологическим параметром сублимации, представляет интерес разработка методики расчета сублимации с температурой в качестве параметра, для чего требуется нахождение зависимости числа Пекле от температуры процесса. Это и было целью работы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для нахождения зависимости $Pe = wr/(\rho D)$ от температуры использовался полуэмпирический метод, в котором принимались во внимание экспериментальные данные о давлении пара простых веществ, а также о коэффициенте диффузии примеси в кристаллических материалах при температуре вблизи температуры плавления T_m . Также использовались литературные сведения о значениях Q .

Поскольку учет зависимости $w(T)$ в $Pe = wr/(\rho D)$ с помощью формулы (2) и справочных данных о давлении пара при температуре T не вызывает затруднений, то нахождение температурной зависимости числа Pe сводится к учету зависимости $D(T)$.

Для вычисления D при T в процессах сублимации применялось уравнение (3), с помощью которого величина D^* для примесей в твердом теле при температуре вблизи T_m может быть представлена в виде

$$D^* = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_m}\right),$$

откуда

$$D_0 = D^* \exp\left(\frac{Q}{RT_m}\right). \quad (4)$$

Тогда уравнение (3) с учетом (4) преобразовывается к виду

$$D = D^* \frac{\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{Q}{RT_m}\right)},$$

или

$$D = D^* \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right]. \quad (5)$$

Последнее уравнение представляет зависимость $D(T)$ для сублимации с энергией активации диффузии Q и известной величиной D^* .

Рассматривалась сублимация магния, хрома и некоторых лантаноидов — материалов, к которым проявляется практический интерес. Рассматри-

Таблица 1. Свойства веществ

Вещество	T_m , К	M , г/моль	ρ , г/см ³
Mg	923	24	1.7
Cr	2130	52	7.2
Sm	1350	150	7.5
Eu	1099	152	5.2

вались температуры, удаленные от T_m не более чем на 300 К, а также температура вблизи $T_m/2$. Необходимые для расчетов свойства веществ, взятые из справочной литературы, приведены в табл. 1, а давление пара веществ — в табл. 2.

Расчеты $D(T)$ выполнялись с помощью уравнения (5) при $D^* = 5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и трех значениях Q/R , выбранных с учетом данных об энергии активации диффузии [10–12]: 1×10^4 , 2×10^4 и 3×10^4 К. Полученные данные совместно с результатами расчета $w(T)$ использовались для построения зависимости $Pe(T)$. Значение Pe вычислялось при $r = 1$ см; для нахождения Pe при других значениях r следует использовать пропорциональную зависимость Pe величине r .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты вычислений температурных зависимостей $w(T)$, $D(T)$ и $Pe(T)$ в процессах сублимации указанных веществ (с примесью, характеризуемой указанным значением величины Q/R) представлены в табл. 2–4. Найденные значения Pe могут быть использованы (например, с помощью графиков, представленных на рис. 1) для оценки эффективности сублимационного рафинирования вещества при заданной температуре. Результаты расчетов дают представление о характере температурной зависимости сублимационного рафинирования.

Видно, что порядок числа Pe для рассмотренных веществ находится в широких пределах (от $\sim 10^{-2}$ до $\sim 10^9$). Отмечается сложный характер зависимостей $Pe(T)$, который определяется характером зависимостей $w(T)$ и $D(T)$ — причем $D(T)$ сильно зависит от Q . В некоторых системах Pe сильно зависит от T , в других почти не зависит. В отдельных системах характер зависимости $Pe(T)$ меняется при изменении значения Q/R . Зависимость $Pe(T)$ в большей степени определяется зависимостью $w(T)$, нежели зависимостью $D(T)$.

Значения Pe , приведенные в табл. 2–4, в сочетании с графиками на рис. 1 позволяют судить о

Таблица 2. Давление пара p и скорость испарения w веществ при различных температурах T

Вещество	T , К	p , мм рт. ст.	w , г/(см ² с)
Mg	450	6.3×10^{-9}	8.4×10^{-11}
	600	1.1×10^{-4}	1.3×10^{-6}
	700	7.1×10^{-3}	7.4×10^{-5}
	800	0.16	1.6×10^{-3}
	900	1.74	1.6×10^{-2}
Cr	1100	1.0×10^{-8}	1.3×10^{-10}
	1700	2.5×10^{-2}	2.5×10^{-4}
	1800	0.11	1.1×10^{-3}
	1900	0.41	3.9×10^{-3}
	2000	1.26	1.2×10^{-2}
Sm	700	2.0×10^{-7}	5.3×10^{-9}
	1000	9.7×10^{-3}	2.2×10^{-4}
	1100	9.4×10^{-2}	2.0×10^{-3}
	1200	0.63	1.3×10^{-2}
	1300	3.1	6.1×10^{-2}
Eu	600	1.1×10^{-7}	3.2×10^{-9}
	700	1.8×10^{-5}	4.8×10^{-7}
	800	8.5×10^{-4}	2.1×10^{-5}
	900	1.7×10^{-2}	4.0×10^{-4}
	1000	0.18	4.1×10^{-3}

влиянии диффузии рассмотренных примесей на сублимационное рафинирование указанных веществ при указанном размерном факторе ($r = 1$ см) испаряемого материала: роль диффузии в рассмотренных примерах заметна или значительна – в зависимости от значений Q , T и β . При этом увеличение (или уменьшение) r ухудшает (или улучшает) рафинирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена сублимация модельной системы М–Х (где М – Mg, Cr, Sm или Eu, а Х – примесь с заданной энергией активации диффузии), для которой при разных температурах выполнен расчет диффузионного числа Пекле $Pe = wr/(\rho D)$, где D – коэффициент диффузии, w – скорость испарения вещества, ρ – плотность вещества, r – раз-

Таблица 3. Коэффициент диффузии D примеси с заданным значением Q/R при $D^* = 5 \times 10^{-6}$ см²/с в различных веществах при различных температурах T

Вещество	T , К	D , см ² /с		
		$Q/R = 1 \times 10^4$ К	$Q/R = 2 \times 10^4$ К	$Q/R = 3 \times 10^4$ К
Mg	450	5.5×10^{-11}	6.0×10^{-17}	7.0×10^{-21}
	600	1.4×10^{-8}	3.7×10^{-11}	1.0×10^{-13}
	700	1.5×10^{-7}	4.6×10^{-9}	1.4×10^{-10}
	800	1.3×10^{-6}	1.7×10^{-7}	3.0×10^{-8}
	900	2.8×10^{-6}	2.8×10^{-6}	8.3×10^{-7}
Cr	1100	6.0×10^{-8}	6.0×10^{-15}	6.8×10^{-18}
	1700	1.5×10^{-6}	4.5×10^{-7}	1.4×10^{-7}
	1800	2.1×10^{-6}	8.3×10^{-7}	3.4×10^{-7}
	1900	2.7×10^{-6}	1.5×10^{-6}	8.3×10^{-7}
	2000	3.7×10^{-6}	2.7×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Sm	700	5.0×10^{-9}	5.0×10^{-13}	5.0×10^{-15}
	1000	3.7×10^{-5}	2.8×10^{-8}	2.0×10^{-9}
	1100	1.3×10^{-6}	1.7×10^{-7}	3.0×10^{-8}
	1200	2.1×10^{-6}	8.3×10^{-7}	8.3×10^{-7}
	1300	3.7×10^{-6}	2.7×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Eu	600	2.5×10^{-9}	1.3×10^{-13}	6.0×10^{-16}
	700	3.0×10^{-9}	3.0×10^{-8}	1.1×10^{-12}
	800	1.7×10^{-7}	1.7×10^{-7}	1.8×10^{-10}
	900	6.8×10^{-7}	6.8×10^{-7}	1.2×10^{-8}
	1000	2.1×10^{-6}	2.1×10^{-6}	3.4×10^{-7}

Таблица 4. Температурная зависимость $Pe = wr/(\rho D)$ при $r = 1$ см для различных веществ и примесей с заданным значением Q/R

Вещество	T, K	Pe		
		$Q/R = 1 \times 10^4 K$	$Q/R = 2 \times 10^4 K$	$Q/R = 3 \times 10^4 K$
Mg	450	~ 1	$\sim 10^5$	$\sim 10^9$
	600	80	$\sim 10^4$	$\sim 10^6$
	700	2×10^2	9×10^3	$\sim 10^5$
	800	1×10^3	6×10^3	$\sim 10^4$
	900	2×10^3	3×10^3	$\sim 10^3$
Cr	1100	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$	2
	1700	20	80	3×10^2
	1800	80	2×10^2	5×10^2
	1900	2×10^2	4×10^2	7×10^2
	2000	5×10^2	6×10^2	8×10^2
Sm	700	~ 0.1	1.4×10^2	$\sim 10^5$
	1000	80	10^3	$\sim 10^4$
	1100	2×10^2	2×10^3	9×10^3
	1200	9×10^2	2×10^3	2×10^3
	1300	2×10^3	3×10^3	4×10^3
Eu	600	~ 0.1	4×10^2	$\sim 10^6$
	700	3	6×10^2	$\sim 10^5$
	800	24	7×10^2	$\sim 10^4$
	900	1×10^2	9×10^2	6×10^3
	1000	4×10^2	1×10^3	2×10^3

мерный фактор. Использован полуэмпирический метод расчета – при известном значении коэффициента диффузии примеси в твердом теле вблизи температуры плавления, известных значениях энергии активации диффузии и известных справочных данных о давлении пара простых ве-

ществ при различных температурах. Установлен сложный характер зависимости $Pe(T)$, который определяется характером зависимостей $w(T)$ и $D(T)$ – причем $D(T)$ сильно зависит от Q . Нахождение числа Pe при разных температурах позволяет использовать Pe для расчета сублимационного

рафинирования вещества от примеси с заданным коэффициентом разделения и получить представление о характере температурной зависимости сублимационного рафинирования. Расчет сублимации с учетом температуры процесса полезен для лучшего понимания особенностей сублимационного рафинирования и его оптимизации.

Следует, однако, отметить, что остается открытым вопрос о причинах расхождения эффективного (β) и идеального (β_i) коэффициентов разделения в испарительных процессах рафинирования и роли диффузии в процессах сублимации при существовании других причин, например, захвата примесей паром основного компонента. Для выяснения этого вопроса, видимо, требуется тщательный сопоставительный анализ экспериментальных и расчетных данных (в частности, с учетом различного характера температурных зависимостей разных возможных факторов). При этом знание зависимости $Pe(T)$ способствует лучшему пониманию сублимационного рафинирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кравченко А.И.* Соотношение между эффективным и идеальным коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 423–430.
2. *Kravchenko A.I.* Separation Factors at Sublimation Refining of Some Lanthanides // Probl. At. Sci. Technol. 2020. № 1. P. 35–37. <http://vant.kipt.kharkov.ua>.
3. *Жуков А.И., Кравченко А.И.* Расчет сублимации с учетом диффузии примеси // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 662–668.
4. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
5. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Metallurgia, 1969. 204 с.
6. *Фирстов С.А., Саржан Г.Ф.* О температурной зависимости коэффициента диффузии // Электронная микроскопия и прочность материалов. 2014. № 20. С. 71–75. <http://www.materials.kiev.ua/publications/EMMM/2014/7.pdf>
7. *Бокиштейн Б.С., Ярославцев А.Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
8. *Бокиштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1978. 248 с.
9. *Бокиштейн Б.С., Бокиштейн С.З., Жуховицкий А.А.* Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Metallurgia, 1974. 280 с.
10. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
11. *Уэрт Ч., Томсон Р.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1966. 567 с.
12. *Соловьёв С.Д., Кораблёв Г.А., Кодолов В.И.* Расчет энергии активации объемной диффузии и самодиффузии элементов в твердых телах // Хим. физика и мезоскопия. 2005. Т. 7. № 1. С. 31–40.

УДК 546.786:[666.3-121+666.3-127.7]

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ СО СТРУКТУРОЙ КСЕНОТИМА

© 2021 г. Д. А. Михайлов^{1,*}, Е. А. Потанина¹, А. И. Орлова¹, А. В. Нохрин¹, М. С. Болдин¹, О. А. Белкин¹, Н. В. Сахаров¹, В. А. Скуратов^{2,3,4}, Н. С. Кирилкин², В. Н. Чувильдеев¹

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

²Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

⁴Государственный университет «Дубна», ул. Университетская, 19, Дубна, 141982 Россия

*e-mail: dmitry.mikhailov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Фосфат $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ со структурой ксенотима синтезировали в виде порошка и керамики. Керамику с относительной плотностью ~99% получили методом электроимпульсного плазменного спекания. Максимальная температура спекания составила $t_{\max} = 1140^\circ\text{C}$, общее время процесса спекания – ~18 мин, стадия изотермической выдержки отсутствовала. Исследовали радиационную устойчивость керамики при облучении ионами $^{132}\text{Xe}^{26+}$ и восстановление образовавшейся метамиктной фазы до кристаллической путем высокотемпературной обработки. Полная аморфизация образцов при примененных флюенсах не достигнута. Расчетное значение критического флюенса составило $(9.2 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, рассчитанное значение радиуса латентного трека ~2.8 нм. Гидролитические испытания показали, что исследуемый фосфат стабилен в воде в динамических условиях при повышенной температуре. Достигнутые скорости выщелачивания Y и Gd имели значения $R_i = 1.68 \times 10^{-6}$ и $1.5 \times 10^{-7} \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ сут})$ соответственно.

Ключевые слова: электроимпульсное плазменное спекание, микроструктура, флюенс, латентный трек, метамиктная фаза, скорость выщелачивания

DOI: 10.31857/S0002337X21070125

ВВЕДЕНИЕ

Минерал ксенотим имеет тетрагональную кристаллическую решетку (пр.гр. $I4_1/amd$) и описывается общей формулой RPO_4 , где $R = \text{Ln}$ с к. ч. = 8 [1]. В структуру ксенотима включаются лантаноиды от Tb до Lu, а также редкоземельные элементы Y и Sc [1]. К настоящему времени в литературе описаны соединения, содержащие Pu, Sm, Np [2–4]. Это позволяет рассматривать фосфатные соединения со структурой ксенотима в качестве матрицы для консолидации актиноидов [5, 6].

Природные соединения ксенотима могут содержать Th и U и при этом обладать высокой устойчивостью к радиационным повреждениям, так как доза облучения природного ксенотима может достигать значения $(1.4–14) \times 10^{16} \text{ α}/\text{мг}$ [7]. Известно, что синтетические кристаллы $LuPO_4$, содержащие 1.0 мас. % ^{244}Sm , за 18 лет выдержки накапливали

дозу $5 \times 10^{16} \text{ α}/\text{мг}$ и при этом оставались в высококристаллическом состоянии [7]. Влияние ионной имплантации (Au^- , 2 МэВ, дозы: 1×10^{14} , 5×10^{14} , $1 \times 10^{15} \text{ ион}/\text{см}^2$) изучали на фосфатах $La_{1-x}Yb_xPO_4$ ($x = 0–1.0$) [8]. Образцы всех составов были подвержены структурным повреждениям, а образцы с $x = 0.7$ и 1.0 частично рекристаллизовались после облучения максимальной дозой. Образцы при всех x восстанавливались от повреждений после отжига при 300°C .

В работе [9] при исследовании облучения керамики ErPO_4 ионами Au и He установлено, что при одновременном облучении ионы He частично препятствовали аморфизации образца.

Керамические образцы с относительной плотностью 96–98% на основе соединений со структурой ксенотима получали прессованием порошков с последующим спеканием [9–11]. Температуры

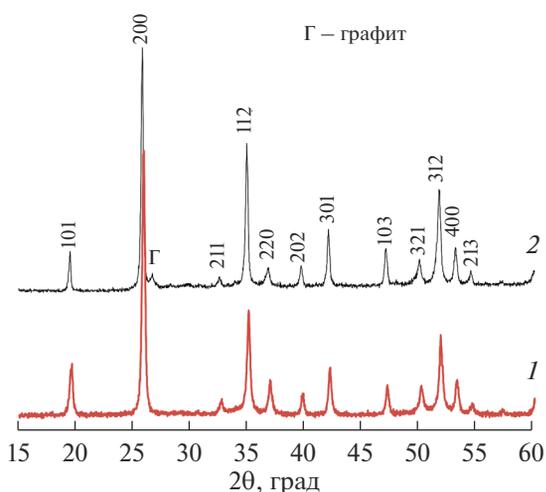


Рис. 1. Дифрактограммы порошка $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ после синтеза при температуре $900^\circ C$ (5 ч) (1) и керамики на его основе (2).

спекания были высокими: ~ 1300 – $1600^\circ C$, время спекания составляло 1–5 ч.

С точки зрения радиационной безопасности, материал, содержащий компоненты радиоактивных отходов, должен быть скомпактирован до плотности, близкой к теоретической, при пониженной температуре и за минимальное время.

Одним из перспективных методов получения керамик для радиохимических приложений является высокоскоростное электроимпульсное (“искровое”) плазменное спекание (ЭИПС) [12, 13]. Опыт показывает, что технология ЭИПС позволяет получать минералоподобные керамики с высокой относительной плотностью за малые времена, часто – при пониженных температурах [14].

Целью настоящей работы являлось исследование керамики на основе соединения со структурой ксенотима $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, полученной методом ЭИПС, изучение ее радиационной и гидролитической устойчивости. Gd^{3+} выбрали в качестве имитатора Sm^{3+} ввиду схожести их электронных конфигураций и ионных радиусов, а следовательно, химических и физических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфаты $Y_{1-x}Gd_xPO_4$ (структурный тип ксенотима) получали золь–гель-методом. В качестве исходных реагентов использовали $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Gd_2O_3 (растворяли в избытке слабокислого раствора (pH 4–5) HNO_3) и дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ в качестве осадителя. Добавление 1 М раствора $NH_4H_2PO_4$ проводили по каплям при

постоянном перемешивании. Полученный гель дополнительно интенсивно перемешивали в течение 5 мин до полной гомогенизации и высушивали при $90^\circ C$ в течение суток. Сухой остаток диспергировали в агатовой ступке, затем поэтапно нагревали при 600 , 700 , 800 и $900^\circ C$ в течение 5 ч на каждой стадии без промежуточного диспергирования.

Керамические образцы диаметром 10 и высотой 3–5 мм получали методом ЭИПС с помощью установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание проводили в вакууме в графитовых пресс-формах при давлении $p = 70$ МПа путем нагрева со скоростью $200^\circ C/мин$ до $560^\circ C$ и далее до $1140^\circ C$ со скоростью $50^\circ C/мин$. Выдержка при температуре спекания отсутствовала, общее время процесса спекания составило ~ 18 мин.

Фазовый состав порошков и керамик, а также долю метамиктной фазы определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 с применением программного обеспечения Match! и PhasAnX v.2.0. Для расчета параметров кристаллической решетки и рентгенографической плотности использовали программное обеспечение KRIST. Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350.

Плотность образцов (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Радиационные испытания проводили на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). В ходе экспериментов керамики облучали многозарядными ионами He^{26+} с энергией 167 МэВ до флюенсов в интервале 1×10^{12} – 3×10^{13} $см^{-2}$.

Гидролитические исследования керамических образцов $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ проводили в динамическом режиме, используя аппарат Сокслета в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. Испытания проводили в дистиллированной воде при $90^\circ C$ в течение 28 дней. Анализ воды на содержание ионов Y^{3+} и Gd^{3+} выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA-7000F.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (рис. 1), синтезированный порошок представлял собой однофазный фосфат $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ (ICDD PDF #83-0658, пр. гр. $I4_1/amd$, $a = b = 6.8905 \pm 0.0003$ Å, $c = 6.0227 \pm 0.0004$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Рентгеногра-

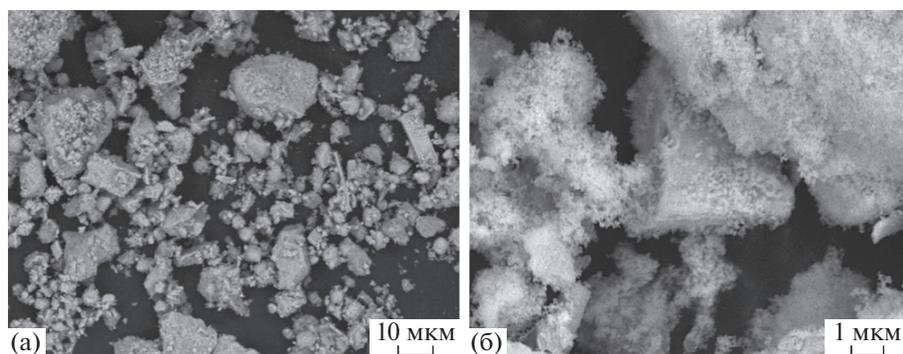


Рис. 2. Микрофотографии порошка $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$.

фическая плотность (ρ_{th}) исследуемой фазы составила 4.349 ± 0.001 г/см³.

Электронные микрофотографии синтезированного порошка $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ представлены на рис. 2. Видно, что частицы порошка крупные (от 10 до 150 мкм), имеют неправильную ограниченную форму (рис. 2а) и на их поверхности присутствуют наночастицы размером 100–300 нм.

Характерный вид зависимости усадки (L) порошков $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ от времени процесса спекания представлен на рис. 3. Наиболее интенсивная усадка порошков при ЭИПС происходила в интервале 860–1140°С. Относительная плотность спеченных керамических образцов составила 99.9%. Стоит отметить, что температура ЭИПС керамики из порошка со структурой ксенотима была ниже, чем в работах [9–11], а характерное время процесса – намного меньше, чем в [9–11]. Полученный результат свидетельствует о высокой технологичности метода ЭИПС для получения керамики на основе соединения $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ со структурой ксенотима.

Фазовый состав керамических образцов был аналогичен фазовому составу исходных порошков (рис. 1).

Микроструктура изломов керамических образцов приведена на рис. 4. Видно, что керамика имеет высокоплотную мелкозернистую структуру. Основная объемная доля зерен керамики имеет размер от 5 до 15 мкм (рис. 4а), при этом встречаются участки мелкозернистой структуры с размером зерна ~ 1 –2 мкм, в которых попадаются единичные поры (рис. 4б). На некоторых участках присутствуют крупные зерна, свидетельствующие об аномальном росте зерен в процессе спекания керамики. Наличие аномально крупных зерен является, по нашему мнению, следствием

присутствия крупных частиц и агломератов в составе синтезированных порошков (см. рис. 2).

Керамические образцы облучали ионами He^{26+} с флюенсами $\Phi = 1 \times 10^{12}, 3 \times 10^{12}, 7 \times 10^{12}, 1 \times 10^{13}, 3 \times 10^{13}$ см⁻². На рис. 5 представлены результаты РФА облученных образцов. Уменьшение интенсивности дифракционных максимумов, связанное с частичной аморфизацией структуры, наблюдалось уже при флюенсе 1×10^{12} см⁻². При флюенсе 1×10^{13} см⁻² наблюдается возрастание интенсивности рефлексов по сравнению с флюенсом 7×10^{12} см⁻², что может быть связано с частичной рекристаллизацией образца, обусловленной релаксационным эффектом непосредственно после воздействия тяжелого иона на кристаллическую структуру фосфата [15], но данный эффект в подобном соединении необходимо исследовать подроб-

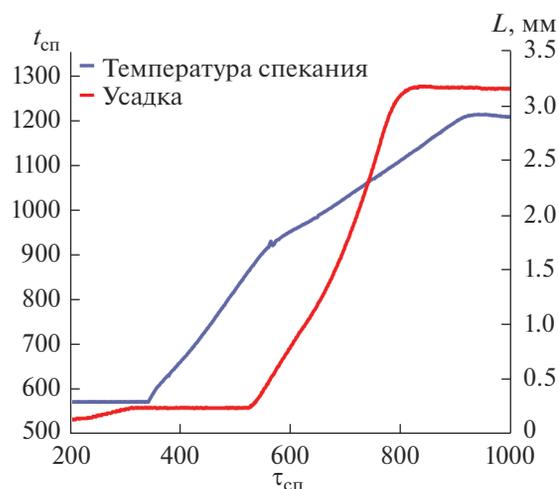


Рис. 3. Зависимости усадки (L) порошков и температуры спекания ($t_{сп}$) от времени спекания ($\tau_{сп}$).

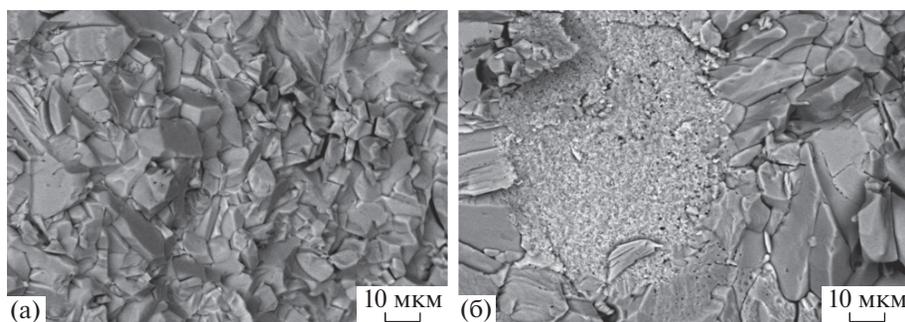


Рис. 4. Электронные микрофотографии изломов керамики $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, полученной методом ЭИПС.

нее. Полная аморфизация образца $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ при облучении не зафиксирована.

Критический флюенс для исследуемого соединения рассчитывали теоретически, путем анализа зависимости относительной интенсивности (по отношению к интенсивности необлученного образца I_0) главного дифракционного максимума соединения 200 от величины флюенса облучения. Результаты расчетов представлены на рис. 6а. Расчетная величина критического флюенса, определенная путем линейной интерполяции зависимости $I/I_0 - \Phi$ в логарифмических координатах (рис. 6б), составила $(9.2 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Пользуясь рентгенографическими данными облученных образцов, также можно рассчитать оценочный радиус отдельного латентного трека в рамках модели одиночного столкновения применительно к облучению заряженными тяжелыми ионами [16–18]. Идея такой оценки состоит в

том, что каждый падающий на поверхность образца тяжелый ион создает отдельный трек, а наблюдаемые на рентгенограммах повреждения (аморфная часть) являются результатом перекрытия множества таких треков [17].

Величина поврежденной (аморфной) части может быть вычислена по данным РФА с помощью следующего уравнения [17, 18]:

$$F_D = 1 - \sum_{i=1}^n (A_i^{\text{обл}} / A_i^{\text{необл}}) / n,$$

где $A_i^{\text{обл}}$ и $A_i^{\text{необл}}$ – площадь i -рефлекса отражения облученного и необлученного образцов, n – число проанализированных рефлексов.

Зависимость F_D от флюенса выражается уравнением

$$F_D = F_{\text{sat}}(1 - e^{-S\Phi}),$$

где F_{sat} – доля аморфизированной фазы; S – область, окружающая траекторию иона, в которой произошла аморфизация; Φ – флюенс иона. Радиус трека может быть вычислен как $R = (S/\pi)^{1/2}$.

Расчет F_D проводили по рефлексам: 200, 112, 301 и 312. Графическая зависимость F_D от флюенса приведена на рис. 7.

Расчетное значение радиуса латентного трека составило ~ 2.8 нм.

Восстановление метамиктной фазы образца, облученного максимальным флюенсом $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, проводили при последовательном нагревании от 200 до 700°C в течение 3 ч при каждой из температур и РФА после каждой стадии (рис. 8). Из полученных данных следует, что восстановление кристаллической фазы происходило уже после нагревания при 500°C (общее время нагрева 15 ч). Дальнейший нагрев при 600°C приводил к увеличению интенсивности рефлексов, а после отжига при 700°C (время отжига 18 ч) интенсивность ди-

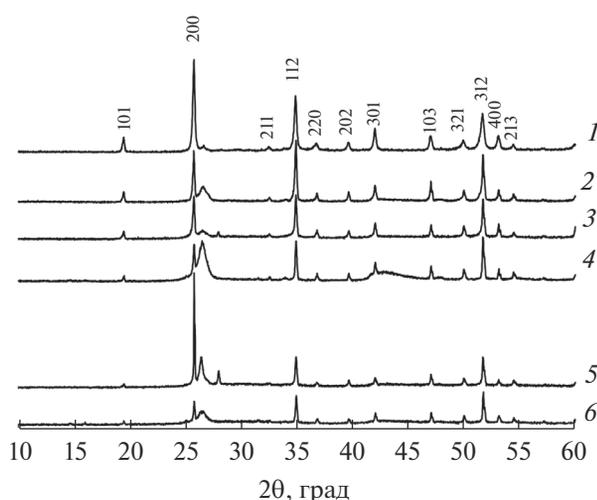


Рис. 5. Дифрактограмма керамики $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ после облучения ионами Xe^{26+} с флюенсами: 0 (1), 1×10^{12} (2), 3×10^{12} (3), 7×10^{12} (4), 1×10^{13} (5), $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (6).

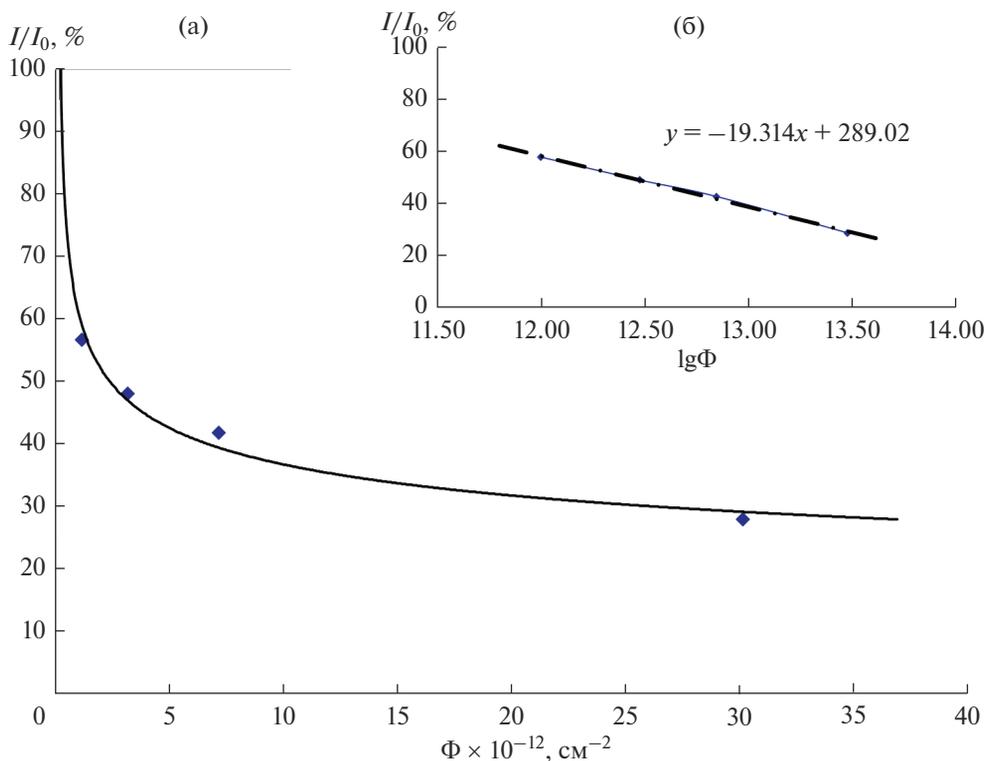


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности рефлекса 200 от флюенса в обычных (а) и логарифмических (б) координатах.

фракционных максимумов восстановленного образца достигла $\sim 80\%$ от I_0 .

Таким образом, полученные керамики радиационно-устойчивы в изучаемых условиях и способны выдерживать облучение потоками ионов с высокими флюенсами, не претерпевая полной аморфизации, и восстанавливаться до высококристаллического состояния при нагревании.

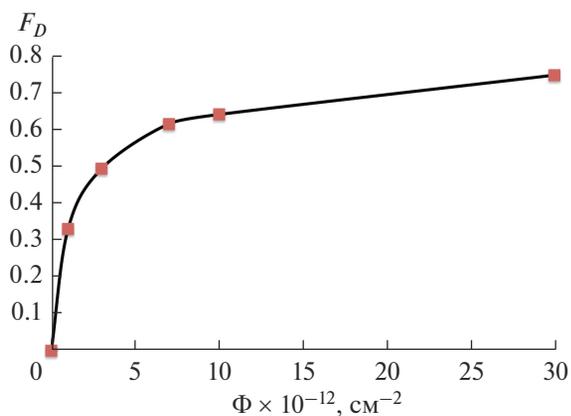


Рис. 7. Зависимость величины аморфизированной фракции от флюенса.

В ходе гидролитических испытаний необлученного керамического образца $\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ определяли выщелачиваемость ионов Y^{3+} и Gd^{3+} из матрицы. По полученным результатам постро-

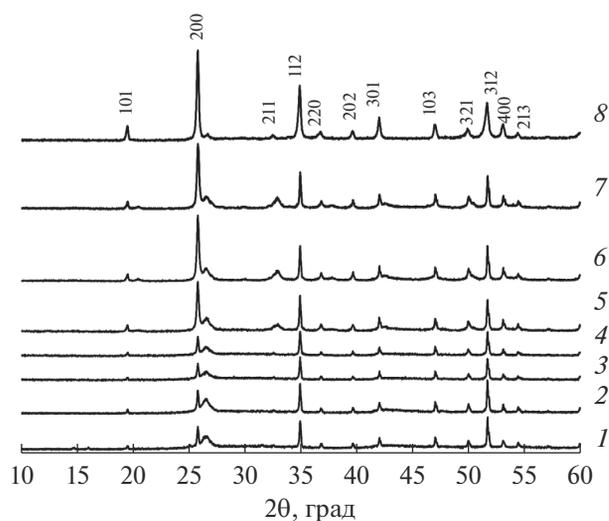


Рис. 8. Дифрактограммы керамики непосредственно после облучения (1) и после отжига при 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6) и 700°C (7); дифрактограмма 8 – необлученный образец.

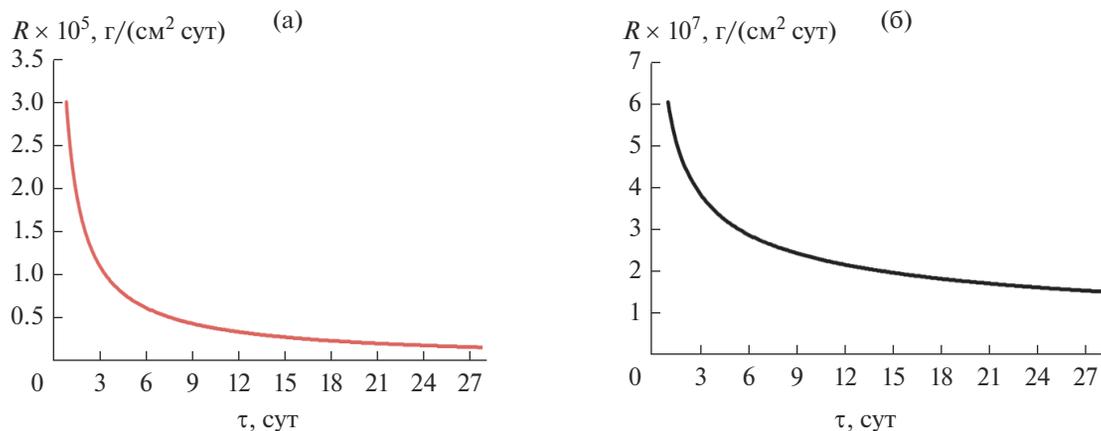


Рис. 9. Зависимости скорости выщелачивания ионов Y (а) и Gd (б) от времени (τ).

или графики скоростей выщелачивания R_i ионов Y и Gd (рис. 9). Обобщение представленных результатов показывает, что с увеличением времени испытания скорость выщелачивания снижается. Минимальные значения скоростей выщелачивания на 28 сут составили 1.68×10^{-6} и 1.51×10^{-7} г/(см² сут) для Y и Gd соответственно, что свидетельствует о высокой гидролитической стойкости исследуемого соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфат $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$, где Gd выступал в роли имитатора Cm, в виде порошка был получен золь-гель-методом. Керамические образцы с высокой относительной плотностью (более 99%) получили методом ЭИПС за время ~18 мин.

Образцы керамик демонстрируют высокую стойкость при облучении ионами Xe ($E = 167$ МэВ). При максимальном флюенсе 3×10^{13} см⁻² вещество частично сохранило кристалличность. Расчетное значение флюенса, приводящего к полной аморфизации, составило $(9.2 \pm 0.1) \times 10^{14}$ см⁻², расчетный радиус латентных треков – 2.8 нм. Восстановление метамиктной фазы происходило после нагревания при 500°C; после нагрева до 700°C степень восстановления достигала ~80%.

Керамика на основе фосфата $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ имела высокую гидролитическую устойчивость в динамической режиме (28 сут, 90°C, испытания в дистиллированной воде). Достигнутые минимальные скорости выщелачивания составили 1.68×10^{-6} и 1.51×10^{-7} г/(см² сут) для ионов Y и Gd соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10464).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* Crystal Chemistry of the Monazite and Xenotime Structures // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 21–26. <https://doi.org/10.2138/am-1995-1-203>
2. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilization // *Materials for Engineering.* V. 1. L.: Imperial College, 2010. 216 p. <https://doi.org/10.1142/p652>
3. *Liu G.K., Lia S.T., Beitz J.V., Abraham M.* Effects of Self-radiation Damage on Electronic Properties of $^{244}Cm^{3+}$ in an Orthophosphate Crystal of YPO_4 // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 271–273. P. 872–875. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00237-0)
4. *Vance E.R., Zhang Y., McLeod T., Davis J.* Actinide Valences in Xenotime and Monazite // *J. Nucl. Mater.* 2011. V. 409. P. 221–224. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.241>
5. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. 494 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52111-8.X5000-5>
6. *Emden B., Thornber M.R., Graham J., Lincoln F.J.* The Incorporation of Actinides in Monazite and Xenotime from Placer Deposits in Western Australia // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. № 1. P. 95–104.
7. *Lumpkin G.R., Geisler-Wierwille T.* Minerals and Natural Analogues // *Comprehensive Nuclear Materials* / Ed Konings R.J.M. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 5. P. 563–600.
8. *Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P.* Probing the Effect of Radiation Damage on the Structure of Rare-Earth Phosphates // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 653. P. 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.276>
9. *Rafiuddin M.R., Seydoux-Guillaume A.-M., Deschanel X. et al.* An in-situ Electron Microscopy Study of Dual

- Ion-beam Irradiated Xenotime-Type ErPO_4 // *J. Nucl. Mater.* 2020. V. 539. P. 152265.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152265>
10. *Hikichi Y., Ota T., Daimon K., Hattori T.* Thermal, Mechanical, and Chemical Properties of Sintered Xenotime-Type RPO_4 (R = Y, Er, Yb, or Lu) // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 8. P. 2216–2218.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02613.x>
11. *Cho I.-S., Choi G.K., An J.-S. et al.* Sintering, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Rare Earth Orthophosphates, RePO_4 (Re = La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Y, Yb) // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. P. 173–178.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.03.016>
12. *Havette J., Iltis X., Palanchar H. et al.* Spark Plasma Sintering as an Innovative Process for Nuclear Fuel Plate Manufacturing // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 543. 152541
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152541>
13. *Luo F., Tang H., Shu X. et al.* Immobilization of Simulated An^{3+} into Synthetic $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic by SPS without Occupation or Valence Design // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 5. P. 6329–6335.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.211>
14. *Orlova A., Volgutov V., Mikhailov D. et al.* Phosphate $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Structure Type: Synthesis of a Dense Ceramic Material and its Radiation Testing // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 446. № 1–3. P. 232–239.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.025>
15. *Rymzhanov R.A., Medvedev N., O'Connell J.H. et al.* Recrystallization as the Governing Mechanism of Ion Track Formation // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article № 3837.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40239-9>
16. *Gibbons J.F.* Ion Implantation in Semiconductors—Part II: Damage Production and Annealing // *Proc. IEEE.* 1972. V. 60. № 9. P. 1062–1096.
<https://doi.org/10.1109/PROC.1972.8854>
17. *Moll S., Sattonnay G., Thomé L. et al.* Swift Heavy Ion Irradiation of Pyrochlore Oxides: Electronic Energy Loss Threshold for Latent Track Formation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2010. V. 268. № 19. P. 2933–2936.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.012>
18. *Janse van Vuuren A., Ibrayeva A., Rymzhanov R.A. et al.* Latent Tracks of Swift Bi Ions in Si_3N_4 // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. № 2. Article № 025512.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab72d3>