

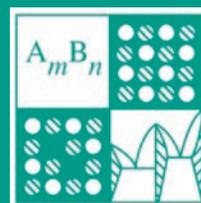
ISSN 0002-337X

Том 59, Номер 10

Октябрь 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 10, 2023

- Люминесценция квантовых точек PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой, в присутствии йодида калия
И. Г. Гревцева, К. С. Чирков, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов 1079
- Аномальные температурные зависимости коэффициентов термического расширения и ширины запрещенной зоны монокристаллов AgInSe₂
А. Х. Матиев 1089
- Синтез и термодинамические свойства дителлурида рутения
Н. А. Полотнянко, А. В. Тюрин, Д. А. Чареев, А. В. Хорошилов, Е. А. Попов 1095
- Полиморфизм продуктов алюмотермического высокотемпературного синтеза в системе Ni–Al–Co
М. Л. Бусурина, В. А. Горшков, А. Е. Сычев, О. Д. Боярченко, И. Д. Ковалев 1105
- Формирование, морфология и размерные параметры нанопорошков на основе наносвितков состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄–Ni₃Si₂O₅(OH)₄
М. Е. Кургузкина, Т. П. Масленникова, В. В. Гусаров 1111
- Люминесцентные свойства лантан-магниевого пентабората, легированного ионами Tb³⁺ и Eu³⁺
Д. Д. Митина, В. В. Мальцев, Д. В. Дейнеко, Е. А. Волкова, Е. В. Копорулина, Н. Н. Кузьмин, В. Л. Косоруков, А. И. Жилева, Д. А. Напрасников 1121
- Синтез и исследование ап-конверсионного люминофора KBaLu(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺
Н. М. Кожевникова 1134
- Кислородная емкость твердых растворов Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+δ} (M = Fe, Ga, Al; 0 < x < 1) при термоциклировании на воздухе
Д. И. Туркин, К. С. Толстов, М. В. Юрченко, А. Ю. Сунцов, В. Л. Кожевников 1141
- Электронное строение и ближняя тонкая структура спектров рентгеновского поглощения оксидов меди
В. Р. Радина, М. Д. Манякин, С. И. Курганский 1148
- Уровень чистоты титана, циркония и гафния (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты)
О. П. Лазукина, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов 1155
- Механохимическая модификация цеолитовых пород полиакриламидом для получения нефтесорбентов
О. Н. Дабижва, Т. В. Хамова, О. А. Шилова 1164
- Исследование фазового состава и биосовместимости покрытий на титановом сплаве Ti–6Al–5V, полученных в результате диффузионного насыщения кислородом, азотом и углеродом
М. Ф. Венде, М. Ю. Семенов, Б. Е. Винтайкин, А. Е. Смирнов, В. А. Ельчанинова, Ю. И. Виноградов 1177
- Синтез никелида титана методом электротеплового взрыва под давлением
Ю. В. Богатов, А. В. Щербаков, В. А. Щербаков, Д. Ю. Ковалев, А. Е. Сычев 1185
- Структурные особенности покрытий, наплавленных СВС-электродами СТИМ-2/30 и промышленными электродами Т-590
А. О. Жидович, О. А. Аверичев, А. С. Иванов, С. В. Карпов 1192

УДК 535.37544.03

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS, ПАССИВИРОВАННЫХ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ, В ПРИСУТСТВИИ ЙОДИДА КАЛИЯ

© 2023 г. И. Г. Гревцева¹, К. С. Чирков¹, О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹. *¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: smirnov_m_s@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2023 г.

После доработки 31.08.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

В работе обсуждаются закономерности ИК-люминесценции для коллоидных квантовых точек PbS со средним размером 3 нм, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты (КТ PbS/TGA). Обнаружено, что обработка КТ PbS/TGA раствором KI приводит к коротковолновому смещению максимума сложной полосы люминесценции при 1120 нм к 1060 нм, увеличению квантового выхода ее коротковолновой компоненты, связанной с экситонным свечением с 1 до 10% и тушению длинноволновой компоненты, связанной с излучательной рекомбинацией на уровнях дефектов. При этом кубическая кристаллическая структура PbS не претерпевает изменений. Установлено также незначительное уменьшение среднего размера КТ PbS/TGA – на 0.2–0.3 нм. Сделан вывод о том, что рост квантового выхода экситонного свечения КТ PbS/TGA при воздействии KI обусловлен более эффективной пассивацией интерфейсных дефектов, являющихся каналами как рекомбинационной люминесценции, так и безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Методом термостимулированной люминесценции в диапазоне температур от 80 до 350 К показано существование двух типов мелких локализованных состояний с глубинами 0.17 и 0.25 эВ, концентрация которых слабо чувствительна к обработке КТ PbS/TGA раствором KI. Предполагается, что часть регистрируемых ловушек обусловлена не оборванными связями поверхностных атомов свинца и серы, а собственными дефектами нанокристалла – межузельными ионами свинца или серы.

Ключевые слова: сульфид свинца, люминесценция, йодирование**DOI:** 10.31857/S0002337X23100044, **EDN:** APOQIT

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы с размером порядка боровского радиуса экситона Ванье–Мотта в соответствующем массивном кристалле, или квантовые точки (КТ), являются перспективными материалами благодаря возможности тонкой настройки их спектральных свойств без изменения “химии” соединения, только за счет квантово-размерного эффекта. Уникальные свойства КТ определили перспективы их использования в качестве различных оптических сенсоров, лазерных излучателей, нелинейных сред для управления интенсивностью и фазой излучения, солнечных панелей [1–7].

Активные исследования ведутся в направлении создания фотодетекторов на основе КТ [5–7]. Практически важным является фотодетектирование в ближней ИК-области. Одним из активно исследуемых материалов для инфракрасных приложений КТ является сульфид свинца (PbS). Благодаря большому боровскому радиусу экситона (20 нм) и малой ширине запрещенной зоны (0.41 эВ) [8] размерный эффект для КТ PbS от не-

скольких десятков нанометров и менее позволяет управлять положением края полосы оптического поглощения и люминесценции от 0.6 до 2.5 мкм [9–15].

Наряду с удобными размерно-зависимыми оптическими свойствами КТ PbS проявляют значительную нестехиометрию [16], что приводит к возникновению на стадии их синтеза локализованных состояний. Захват и безызлучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда на этих состояниях снижают эффективность работы фотодетекторов на основе КТ PbS. Одним из способов увеличения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую или энергию химической реакции в фотокатализаторах на основе КТ является постсинтетическая обработка нанокристаллов галогенсодержащими реагентами [17–20]. Так, в работе [17] продемонстрировано влияние йодида и трийодида калия на эффективность фотопреобразования КТ PbS, синтезированных в октаэдрене и пассивированных олеиновой кислотой. В результате процедуры замены лиганда осуществляли замену олеиновой кислоты смесью йодида и бромида свинца. Последующее покрытие

поверхности КТ как йодидом калия, так и трийодидом калия позволяло достичь энергоэффективности солнечного элемента в 11–12%. Квантовый выход люминесценции КТ увеличивался в 2 раза с одновременным ростом времени затухания люминесценции от 0.9 до 1.5 нс. Однако природа наблюдаемой полосы люминесценции в работе не обсуждалась. Был сделан вывод об улучшении пассивации поверхности КТ йодидом и трийодидом калия и их возможном влиянии на безызлучательные каналы рекомбинации. Однако влияние йодидов на рекомбинационную люминесценцию в работе не рассматривали. В работе [20] показано, что фотокаталитическая активность КТ диоксида олова (SnO_2) при обработке йодом возрастает более чем в 4 раза. В спектрах люминесценции обнаружены две полосы, которые авторы ассоциировали с экситонной и дефектной люминесценцией. Для йодированного образца показано перераспределение интенсивности в пользу экситонной полосы, что косвенно указывает на эффективную пассивацию атомами йода поверхностных дефектов КТ. Кроме того, методами XPS и EXAFS были проведены структурные исследования КТ, указывающие на то, что атомы йода находятся исключительно на интерфейсе КТ и не встраиваются в кристаллическую решетку.

В работе [18] также установлено увеличение эффективности солнечного преобразования до 10% при обработке солнечных элементов на основе пленок КТ PbS йодидом 1-этил-3-метилимидазолия. При этом отмечен рост квантового выхода экситонной люминесценции и тушение рекомбинационной полосы. Однако последующее увеличение соотношения I/Pb приводило к возникновению глубоких ловушек, что связано с образованием незаряженных атомов свинца на поверхности КТ. Интересный результат был получен в работе [21] для кремниевых КТ, поверхность которых обрабатывали бромом, хлором и йодом. При обработке поверхности галогенами средний диаметр нанокристаллов в ансамбле не менялся и находился в диапазоне 3–3.4 нм. Однако использование разных галогенов приводило к смещению пика люминесценции от 420 нм к 580 и 720 нм для хлорированных, бромированных и йодированных КТ соответственно.

Приемы постсинтетической обработки фоточувствительных материалов галогенсодержащими реактивами известны также и для пленок сульфида свинца. Так, в работе [22] показано, что применение NH_4I на стадии синтеза пленки способствует уменьшению размеров зерен и сопровождается встраиванием до 3.7 ат. % йода в кристаллическую решетку PbS. Установлено, что кристаллическая структура сохраняется, но увеличивается параметр решетки от 0.59315 до 0.59442 нм, а длинноволновый край спектра фоточувствительности смеща-

ется в коротковолновую сторону от 3.0 к 2.8 мкм, что определяется формированием фазы PbI_2 .

Таким образом, имеются отдельные исследования, свидетельствующие о влиянии процесса галогенирования КТ на их кристаллическую и электронную структуру. Показано, что обработка ионами галогенов различных по химическому составу нанокристаллов сопровождается ростом эффективности работы фотодетекторов и фотокаталитических сенсibilizаторов. Однако экспериментальные данные, касающиеся влияния на люминесценцию КТ PbS обработки ионами галогенов, фрагментарны и не позволяют ответить на вопрос, как влияет галогенирование КТ PbS на процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации в них.

Целью данной работы является изучение влияния йодида калия на параметры люминесценции и свойства мелких локализованных состояний в коллоидных КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой (КТ PbS/TGA).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КТ PbS получали методом коллоидного водного синтеза с использованием в качестве лиганда TGA. Методика синтеза основана на приемах, реализованных нами ранее для получения коллоидных растворов КТ сульфидов серебра и кадмия [23–25]. В качестве прекурсоров свинца и серы выступали нитрат свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) и сульфид натрия (Na_2S) соответственно. Сначала 1.5 ммоль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды и вносили тиогликолевую кислоту (3 ммоль). Далее уровень pH повышали до 10 добавлением NaOH (1 М), что позволило получить прекурсор $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{COONa})_2$. Добавление водного раствора Na_2S (0.85 ммоль) сопровождалось изменением цвета на коричневый, что свидетельствовало о формировании КТ PbS/TGA. Для последующего йодирования КТ в полученный раствор добавляли водный раствор йодида калия (KI). Водный раствор KI получали, растворяя 60 ммоль KI в 10 мл дистиллированной воды.

Структурные исследования образца осуществляли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Германия) и рентгеновской дифракции, выполненной на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) для изучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$. По микрофотографиям ПЭМ устанавливали дисперсию КТ в образце по размерам.

Спектры оптического поглощения регистрировали спектрометром USB2000+ (Ocean optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean optics, USA). Спектры люминесценции в ИК-области записывали с использованием фотоприемника PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным уси-

лителем и дифракционного монохроматора с решеткой 600 nm^{-1} . Спектры люминесценции корректировали на спектральную характеристику аппаратуры, измеренную при помощи эталонной вольфрамовой лампы накаливания с известной цветовой температурой.

Квантовый выход люминесценции для КТ PbS и КТ PbS(KI) определяли относительным методом с использованием выражения

$$QY = QY_r \frac{I D_r n^2}{I_r D n_r^2}, \quad (1)$$

где QY_r – квантовый выход люминесценции эталона, I и I_r – интегральные интенсивности в полосе люминесценции образца и эталона, D и D_r – оптические плотности на длине волны возбуждения для образца и эталона, n и n_r – коэффициенты преломления раствора образца и эталона соответственно. В ходе измерения квантового выхода люминесценции оптическая плотность образца и эталона была одинакова и составляла 0.1 на длине волны возбуждения люминесценции. В качестве растворителя КТ выступала дистиллированная вода ($n = 1.33$ [26]). В качестве эталона для измерения квантового выхода люминесценции КТ в ближней ИК-области был краситель индоцианин зеленый (ICG), растворенный в DMSO с $QY = 12\%$ в области 800 нм [27] ($n_r = 1.47$ [28]).

Для записи спектров возбуждения люминесценции использовали лампу накаливания мощностью 400 Вт и второй монохроматор с дифракционной решеткой 1200 nm^{-1} , что позволяло получить область возбуждения от 500 до 1300 нм при мощности в 200 мкВт.

Для получения информации о свойствах мелких локализованных состояний использовали методику термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [29–31]. Образцы помещали в криостат и охлаждали жидким азотом до 80 К с постоянной скоростью 0.1 К/с. После этого образцы выдерживали при низкой температуре, а затем нагревали с той же скоростью. На протяжении всего измерения происходили возбуждение люминесценции образцов и регистрация интенсивности люминесценции. По полученным результатам строили разностные кривые, по которым была проведена оценка энергии термоионизации мелких локализованных состояний в рамках модели оптических переходов, выбранной в КТ PbS на основании данных [32–34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения образцов КТ PbS и гистограмма распределения наночастиц по размеру. Исходный образец представлял собой отдельные наночастицы средним размером порядка 3 нм с дисперсией примерно

25–30%. Для образцов КТ PbS, обработанных раствором KI (далее КТ PbS(KI)), на ПЭМ-изображениях обнаружены структуры со средним размером порядка 20–25 нм. Для этих структур хорошо различимы цепочки, состоящие из наночастиц. Оценка расстояния между темными полосами позволяет заключить, что они состоят из наночастиц со средним размером порядка 2.7 нм. Таким образом, обработка исходного раствора КТ PbS йодидом калия сопровождается некоторым уменьшением среднего размера наночастиц в ансамбле и сборкой их в сверхрешетку. Ранее в литературе не сообщалось о возможности формирования сверхрешетки из КТ PbS при их обработке раствором KI [17].

На рис. 2 представлена рентгеновская дифракция исследуемых образцов. Для исходного образца PbS обнаружены хорошо различимые рефлексы при углах 2θ 25.9°, 30.1°, 43.05°, соответствующие кубической модификации кристалла PbS. Все рефлексы оказались заметно уширенными. Оценка области когерентного рассеяния с помощью формулы Шерера [35]

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где d – размер в нм, λ – длина волны рентгеновского излучения 0.15405 нм, β – ширина пика дифракции на половине высоты в радианах (использовали пик 220, поскольку он не перекрывается с другими рефлексами), θ – угол Брэгга, дала величину порядка 3–3.5 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Таким образом, образец представляет собой набор нанокристаллов PbS со средним размером около 3 нм.

Аналогичный анализ рентгеновской дифракции был проведен для образца PbS(KI). Как и для исходного образца, были обнаружены рефлексы при углах 2θ 25.9°, 30.1°, 43.05°. Оценка размера кристаллов, проведенная по формуле Шерера, дала значение 2.5–3 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что при обработке раствора КТ PbS кристаллическая структура остается стабильной, при этом размер КТ уменьшается. Значения углов дифракции 2θ для каждой атомной плоскости в результате обработки КТ PbS раствором KI остаются практически без изменений, что указывает на постоянство периода кристаллической решетки. Таким образом, можно предположить, что обработка КТ раствором KI ограничивается преимущественно воздействием последнего на интерфейсы нанокристаллов, поскольку встраивание ионов йода в кристаллическую структуру PbS сопровождается изменением периода решетки [22].

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения и спектры люминесценции КТ PbS. Край спектра поглощения, расположенный в области около 1000 нм, оказался сдвинутым в коротковолновую сторону относительно края поглощения

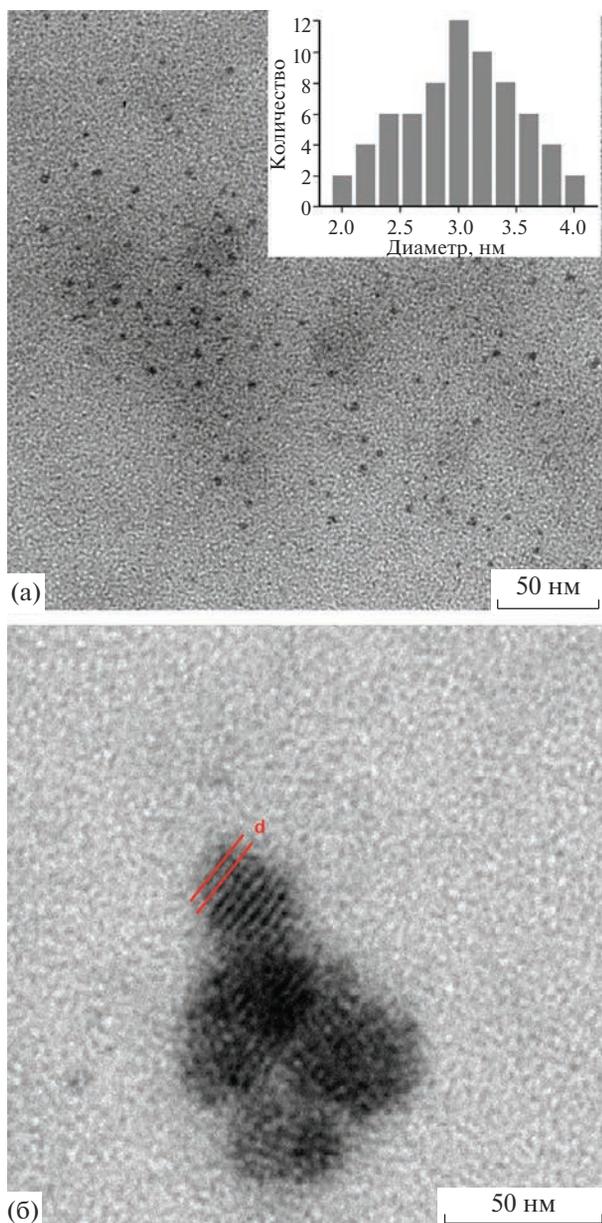


Рис. 1. ПЭМ-изображения исходного образца (а) и с добавлением KI (б).

массивного PbS (0.41 эВ [8]) для обоих образцов, что указывает на квантовое ограничение носителей заряда. В спектрах поглощения отсутствует экситонная структура, что свойственно КТ, синтезированным при комнатной температуре в воде [23]. Для таких полупроводниковых нанокристаллов форма спектра поглощения определяется не только переходами между квантово-размерными состояниями нанокристалла, но и переходами с участием локализованных состояний [12]. Кроме того, отсутствие экситонной структуры в спектре поглощения связано с дисперсией КТ в образцах по

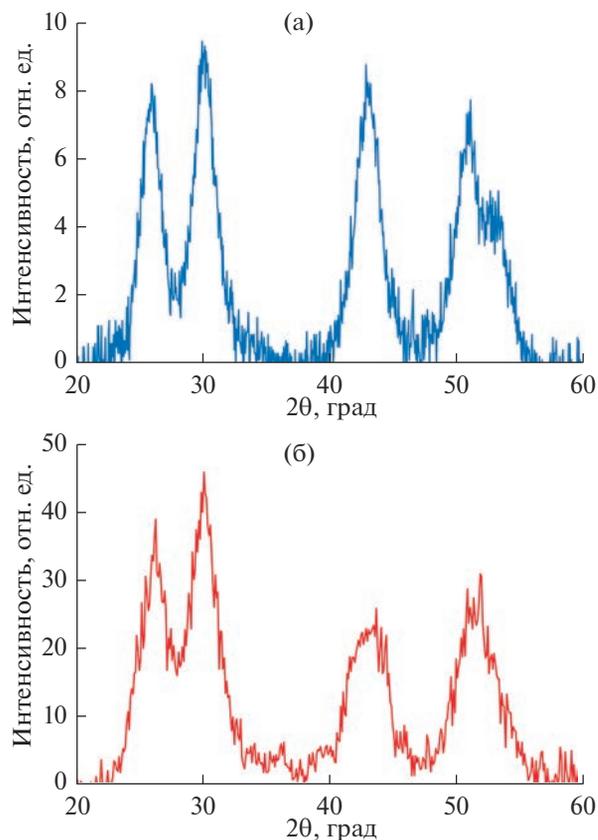


Рис. 2. Рентгеновская дифракция исходных КТ (а) и КТ с добавлением KI (б).

размеру. При обработке КТ PbS раствором KI наблюдается некоторое уменьшение оптической плотности по всему спектру без изменения формы. С течением времени обработки наблюдается выпадение осадка. При этом доля осажденных КТ PbS может быть легко оценена по уменьшению оптической плотности в области от 400 до 700 нм. Оказывается, что в осадок выпадает не более 15% нанокристаллов.

В спектрах люминесценции исходных образцов КТ PbS обнаружена одна несимметричная полоса с максимумом при 1120 нм полушириной 250 нм и крылом на длинноволновом краю. Исследуемым ансамблям КТ PbS свойственны заметная дисперсия по размеру и сложный спектральный контур люминесценции. Кроме того, для КТ PbS, синтезированных в воде, часто обнаруживается полоса рекомбинационной люминесценции [36]. В работах [33, 34] предполагается, что эта полоса связана с излучательной рекомбинацией электрона, локализованного на центре свечения с дыркой, расположенной в валентной зоне. Поскольку в спектрах поглощения отсутствует экситонная структура, установление механизма люминесценции на основании стока сдвига для исследуемых нами образцов затруднено. В результате обработки КТ PbS

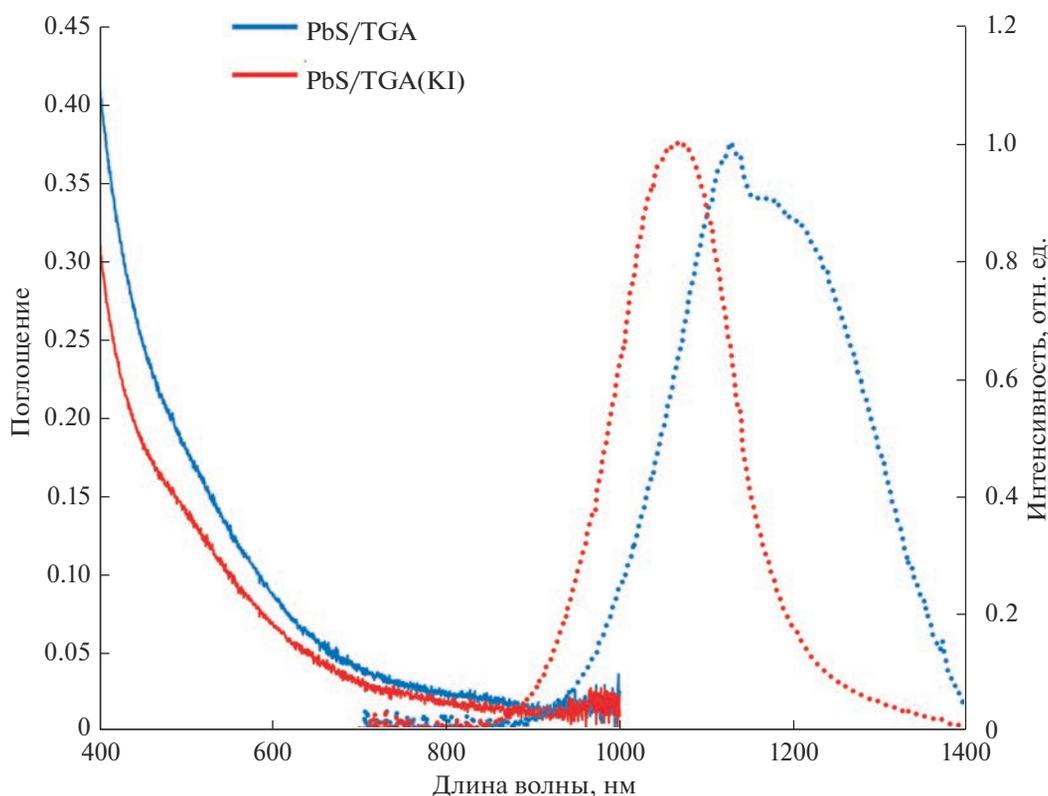


Рис. 3. Спектры оптического поглощения и люминесценции.

раствором KI пик люминесценции смещается в коротковолновую сторону к 1060 нм, полуширина уменьшается до 150 нм, а интенсивность люминесценции увеличивается до 10 раз. Оценка квантового выхода люминесценции относительным методом показала для исходного образца величину около 1%, а для обработанного KI – 10%.

Для установления величины стокова сдвига использовали методику спектров возбуждения люминесценции. В отличие от спектров поглощения спектры возбуждения люминесценции определяются излучением только тех КТ, которые излучают на длине волны регистрации свечения. Таким образом, методика измерения спектров возбуждения обеспечивает селективность регистрации в спектрах поглощения от КТ близкого размера. На рис. 4 представлены спектры возбуждения люминесценции, записанные для исходного образца как в максимуме при 1120 нм, так и в области длинноволновой спектральной особенности при 1250 нм. Для КТ PbS, обработанных KI, спектры возбуждения регистрировали только в максимуме полосы люминесценции – при 1060 нм. Для люминесценции, регистрируемой на длине волны 1120 нм, в спектре ее возбуждения присутствует хорошо разрешенный максимум в области 960 нм, сдвинутый в коротковолновую сторону относительно длины волны регистрации свечения на

0.16 эВ. Величина стокова сдвига позволяет отнести этот пик к экситонной люминесценции [37, 38]. Напротив, в спектре возбуждения люминесценции при регистрации свечения в области 1250 нм отсутствует максимум, а длинноволновый край спектра возбуждения располагается в области 950 нм, т.е. стоков сдвиг заметно возрастает – до 0.3 эВ. Этот факт позволяет отнести длинноволновую компоненту к рекомбинационной люминесценции [36]. По-видимому, условия синтеза КТ PbS, покрытых молекулами TGA, способствуют формированию интерфейсных дефектов, являющихся центрами излучательной рекомбинации [36].

В спектре возбуждения люминесценции КТ PbS(KI) присутствует хорошо различимый максимум при 900 нм. Стоков сдвиг составил величину 0.17 эВ, что указывает на возникновение люминесценции в результате излучательной аннигиляции экситона [37, 38]. Таким образом, обработка КТ PbS водным раствором KI сопровождается значительным разгоранием экситонной люминесценции, коротковолновым сдвигом пика свечения и подавлением ловушечной люминесценции. Эти проявления могут быть вызваны более оптимальной пассивацией поверхностных дефектов для КТ PbS при обработке KI, являющихся центрами свечения.

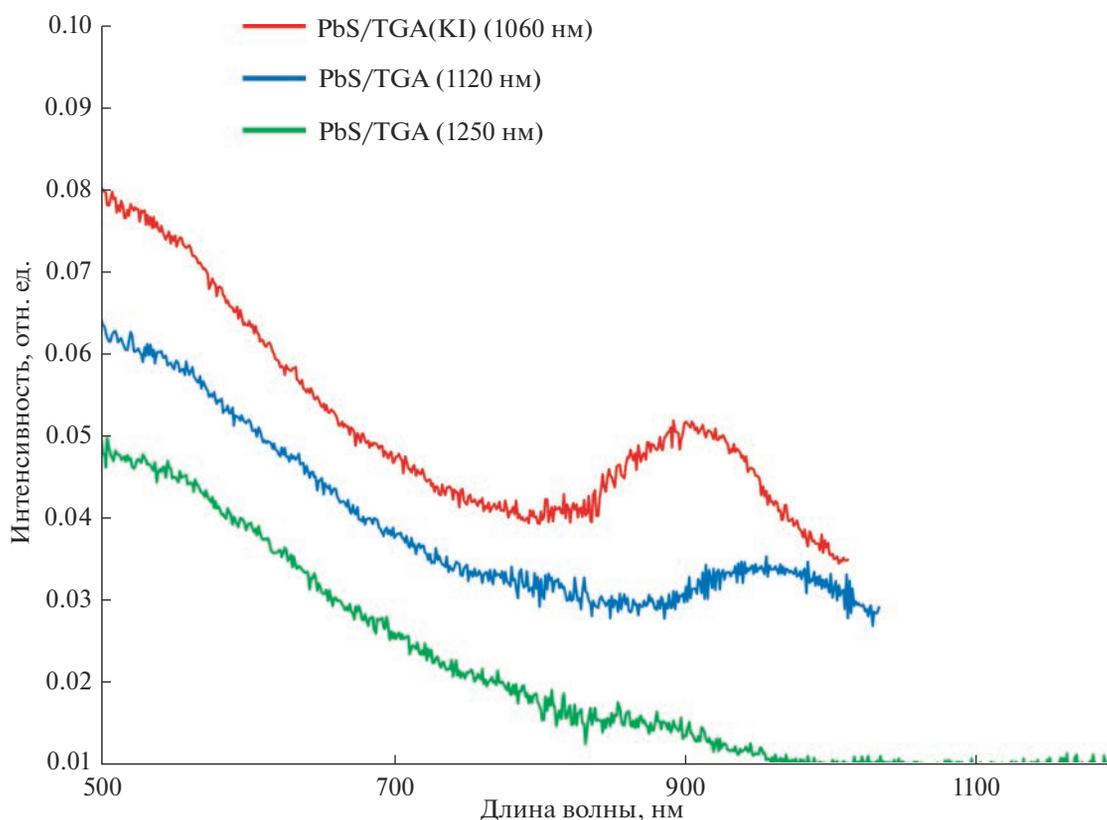


Рис. 4. Спектры возбуждения КТ PbS и PbS(KI).

Оценка среднего размера КТ PbS по эмпирической формуле [39]

$$E = 0.41 + \frac{1}{0.0252D^2 + 0.283D}, \quad (3)$$

где D – диаметр КТ PbS в нм, E – энергия пика экситонного поглощения (3.1 и 2.9 нм для КТ PbS и КТ PbS(KI) соответственно). Оказалось, что действительно обработка КТ раствором KI сопровождается некоторым уменьшением среднего размера нанокристаллов. Таким образом, оценки размеров КТ по данным ПЭМ, рентгеновской дифракции и по эмпирической формуле коррелируют.

При обработке КТ PbS раствором KI, по-видимому, происходит преобразование интерфейсов нанокристаллов, сопровождающееся ростом квантового выхода люминесценции. При этом возможно преобразование других типов дефектов, не участвующих напрямую в люминесценции, но способных захватывать носители заряда. Для их контроля использовали метод ТСЛ, основанный на анализе температурных зависимостей интенсивности свечения при охлаждении и нагревании образца. Освобождающиеся при некоторой температуре в процессе нагрева образца носители заряда дают дополнительный вклад в интенсивность свечения. Таким образом, кривые термовысвечивания, получа-

емые как разность интенсивности при нагреве и охлаждении для каждой температуры, содержат информацию о локализованных состояниях.

Для образцов КТ PbS и PbS(KI) на кривых термовысвечивания присутствуют два разрешенных пика: при 190–210 и 260–270 К (рис. 5), что позволяет предположить присутствие двух типов мелких ловушек в обоих образцах. Температура максимумов пиков термовысвечивания практически не изменяется в результате обработки КТ раствором KI, при этом на 30% уменьшается концентрация локализованных состояний, ответственных за пик при температуре 190–210 К, и на 20–25% возрастает – при 260–270 К.

В работе [32] продемонстрировано наличие в КТ PbS локализованных состояний вблизи потолка валентной зоны, являющихся дырочными ловушками. Также в работах [33, 34] предполагается, что свечение в ловушечной полосе люминесценции возникает в результате рекомбинации локализованного на центре свечения электрона с дыркой, расположенной в валентной зоне КТ. Эти два факта позволяют сформулировать схему фотопроцессов, происходящих при регистрации ТСЛ. Модель, позволяющая определить глубины локализованных состояний, представлена на рис. 6. Она включает в себя излучательную

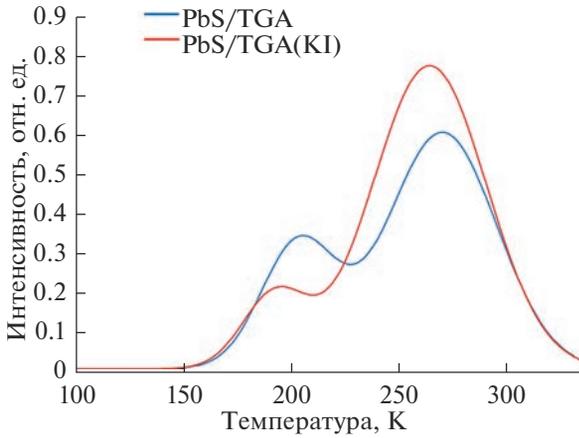


Рис. 5. Разностные кривые термовысвечивания.

аннигиляцию экситона (γ_1); безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \exp(-\Delta E_1/kT)$; захват электрона на центр люминесценции (γ_2'); термический выброс электрона с центра люминесценции $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \exp(-\Delta E_2/kT)$; захват дырок на мелкие ло-

вушки δ_3' и δ_4' ; термический выброс дырок с локализованных состояний $\delta_3''(T) = \delta_3''(0) \exp(-E_3/kT)$ и $\delta_4''(T) = \delta_4''(0) \exp(-E_4/kT)$.

Система кинетических уравнений при учете перечисленных процессов приведена ниже:

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G + \gamma_2'' n_2 - \left[(\gamma_1 + \gamma_1') n_0 + \gamma_2' \right] n_1, \\ \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 (n_0 \gamma_2 + \gamma_2''), \\ \dot{n}_0 = G - \gamma_2 n_0 n_2 - (\gamma_1 + \gamma_1') n_0 n_1, \end{cases} \quad (4)$$

где n_0 – населенность уровня $1S^h$ дырками, n_i – населенность i -го уровня электронами, G – интенсивность возбуждения КТ.

Систему (2) решали численно. Подробно методика вычисления описана ранее [29–31]. Оказалось, что глубина ловушек составляет 0.17 эВ (пик при 190–210 К) и 0.25 эВ (пик при 260–270 К). При этом обработка КТ раствором KI кардинально не меняет структуру ловушек, проявляющихся в ТСЛ. В пределах 25–30% изменяется концентрация ловушек каждого типа. В работе [17] авто-

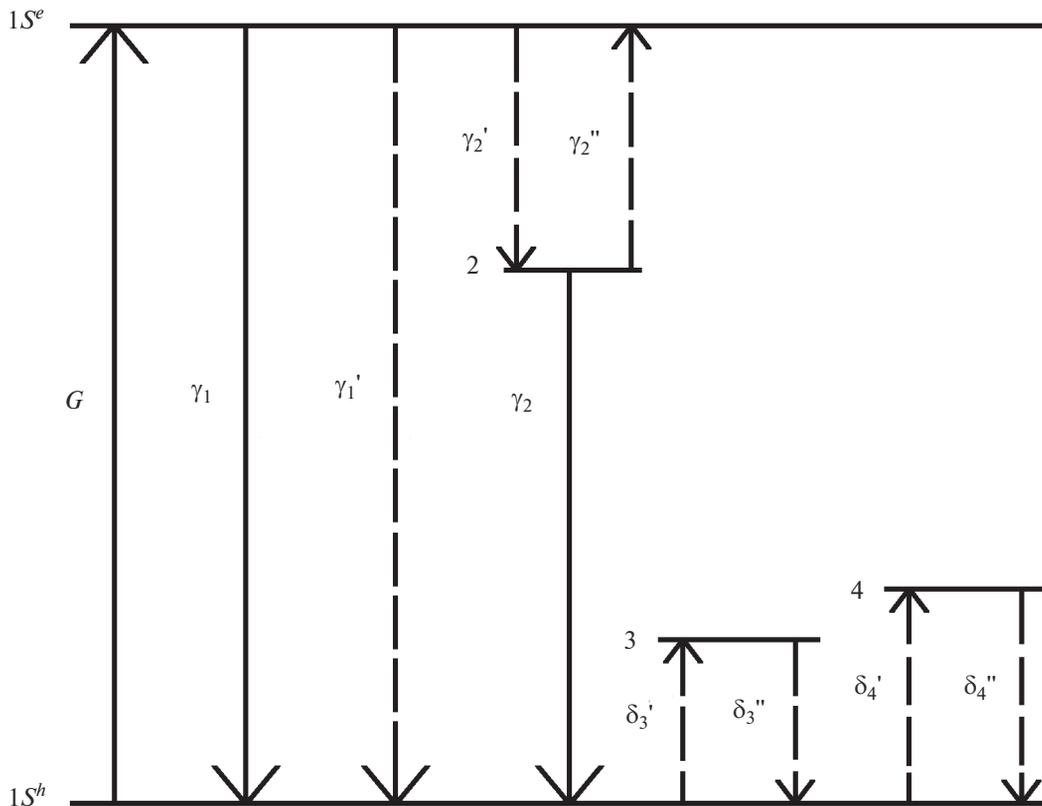


Рис. 6. Схема уровней и соответствующих переходов для КТ PbS.

рами предполагается, что обработка поверхности КТ PbS йодидом калия приводит к пассивации как незаряженных атомов свинца, так и незаряженных атомов серы. Можно предположить, что в нашем случае мелкие ловушки в КТ PbS/TGA обусловлены не только такими дефектами на интерфейсах, но и межзельными ионами, не чувствительными к пассивации интерфейсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований закономерностей ИК-люминесценции для коллоидных КТ PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты (КТ PbS/TGA) и обработанных раствором KI (КТ PbS/TGA(KI)). Обнаружено, что обработка КТ PbS/TGA раствором KI сопровождается ростом квантового выхода люминесценции на порядок – с 1 до 10%. При этом сложная полоса люминесценции для КТ PbS/TGA с пиком при 1120 нм и плечом при 1250 нм претерпевает коротковолновый сдвиг к 1060 с уменьшением ее ширины.

Стоксов сдвиг, определенный как разница энергий между пиком экситонного поглощения в спектре возбуждения и максимумом полос люминесценции, оказался равным 0.16 и 0.17 эВ для КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA(KI), что позволило отнести свечение к экситонному. Для длинноволновой особенности при 1250 нм экситонная структура в спектре возбуждения люминесценции не обнаружена, а стоксов сдвиг относительно края полосы возбуждения был более 0.3 эВ, что позволило отнести длинноволновое плечо полосы к рекомбинационной люминесценции. Сделано заключение о том, что обработка КТ PbS/TGA раствором KI улучшает пассивацию интерфейса КТ, что приводит к снижению вклада в наблюдаемую люминесценцию рекомбинационной компоненты. Исследование мелких локализованных состояний по методике ТСЛ в диапазоне температур от 80 до 350 К показало существование двух типов локализованных состояний.

Численное решение системы балансных уравнений, описывающих процесс фотолюминесценции при нагревании образца КТ PbS/TGA, позволило определить глубины локализованных состояний как 0.17 и 0.25 эВ. Оказалось, что раствор KI слабо влияет на концентрацию локализованных состояний. Предполагается, что обнаруженные ловушки преимущественно связаны с межзельными ионами и не связаны с оборванными связями поверхностных атомов свинца и серы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 22-12-00232.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shehab M., Ebrahim S., Soliman M.* Graphene Quantum Dots Prepared from Glucose as Optical Sensor for Glucose // *J. Lumin.* 2017. V. 184. P. 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.006>
2. *Chen F., Lin Q., Shen H., Tang A.* Blue Quantum Dot-Based Electroluminescent Light-Emitting Diodes // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. P. 1340–1365. <https://doi.org/10.1039/D0QM00029A>
3. *Bai Z., Ji W., Han D., Chen L., Chen B., Shen H., Zou B., Zhong H.* Hydroxyl-Terminated CuInS₂ Based Quantum Dots: Toward Efficient and Bright Light Emitting Diodes // *Chem. Mater.* 2016. P. 28. № 4. P. 1085–1091. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04480>
4. *Peng Y., Wang G., Yuan C., He J., Ye S., Luo X.* Influences of Oxygen Vacancies on the Enhanced Nonlinear Optical Properties of Confined ZnO Quantum Dots // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 739. P. 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.250>
5. *Xu G., Zeng S., Swihart M., Yong K.-T., Prasad P.* New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 12234–12327. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00290>
6. *Zebibula A., Alifu N., Xia L., Sun C., Yu X., Xue D., Liu L., Li G., Qian J.* Ultrastable and Biocompatible NIR-II Quantum Dots for Functional Bioimaging // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. P. 1703451. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703451>
7. *Yin X., Zhang C., Guo Y., Yang Y., Xing Y., Que W.* PbS QD-Based Photodetectors: Future-Oriented Near-Infrared Detection Technology // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 417–438. <https://doi.org/10.1039/D0TC04612D>
8. *Scanlon W.W.* Recent Advances in the Optical and Electronic Properties of PbS, PbSe, PbTe and Their Alloys // *J. Phys. Chem. Solids.* 1959. V. 8. P. 423–428. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)
9. *Warner J.H., Thomsen E., Watt A.R., Heckenberg N.R., Rubinsztein-Dunlop H.* Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy of Ligand-Capped PbS Nanocrystals // *Nanotech.* 2005. V. 16. P. 175–179. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/001>
10. *Torres-Gomez N., Garcia-Gutierrez D.F., Lara-Canche A.R., Triana-Cruz L., Arizpe-Zapata J.A., Garcia-Gutierrez D.I.* Absorption and Emission in the Visible Range by Ultra-Small PbS Quantum Dots in the Strong Quantum Confinement Regime with S-Terminated Surfaces Capped with Diphenylphosphine // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 860. P. 158443–158454. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158443>
11. *Kim D., Kuwabara T., Nakayama M.* Photoluminescence Properties Related to Localized States in Colloidal PbS Quantum Dots // *J. Lumin.* 2006. V. 119–120. P. 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.033>
12. *Gilmore R.H., Liu Y., Shcherbakov-Wu W., Dahod N.S., Lee E.M.Y., Weidman M.C., Jean H.Li.J., Bulovic V., Willard A.P., Grossman J.C., Tisdale W.A.* Epitaxial Dimers and Auger-Assisted Detrapping in PbS Quantum

- Dot Solids // Matter. 2019. V. 1. № 1. P. 250–265.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.015>
13. *Nakashima S., Hoshino A., Cai J., Mukai K.* Thiol-Stabilized PbS Quantum Dots With Stable Luminescence in the Infrared Spectral Range // *J. Cryst. Growth*. 2013. V. 378 P. 542–545.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.024>
 14. *Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zacharevich G.B., Yumashev K.V.* Wavelength-Tunable Absorption and Luminescence of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-NaF}$ Glasses With PbS Quantum Dots // *J. Lumin.* 2013. V. 143. P. 418–422.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.057>
 15. *Kolobkova E., Lipatova Z., Abrshin A., Nikonorov N.* Luminescent Properties of Fluorine Phosphate Glasses Doped with PbSe and PbS Quantum Dots // *Opt. Mater.* 2017. V. 65. P. 124–128.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.033>
 16. *Sadovnikov S.I., Rempel A.A.* Nonstoichiometric Distribution of Sulfur Atoms in Lead Sulfide Structure // *Dokl. Phys. Chem.* 2009. V. 428. № 1. P. 167–171.
<https://doi.org/10.1134/S0012501609090024>
 17. *Hu L., Lei Q., Guan X., Patterson R., Yuan J., Lin C.-H., Kim J., Gang X., Younis A., Wu X., Liu X., Wan T., Chu D., Wu T., Huang S.* Optimizing Surface Chemistry of PbS Colloidal Quantum Dot for Highly Efficient and Stable Solar Cells via Chemical Binding // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. P. 2003138.
<https://doi.org/10.1002/advs.202003138>
 18. *Stavriniadis A., Pradhan S., Papagiorgis P., Itskos G., Konstantatos G.* Suppressing Deep Traps in PbS Colloidal Quantum Dots via Facile Iodide Substitutional Doping for Solar Cells with Efficiency >10% // *ACS Energy Lett.* 2017. V. 2. № 4. P. 739–744.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00091>
 19. *Ip A.H., Thon S.M., Hoogland S., Voznyy O., Zhitomirsky D., Debnath R., Lavina L., Rollny L.R., Carey G.H., Fisher A., Kemp K.W., Kramer I.J., Ning Z., Labelle A.J., Chou K.W., Amassian A., Sargent E.H.* Hybrid Passivated Colloidal Quantum Dot Solids // *Nat. Nanotech.* 2012. V. 7. P. 577–582.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.127>
 20. *Li P., Lan Y., Zhang Q., Zhao Z., Pullerits T., Zheng K., Zhou Y.* Iodinated SnO_2 Quantum Dots: A Facile and Efficient Approach to Increase Solar Absorption for Visible-Light Photocatalysis // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. № 17. P. 9253–9262.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01530>
 21. *Dasog M., Bader K., Veinot J.G.C.* Influence of Halides on the Optical Properties of Silicon Quantum Dots // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 1153–1156.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00115>
 22. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И., Поздин А.В., Борисова Е.С., Анохина И.А.* Структурные характеристики и фотоэлектрические свойства химически осажденных пленок PbS, легированных йодом // *Неорган. материалы*. 2023. Т. 59. № 4. С. 363–373.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23040061>
 23. *Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V.* IR luminescence Mechanism in Colloidal Ag_2S Quantum Dots // *J. Lumin.* 2020. V. 227. P. 117526.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
 24. *Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Zvyagin A.I., Vinokur Y.A.* Size-Dependent Optical Properties of Colloidal CdS Quantum Dots Passivated by Thioglycolic Acid // *Semiconductors*. 2018. V. 52. № 9. P. 1137–1144.
<https://doi.org/10.1134/S1063782618090087>
 25. *Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Kondratenko T.S., Perepelitsa A.S., Aslanov S.V., Khokhlov V.U., Tatyana E.P., Matsukovich A.S.* Effect of Thioglycolic Acid Molecules on Luminescence Properties of Ag_2S Quantum Dots // *Opt. Quant. Electron.* 2020. V. 52. P. 198–1–23.
<https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
 26. *Kedenburg S., Vieweg M., Gissibl T., Giessen H.* Linear Refractive Index and Absorption Measurements of Nonlinear Optical Liquids in the Visible and Near-Infrared Spectral Region // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. № 11. P. 1588–1611.
<https://doi.org/10.18419/opus-5686>
 27. *van Leeuwen F.W.B., Cornelissen B., Caobelli F., Evangelista L., Rbah-Vidal L., Vecchio D., Xavier C., Barbet J., de Jong M.* Generation of Fluorescently Labeled Tracers – which Features Influence the Translational Potential? // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2017. V. 2. № 15.
<https://doi.org/10.1186/s41181-017-0034-8>
 28. *Kozma I.Z., Krok P., Riedle E.* Direct Measurement of the Group-Velocity Mismatch and Derivation of the Refractive-Index Dispersion for a Variety of Solvents in the Ultraviolet // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2005. V. 22. № 7. P. 1479–1485.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.001479>
 29. *Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Latyshev A.N., Kotko A.S.* Thermostimulated Luminescence of Colloidal Ag_2S Quantum Dots // *J. Lumin.* 2018. V. 198. P. 357–363.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.009>
 30. *Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Aslanov S.V.* Control the Shallow Trap States Concentration During the Formation of Luminescent Ag_2S and $\text{Ag}_2\text{S/SiO}_2$ Core/Shell Quantum Dots // *J. Lumin.* 2022. V. 243. P. 118616–1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118616>
 31. *Smirnov M.S., Baganov O.V., Tikhomirov S.A., Ovchinnikov O.V., Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S.* Decay of Electronic Excitations in Colloidal Thioglycolic Acid (TGA)-Capped CdS/ZnS Quantum Dots // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. № 11. P. 376–1–13.
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-4067-4>
 32. *Hwang G.W., Kim D., Cordero J.M., Wilson M.W.B., Chuang C.-H.M., Grossman J.C., Bawendi M.G.* Identifying and Eliminating Emissive Sub-bandgap States in Thin Films of PbS Nanocrystals // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 4481–4486.
<https://doi.org/10.1002/adma.201501156>
 33. *Giansante C., Infante I.* Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: A Combined Experimental and Theoretical Perspective // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8.

- № 20. P. 5209–5215.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02193>
34. *Voznyy O., Thon S.M., Ip A.H., Sargent E.H.* Dynamic Trap Formation and Elimination in Colloidal Quantum Dots // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 987–992.
<https://doi.org/10.1021/jz400125r>
35. *Sherrer P.* Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur Con Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Gott.* 1918. V. 26. P. 98–100.
36. *Гревцева И.Г., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Чирков К.С.* Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты // *Конденс. среды межфаз. границ.* 2023. Т. 25. № 2. С. 182–189.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>
37. *Caram J.R., Bertram S.N., Utzat H., Hess W.R., Carr J.A., Bischof T.S., Beyler A.P., Wilson M.W.B., Bawendi M.G.* PbS Nanocrystal Emission Is Governed by Multiple Emissive States // *Nano Lett.* 2016. V. 16. P. 6070–6077.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02147>
38. *Grevtseva I., Chevychelova T., Ovchinnikov O., Smirnov M., Kondratenko T., Khokhlov A., Astashkina M., Chirkov K.* Size Effect Features and Mechanism of Luminescence of Colloidal PbS Quantum Dots, Passivated with Thioglycolic Acid // *Opt. Quant. Electron.* 2023. V. 55. № 433.
<https://doi.org/10.1007/s11082-023-04658-3>
39. *Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., C. Martins J., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z.* Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots // *ACS Nano.* 2009. V. 3. № 10. P. 302–3030.
<https://doi.org/10.1021/nn900863a>

УДК 538.958

АНОМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ И ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ AgInSe_2

© 2023 г. А. Х. Матиев^{1, 2, *}¹Ингушский государственный университет, пр. И. Зязикова, 7, Магас, 386001 Россия²Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М.Д. Миллионщикова, пр. Х.А. Исаева, 100, Грозный, 364051 Россия

*e-mail: matiyevev-akhmet@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 21.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Из температурных зависимостей параметров кристаллической решетки монокристаллов AgInSe_2 определены значения коэффициентов температурного расширения вдоль кристаллографических направлений a и c . Установлено, что значения коэффициентов термического расширения монокристаллов AgInSe_2 вдоль направлений a и c меняют свой знак при температурах 142 и 135 К соответственно. Анализ температурной зависимости изменения ширины запрещенной зоны AgInSe_2 , проведенный по спектрам оптического поглощения, показывает, что ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом температуры в области 80–120 К и уменьшается в области 120–300 К.

Ключевые слова: монокристалл, параметр кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, характеристическая температура, электрон-фононное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0002337X23100081, EDN: ZIUBMQ

ВВЕДЕНИЕ

Соединение AgInSe_2 , принадлежит к большому классу соединений со структурой халькопирита $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ и представляет научный и практический интерес для создания различного рода оптоэлектронных приборов. Ряд кристаллов из этой группы, такие как CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , AgGaSe_2 , AgGaS_2 , являются коммерчески доступными и нашли применение в производстве приборов нелинейной оптики и солнечных элементов. В последнее время практический интерес привлекают и другие соединения данного класса, в т.ч. AgInSe_2 .

Соединение AgInSe_2 кристаллизуется в халькопиритовой структуре, в которой два вида катионов образуют упорядоченную подрешетку. Элементарная ячейка, содержащая 8 атомов (2Ag, 2In, 4Se), характеризуется наличием объемного центра и отношением осей, близким к 2 [1, 2]. Оптические спектры тонких пленок AgInSe_2 изучены в [3]. Согласно данным этой работы, ширина запрещенной зоны AgInSe_2 составляет 1.21 эВ, что согласуется с другими результатами и характеризует это соединение как подходящий материал для устройств преобразования солнечной энергии. Этот вывод

подтверждается исследованиями фотопроводимости AgInSe_2 [4, 5], а также исследованиями [6] фотоэлектрических свойств каскадного преобразователя солнечной энергии на основе соединений CuInSe_2 , AgInSe_2 и CdS с двумя переходами, которые продемонстрировали фотодиодные свойства и большой коэффициент поглощения. В [7, 8] были получены оптические функции и спектры фотолюминесценции AgInSe_2 , а также методом эмпирического псевдопотенциала рассчитана зонная структура.

Экспериментально колебательное строение AgInSe_2 изучалось лишь в работах [9, 10]. В работе [9] рассматриваемый кристалл изучался методом ИК-спектроскопии; авторы [10] сделали попытку определения неизвестных частот через известные, основываясь на связи колебательных мод E , B_1 и B_2 с колебаниями решетки сфалерита. Помимо экспериментальных, в литературе имеются два теоретических исследования динамики решетки данного соединения. В [11] в рамках феноменологического подхода впервые были рассчитаны фоннные спектры и плотности состояний AgInSe_2 в модели жестких ионов, в [12] выполнен расчет длинноволновых колебаний AgInSe_2 в модели короткодействующего силового поля. Сведений о

тепловом расширении кристаллов AgInSe_2 на данный момент нет.

Целью настоящей работы являлось исследование теплового расширения кристаллов AgInSe_2 на основе анализа температурных зависимостей коэффициентов термического расширения (КТР) и спектров поглощения вплоть до низких температур, т.к. они тесно связаны с динамикой решетки и поэтому могут привести к более глубокому пониманию физических процессов, происходящих в кристаллах $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами являлись элементы особой чистоты: Ag ОСЧ-4-11-4, In-000, Se ОСЧ-17-4. Оксидную пленку и другие загрязнения с поверхности серебра удаляли травлением в 5%-ном растворе HNO_3 в течение 8–10 мин с последующей промывкой в проточной дистиллированной воде. Ампулы для синтеза, изготовленные из толстостенного кварца, с внутренним диаметром 25 мм вначале травили 40%-ным раствором HF в течение 5 мин, интенсивно промывали дистиллированной водой, а затем отжигали в вакуумной печи при температуре 1300 К. Для предотвращения контакта расплава веществ с поверхностью кварца внутреннюю часть ампул покрывали слоем графита.

Исходное соединение получали непосредственным сплавлением компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в вакуумированных до остаточного давления 1×10^{-3} Па кварцевых ампулах. С целью уменьшения скорости протекания реакции и, как следствие, предотвращения роста давления в ампуле синтез осуществляли в двухсекционной печи. Исходные элементы в ампулах располагались таким образом, чтобы основная масса селена находилась во второй секции печи, а индий и серебро – в первой. На первой стадии синтеза температуру первой секции печи поднимали со скоростью 100 К/ч на 40–50 К выше температуры плавления соединения AgInSe_2 , т.е. до 1200 К, а температуру второй секции – со скоростью 60 К/ч до 490 К, т.е. до температуры плавления селена. После того как весь селен перегнался в основную, находящуюся в первой секции печи, часть ампулы, приступали ко второй стадии синтеза. Для этого температуру второй секции поднимали до температуры первой секции и выдерживали расплав в течение ~4 ч, подвергая его непрерывному интенсивному перемешиванию, а затем температуру медленно опускали до 800 К. Для приведения сплавов в равновесное состояние использовали гомогенизирующий отжиг при указанной температуре в течении 240 ч. Однофазность и однородность полученных соединений AgInSe_2 контролировали методами дифференциального термиче-

ского и рентгенофазового анализов. Выращивание монокристаллов AgInSe_2 осуществляли модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера. Градиент температуры в зоне кристаллизации составлял 50 К/см, а скорость опускания ампул – 0.4 мм/ч.

После предварительного ориентирования на установке РКОП в направлениях [200] и [112] отрезали плоскопараллельные пластинки, которые подвергали шлифовке и полировке. Изучение термического расширения кристаллов AgInSe_2 проводили на дифрактометре ДРОН-3. Скорость вращения детектора составляла 0.25 град/мин. Угловая отметка на ленте самопишущего потенциометра осуществлялась через каждые 0.1°. Для повышения точности исследуемый образец облучали характеристическим излучением от медной мишени, в результате чего рефлексы становились более резкими. Охлаждение образца осуществлялось с использованием низкотемпературной приставки УРНТ-180, работающей по методу обдува.

Спектры поглощения монокристаллов AgInSe_2 снимали в интервале 600–1200 нм при температурах 80–300 К с использованием модернизированного автоматизированного спектрометра СДЛ-2, приспособленного для этих целей. Образцами для исследований являлись монокристаллические пластинки AgInSe_2 толщиной 100 нм *n*-типа с концентрацией носителей $\sim 10^{18}$ см⁻³ и подвижностью ~ 40 –70 см²/(В с) при 300 К. Погрешность в определении ширины запрещенной зоны из спектров поглощения составляла не более ± 5 мэВ.

Халькопиритная решетка имеет осевую симметрию, поэтому параметры элементарной ячейки *a* и *c* независимо изменяются с температурой. Для определения температурной зависимости параметра *a* измеряли межплоскостное расстояние d_{200} , т.к. $a = 2d_{200}$. Зависимость *c*(*T*) определяли по изменению d_{112} с температурой, откуда находили параметр решетки *c* по формуле

$$c = \frac{2ad_{112}}{\sqrt{a^2 - 2d_{112}^2}}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости *a*(*T*) и *c*(*T*), определенные из $d_{200}(T)$ и $D_{112}(T)$, представлены на рис. 1. Зависимости *a*(*T*) и *c*(*T*) аппроксимировали соотношениями

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = A_0 + B_0 + \frac{C_0}{T} \\ c(T) = A_i + B_i \frac{C_i}{T} \end{array} \right\}$$

во всем температурном интервале, в результате чего были определены постоянные A_i , B_i и C_i , ко-

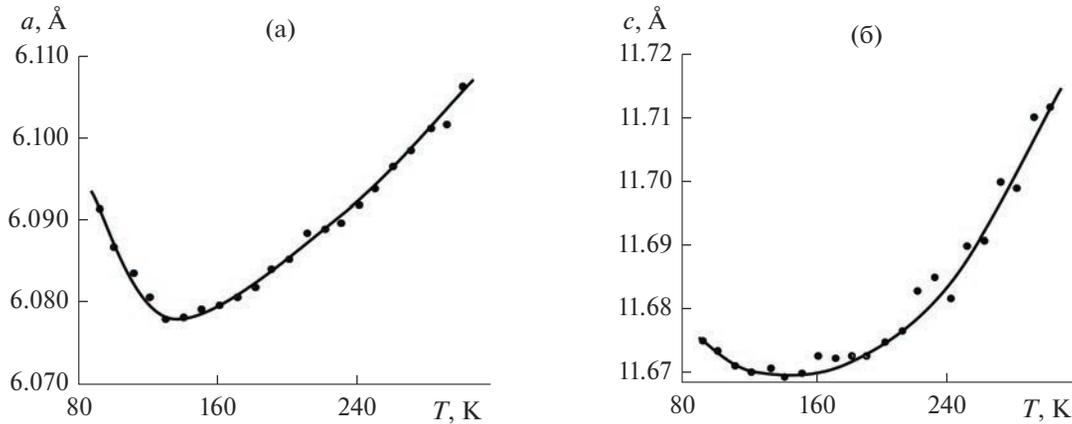


Рис. 1. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки монокристаллов AgInSe₂.

торые составили 5.97 Å, 3.27 × 10⁻⁴ Å, 6.83 Å К и 11.53 Å, 4.43 × 10⁻⁴ Å, 7.89 Å К соответственно.

Наименьшие квадраты в определении *a* и *c* экспериментально и по вышеприведенной формуле составляют

$$f_a = \sum (a_{\text{теор}} - a_{\text{эксп}})^2 = 1.70 \times 10^{-5},$$

$$f_c = \sum (c_{\text{теор}} - c_{\text{эксп}})^2 = 3.63 \times 10^{-4}.$$

Среднее квадратичное отклонение $\sigma = \sqrt{\frac{f}{N-1}}$ составило $\sigma_a = 8.99 \times 10^{-4}$ и $\sigma_c = 4.15 \times 10^{-3}$.

Из зависимостей *a*(*T*) и *c*(*T*) рассчитали значения КТР вдоль соответствующих кристаллографических направлений по формулам

$$\alpha_a = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dT}; \quad \alpha_c = \frac{1}{c_0} \frac{dc}{dT}.$$

На рис. 2 представлены температурные зависимости КТР кристаллов AgInSe₂. Анизотропия термического расширения в этих кристаллах слабо выражена, однако в области низких температур (*T* < 120 К) с уменьшением температуры отношение $\frac{\alpha_c}{\alpha_a}$ растет и составляет 1.91 и 1.41 при 80 и 300 К соответственно.

Термическое расширение кристаллов AgInSe₂ вдоль осей *a* и *c* меняет свой знак при температуре 142 и 135 К соответственно. Значения объемного КТР, рассчитанные по формуле $\alpha_V = 2\alpha_a + \alpha_c$, показали, что α_V изменяет свой знак при температуре *T*₀ = 139 К. Значение характеристической температуры изменения знака α_V очень близко по величине к температуре Дебая Θ = 138 К для кристаллов AgInSe₂ [13, 14].

Сравнивая полученные результаты с результатами исследования температурной зависимости *E_g*(*T*)

по спектрам поглощения [15–17], приходим к выводу, что объемное тепловое расширение в AgInSe₂ по сравнению с изменением *E_g*(*T*), по-видимому, доминирует во всем исследованном интервале температур. Однако соотношения между относительным изменением объема $\frac{\Delta V}{V}$ и $\frac{\Delta E_g}{E_g}$ в температурных интервалах 90 < *T* < 120 К и 140 < *T* < 300 К весьма различны, что дает основание предполагать существование конкурирующего механизма, дающего положительное изменение Δ*E_g*. При *T* > 120 К зарегистрирована [15–17] явная аномалия в поведении Δ*E_g* в том смысле, что некий “положитель-

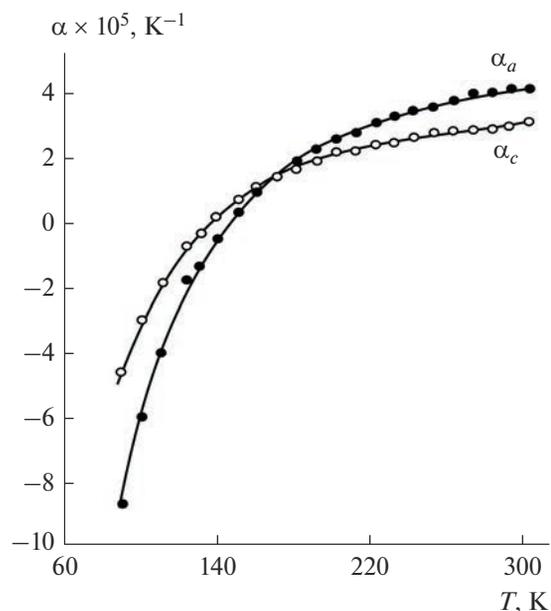


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения монокристаллов AgInSe₂.

ный” механизм почти полностью компенсирует сужение, обусловленное объемным эффектом.

Обычно термическое расширение твердых тел описывают с использованием параметров Грюнрайзена [18]. В случае с AgInSe_2 , который кристаллизуется в одноосной халькопиритовой структуре, нужно ввести два независимых параметра Грюнрайзена – γ_a и γ_c , которые связаны с КТР (α_a, α_c) соотношениями

$$\gamma_a = \frac{V_m}{C_p} [(C_{11}^s + C_{12}^s) \alpha_a + C_{13}^s \alpha_c],$$

$$\gamma_c = \frac{V_m}{C_p} [2C_{13}^s \alpha_a + C_{33}^s \alpha_c],$$

где V_m – молярный объем, C_p – удельная молярная теплоемкость при постоянном давлении, C_{ij}^s – адиабатическая постоянная жесткости [19]. На данный момент нет сведений об экспериментальных значениях C_{ij}^s и $C_p(T)$ для AgInSe в интересующей нас температурной области, и это создает трудности в проведении количественного анализа температурных зависимостей γ_a и γ_c .

Однако, не исключая других объяснений, можно предположить существование низкоэнергетических колебаний мод решетки с отрицательной модой параметров Грюнрайзена в AgInSe_2 . К сожалению, сведений о низкоэнергетических ветвях фононного спектра недостаточно.

Следует отметить согласие между температурными зависимостями ширины запрещенной зоны и параметров решетки. Аномальный характер зависимости $E_g(T)$ присущ также зависимостям $a(T)$ и $c(T)$. Этот экспериментальный факт свидетельствует о превалирующем вкладе объемного эффекта в температурную зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов AgInSe_2 .

Как уже отмечено выше, согласно существующим представлениям, температурная зависимость $E_g(T)$ в полупроводниках обуславливается термическим расширением решетки (объемный эффект) и электрон-фононным взаимодействием. Изменение знака температурного коэффициента $\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p$ свидетельствует о конкуренции двух эффектов. При этом считается, что термическое расширение обуславливает положительный температурный коэффициент E_g [20], а электрон-фононное взаимодействие – отрицательный [21]. Естественно предположить, что в AgInSe_2 вклад термического расширения преобладает ниже 120 К, а электрон-фононного взаимодействия – выше 120 К.

В работе [22] высказано предположение, что изохорическое изменение $(\partial E_g)_V$ может быть обусловлено нелинейной зависимостью E_g от межатомных

расстояний. Обобщая полученный в [22] результат на случай анизотропного кристалла, запишем

$$\langle \delta E_g \rangle = \sum_{\mu=1}^3 \langle \delta E_g \rangle_{\mu}, \quad (1)$$

$$\langle \delta E_g \rangle_{\mu} = \Xi_{\mu}^{(1)} \Delta \mu + \frac{1}{V} \sum_{f_{\mu\lambda}} \varepsilon_{f_{\mu\lambda}} \chi_{\mu} \Xi_{f_{\mu\lambda}}^{(2)},$$

где $\Delta \mu$, χ_{μ} – расширение и сжимаемость, соответствующие главному направлению μ .

Для температурной производной из (1) имеем

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V + \alpha_V \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_T;$$

$$\sum_{\mu} \alpha_{\mu} \Xi_{\mu}^{(1)} \equiv \alpha_V \left(\frac{\partial E_g}{\partial \Delta_V}\right)_T; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V} \sum_{f_{\mu\lambda}} \chi_{\mu} C_{f_{\mu\lambda}} \Xi_{f_{\mu\lambda}}^{(2)}; \quad \sum_{\mu} \alpha_{\mu} \equiv \alpha_V.$$

Здесь α_V – температурный коэффициент объемного расширения, $C_{f_{\mu\lambda}} = \partial \varepsilon_{f_{\mu\lambda}} / \partial T$ – теплоемкость осциллятора решетки (f – волновой вектор, λ – поляризация).

Ограничимся учетом вклада продольных волн, при котором

$$\langle \delta E_g \rangle = \sum_{\mu} (\Delta \mu \Xi_{\mu}^{(1)} + \langle \Delta_{\mu}^{(2)} \Xi_{\mu}^{(2)} \rangle); \quad \sum_{\mu} \alpha_{\mu} \equiv \alpha_V.$$

Используя усредненные параметры E_1 и E_2 , определяемые равенствами

$$\left(2 \frac{\delta a}{a}\right) \Xi_a^{(1)} + \left(\frac{\delta c}{c}\right) \Xi_c^{(1)} \equiv E_1 \Delta_V; \quad \sum_{\mu} \chi_{\mu} \Xi_{\mu}^{(2)} \equiv \chi E_2,$$

для высокотемпературной ($T > \Theta$) области ($\Theta = 138$ К – температура Дебая) [12, 13] получаем

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p \approx \left(E_1 + \frac{E_2}{3\gamma_G}\right) \alpha_V; \quad \alpha_V \approx \gamma_G \frac{\chi}{V} 3Nk_B, \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, γ_G – высокотемпературное значение коэффициента Грюнрайзена ($\gamma_G = 2$).

Ввиду отсутствия экспериментальных данных относительно E_1 примем, что изменение δE_g в области $T \leq 120$ К обусловлено только изменением параметров решетки a и c , т.е.

$$(\delta E_g)_{T < 100} \approx E_1 \Delta_V(T); \quad \Delta_V(T) = 2 \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta c}{c}.$$

Из хода кривых, описывающих зависимости δE_g , $a(T)$ и $c(T)$ в области $T \leq 100$ К, вытекает $\delta E_g \approx 25$ мэВ; $2 \frac{\delta a}{a} \approx -0.0033$; $\frac{\delta c}{c} \approx -0.0005$.

Для параметра E_1 это дает

$$E_1 \approx -(0.025/0.0038) \approx -6.6 \text{ эВ}.$$

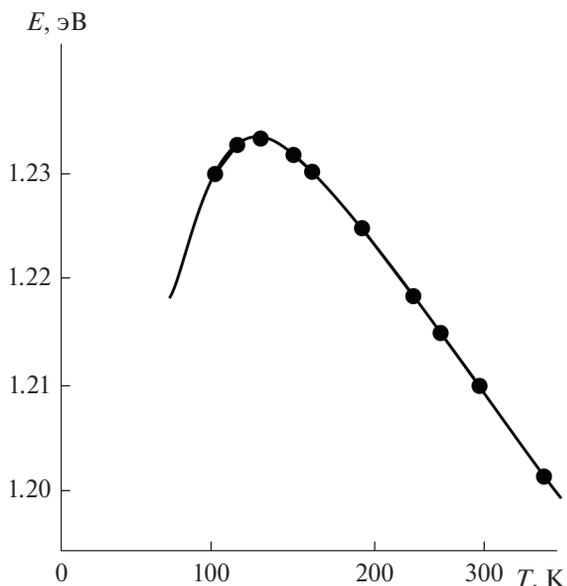


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в монокристаллах AgInSe_2 .

Из высокотемпературных зависимостей следует

$$\alpha_V = 1.15 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ и } (\partial E_g / \partial T)_p = 1.5 \times 10^{-4} \text{ эВ/К.}$$

Подстановка этих значений в (3) дает $E_2 \approx 32$ эВ. Для более точных оценок требуются экспериментальные данные по коэффициентам давления. Кроме этого, из (1) видно, что не исключено влияние поперечных волн решетке.

Из приведенного выше анализа следует, что изохорическая часть изменения $(\partial E_g)_V$ в монокристаллах AgInSe_2 имеет положительный знак, т.е.

$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V > 0$, а при высоких температурах $(\partial E_g)_V$, видимо, компенсирует отрицательный вклад от термического расширения решетки.

Нами высказано предположение, что при низких температурах вклад объемного эффекта (термического расширения решетки) в температурную зависимость E_g является преобладающим. Термическое расширение решетки при низких температурах тесно связано с динамикой решетки.

Анализ температурной зависимости изменения ширины запрещенной зоны AgInSe_2 , показывает, что ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом температуры в области 80–120 К (рис. 3) и температурный коэффициент составляет $(4.0\text{--}6.2) \times 10^{-4}$ эВ/К. В области 120–300 К ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом температуры и температурный коэффициент составляет $-(1.2\text{--}1.9) \times 10^{-4}$ эВ/К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования оптических спектров собственного поглощения и рентгенографических исследований определены температурные зависимости ширины запрещенной зоны и параметров кристаллической решетки кристаллов AgInSe_2 в диапазоне температур 80–300 К. Показано, что экспериментально обнаруженная аномальная температурная зависимость ширины запрещенной зоны при температуре 120 К является следствием аномального температурного поведения параметров кристаллической решетки $a(T)$ и $c(T)$. Выявлено, что изохорическая часть изменения $(\partial E_g)_V$ в монокристаллах AgInSe_2 при этом имеет положительный знак, т.е. $\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V > 0$. При высоких же температурах вклад $(\partial E_g)_V$ не является определяющим, а всего лишь компенсирует доминирующий отрицательный вклад от термического расширения решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матиев А.Х.* Фазовые равновесия и электронно-оптические свойства систем $\text{T}^1\text{B}^3\text{C}_2^6\text{--A}^1\text{B}^3\text{C}_2^6$ (A—Cu, Ag; B—In, Ga; C—S, Se₂): Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Ульяновск: УлГУ, 2005. 399 с.
2. *Matiev A.Kh., Uspazhiev R.T. et al.* Phasing Diagrams of $\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$ and $\text{TlInSe}_2\text{--AgInSe}_2$ Systems // *Atl. Highlights Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 1. P. 249–252.
3. *El-Korashy A., Abdel-Rahim M.A., El-Zahed H.* Optical Absorption Studies on AgInSe_2 and AgInTe_2 Films // *Thin Solid Films.* 1999. V. 338. P. 207–212.
4. *Santhosh M.C., Pradeep B.* Formation and Properties of AgInSe_2 Thin Films by Co-Evaporation // *Vacuum.* 2004. V. 72. № 4. P. 369–378.
5. *Mustafa H., Hunter D., Pradhan A.K., Roy A., Cui Y., Burger A.* Synthesis Characterization of AgInSe_2 for Application in Thin Film Solar Cells // *Thin Solid Films.* 2007. V. 515. P. 7001–7004.
6. *Абдуллаев М.А., Алхасов А.Б., Магомедова Дж.Х.* Получение и свойства каскадного преобразователя солнечной энергии с двумя гетеропереходами $\text{CuInSe}_2/\text{AgInSe}_2/\text{CdS}$ // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 3. С. 250–254. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14030014>
7. *Ozaki S., Adachi S.* Optical Properties and Electronic Band Structure of AgInSe_2 // *Phys. Status Solidi A.* 2006. V. 203. P. 2919–2923.
8. *Kishigui K., Abe K., Murakami G., Shim Y., Yoshino K., Makita K.* Study of Steady-State Photoluminescence of Crystals AgInSe_2 // *Thin Solid Films.* 2008. V. 517. № 4. P. 1445–1448.
9. *Kanellis G., Kampas K.* Far-Infrared Reflection Spectra of AgInSe_2 and AgInTe_2 // *Mater. Res. Bull.* 1978. V. 13. № 1. P. 9–12.
10. *Ohrendorf F.W., Haussler H.* Lattice Dynamics of Chalcopyrite Type Compounds. Part I. Vibrational Fre-

- quencies // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. № 3. P. 339–349.
11. *Поплавной А.С.* Зонная структура, динамика решетки и явления переноса в некоторых сложных алмазоподобных полупроводниках: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 1982. 540 с.
 12. *Ohrendorf F.W., Haeseler H.* Lattice Dynamics of Chalcopyrite Type Compounds. Part II. Calculations in a Short Range Force Field Model // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. № 3. P. 351–362.
 13. *Oshcherin B.N.* Debye Temperature and Melting Point of Ternary Chalcopyrite Semiconductor $A^I B^3 C_2^6$ В $A^2 B^4 C_2^5$ // Phys. Status Solidi A. 1976. V. 35. № 1. P. 35–41.
 14. *Ощерин Б.Н., Кожина И.И.* Прогнозирование коэффициентов термического расширения тройных полупроводников типа $A^{II} B^{IV} C_2^V$ и $A^I B^{III} C_2^{VI}$. М.: ВИНТИ, 1985. № 3573–85.
 15. *Матиев А.Х., Георгобиани А.Н.* Температурная зависимость изменения ширины запрещенной зоны $CuInSe_2$ и $AgInSe_2$ // Тр. VII Междунар. конф. “Оптика, оптоэлектроника и технологии”. Ульяновск: УГУ, 2004. С. 32.
 16. *Матиев А.Х., Успажиев Р.Т.* Характер температурной зависимости ширины запрещенной зоны в кристаллах $AgInSe_2$ // Матер. Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием “Актуальные проблемы естественных наук” (Грозный, 17.10.2020). Махачкала: АЛЕФ, 2020. С. 244–248. ISBN 978-5-00128-539-7
 17. *Matiev A., Uspazhiev R. et al.* Anomalous Character of Temperature Dependences of Some Parameters $AgInSe_2$ // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 905. P. 28–29. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/905/1/012046>
 18. *Баррет Ч.С., Массальский Т.Б.* Структура металлов. Ч. I. М.: Металлургия, 1984. С. 246–247.
 19. *Neumann H.* Nonstoichiometry and Electrical Properties of $CuGaSe_2$ and $AgInTe_2$ // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. № 1. P. k8–k11.
 20. *Бьюб Р.* Фотопроводность твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 534 с.
 21. *Long D.L.* Energy Bands in Semiconductors. N. Y.: Interscience Public, 1968. 212 p. ISBN 0470544007, 9780470544006
 22. *Фомин Н.В.* Аномальная температурная зависимость ширины запрещенной зоны собственных полупроводников // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 3. С. 553–555.

УДК 536.631

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИТЕЛЛУРИДА РУТЕНИЯ

© 2023 г. Н. А. Полотнянко^{1, *}, А. В. Тюрин², Д. А. Чареев^{1, 3}, А. В. Хорошилов², Е. А. Попов¹

¹Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19,
Московская обл., Дубна, 141982 Россия

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

³Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 4,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: polot.nat@gmail.com

Поступила в редакцию 04.07.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Работа посвящена синтезу и изучению термодинамических свойств кристаллического дителлурида рутения RuTe_2 в интервале от 10 до 965 К на основании собственных калориметрических измерений изобарной теплоемкости C_p . В низкотемпературной области 6.86–335.11 К теплоемкость синтезированного чистого, без примесей и посторонних фаз, образца измерена с помощью адиабатической калориметрии, при 315.3–965.3 К C_p исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании полученных данных выше 298 К определены эмпирические коэффициенты уравнений Майера–Келли и Ходаковского. В диапазоне 10–965 К рассчитаны величины стандартных термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса. При 298.15 К получили значения $C_p^\circ = 72.43 \pm 0.14$ Дж/(К моль), $S^\circ = 94.94 \pm 0.19$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 14.60 \pm 0.03$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 45.97 \pm 0.09$ Дж/(К моль). Применение собственного значения абсолютной энтропии, а также литературных и справочных данных позволило оценить энергию Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{RuTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -130.5 \pm 2.9$ кДж/моль.

Ключевые слова: теплоемкость, дителлурид рутения, халькогениды платиноидов, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, энтропия, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X2310010X, **EDN:** APQKFI

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является частью исследований термодинамических характеристик халькогенидов платиноидов в широком интервале температур [1, 2].

Литературные данные по термодинамическим свойствам дителлурида рутения, являющегося синтетическим теллуридовым аналогом минерала лаурита [3], ограничены одной экспериментальной работой, в которой авторы [4] с помощью адиабатического калориметра измерили энтальпии нагревания RuTe_2 в интервале 373–1473 К относительно 298 К. В работе [4] представлены сглаженные энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ К})$ вместе с полученными теплоемкостями C_p и приращениями энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(298 \text{ К})$ в интервале 100 К.

Дителлурид рутения находит широкое практическое применение [5–7]. Определение новых термодинамических характеристик для дителлурида рутения, относящегося к полупроводникам *n*-типа [8], представляет несомненный интерес, т.к. эти данные имеют важное значение при изучении природных процессов рудообразования и отложения рутениевых минералов, для прогнозирования существования стабильных комплексов этого металла в естественных условиях, а также при разработке методов извлечения рутения и других платиноидов из природных руд.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез и анализ образцов. Синтез проводился из простых веществ, взятых в стехиометрическом

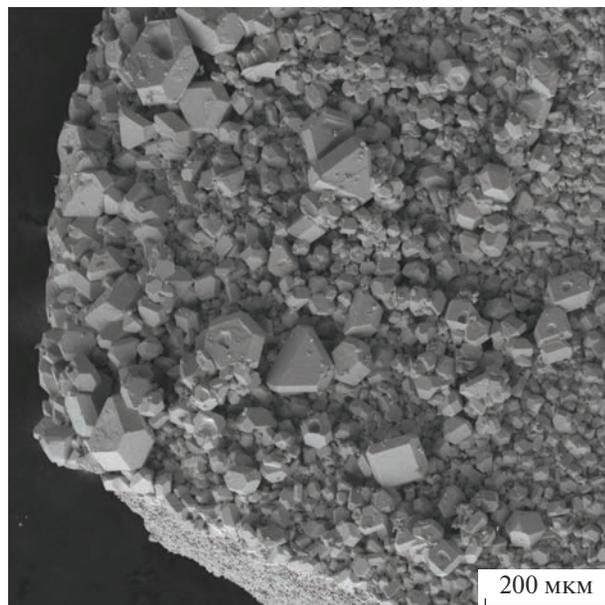


Рис. 1. Электронная фотография кристаллов дителлурида рутения в режиме вторичных электронов.

соотношении, с небольшим избытком теллура. Вещества помещались в ампулу из кварцевого стекла, затем ампула вакуумировалась, запаивалась в пламени кислородной горелки и помещалась в горизонтальную трубчатую печь, обладающую градиентным температурным полем, направленным вдоль оси трубы. Температуры горячего и холодного

концов ампулы контролировались термопарами. Запаянная ампула выдерживалась в печи при 550/530°C в течение месяца, после чего вещество извлекали, перетирали, вновь запаивали и еще месяц выдерживали при температуре 640/625°C. Во время синтеза избыток теллура конденсировался в холодной части ампулы и легко отделялся.

Также были синтезированы кристаллы дителлурида рутения методом испарения растворителя. Для этого в горячей части реакционного сосуда в форме бумеранга [9] расплавляли теллур, содержащий рутений и порошкообразный RuTe_2 . При поддержании высокой температуры в горячей части теллур постепенно испарялся и конденсировался в холодной зоне, образуя кристаллы RuTe_2 . Рост кристаллов в течение 5 сут проводился в двух температурных режимах: при 720°C в горячей и 600°C в холодной зонах. При увеличении температуры до 820°C в горячей и 750°C в холодной частях сосуда произошел рост гексагональных изометрических кристаллов дителлурида рутения.

Первичную характеристику синтезированных образцов в виде порошка и кристаллов проводили методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа.

С помощью электронного микроскопа (TESCAN Vega II XMU) получены электронные изображения всех образцов RuTe_2 . На рис. 1 изображены монокристаллы в режиме вторичных электронов, а на рис. 2 – участки порошкообразного кристаллического дителлурида рутения в режиме отра-

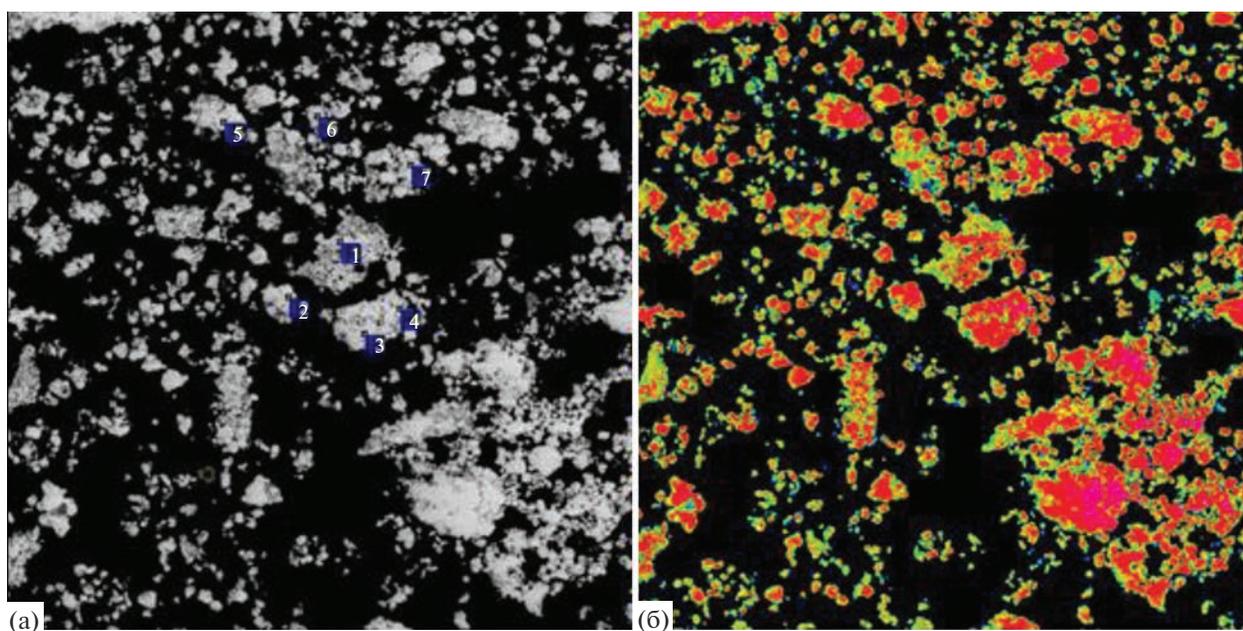


Рис. 2. Электронные фотографии участка образца дителлурида рутения в режиме отраженных электронов (б – после цветовой обработки).

женных электронов до и после цветовой обработки, также помечены номера точек, взятых для микроанализа.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа представлены в табл. 1. Видно, что полученный порошок представляет собой чистый RuTe₂, состав которого близок к стехиометрическому (32 мас. % Ru, 68 мас. % Te). Отметим, что общая массовая доля не достигает 100%, что можно связать с тем, что размер частиц меньше размера зоны возбуждения.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского широкополосного дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (излучение CuK_α, Fe-фильтр, напряжение 40 кВ, сила тока 40 мА, скорость сканирования 0.3 с/шаг, шаг сканирования 0.0133°). Перед анализом была проведена калибровка прибора по стандартному веществу – корунду. Расшифровку дифрактограммы проводили, используя базы данных Find It [10], PCPDFWIN [11] и MINCRYST [12]. На дифрактограмме (рис. 3) видно, что полученные экспериментальные данные совпадают с литературными и в образце отсутствуют примеси. С помощью программного обеспечения TOPAS [13] была определена кристаллическая структура и рассчитаны кристаллографические параметры. Дителлурид рутения имеет ку-

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа дителлурида рутения

Спектр	C, мас. %		
	Te	Ru	сумма
1	64.26	22.81	87.07
2	64.03	23.79	87.82
3	63.14	24.18	87.33
4	62.23	22.98	85.21
5	61.58	22.84	84.43
6	60.04	23.16	83.21
7	59.76	21.02	80.78
Среднее	62.15	22.97	85.12
Стандартное отклонение	1.8	1	
Макс.	64.26	24.18	
Мин.	59.76	21.02	
Доверительный интервал	0.89	1.61	

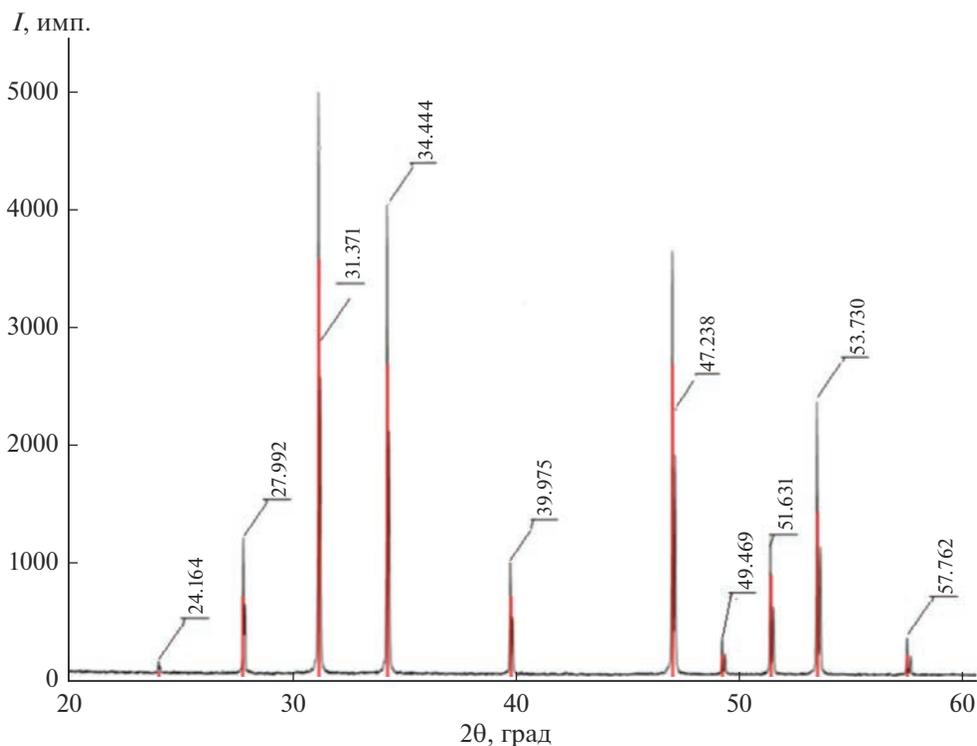


Рис. 3. Дифрактограмма кристаллического дителлурида рутения (красными линиями обозначены совпадающие пики по литературным данным).

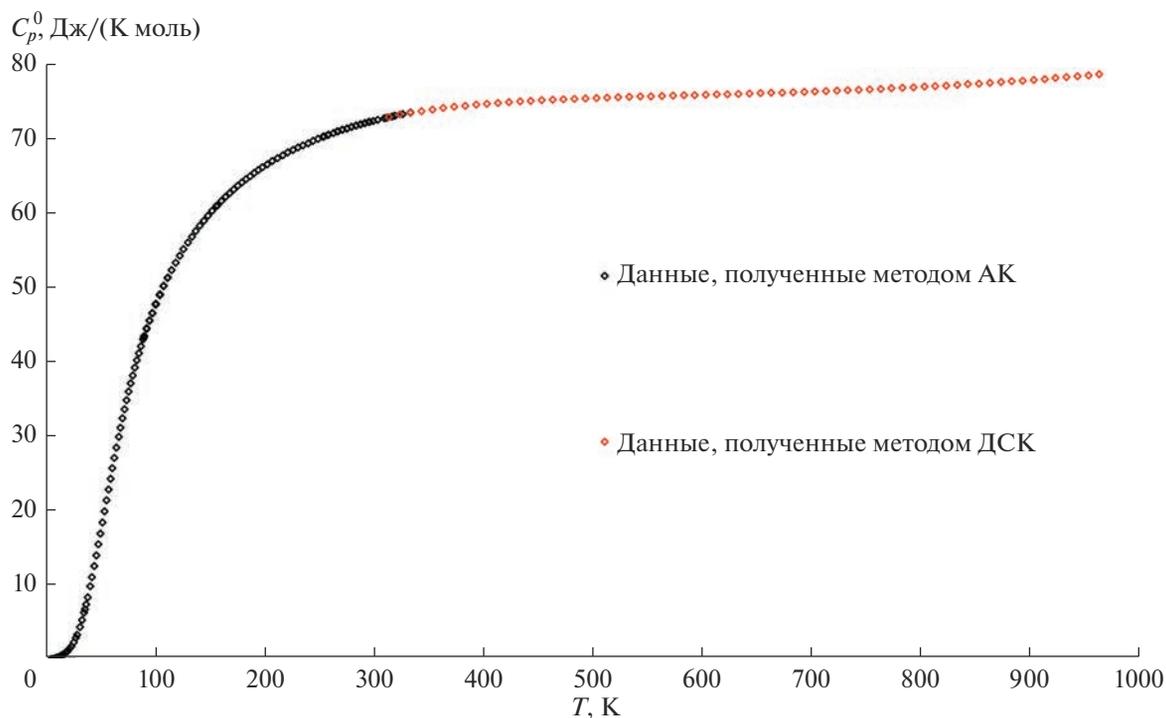


Рис. 4. Согласование экспериментальных данных по изобарной теплоемкости для RuTe₂ (кр.).

бическую сингонию, пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 0.6391$ нм, плотность образца составляет 9.065 г/см³. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [8].

Низкотемпературные измерения теплоемкости. Для измерений изобарной теплоемкости методом адиабатической калориметрии (АК) применяли полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, п. Менделеево Московской обл.), работающую как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом [14].

Для измерений образец кристаллического дителлурида рутения помещался в титановый контейнер, закрытый крышкой через индиевую прокладку бронзовой гайкой. Готовый контейнер с образцом загрузался в криостат.

Все измерения теплоемкости в диапазоне 91.16 – 335.11 К (82 эксп. точки) проводились погружением криостата в сосуд Дьюара с жидким азотом, а в интервале 6.86 – 90.59 К (53 эксп. точки) — в жидком гелии. Автоматическое программное обеспечение измеряло соотношение dQ/dT и переводило в теплоемкость C_p^0 . Масса измеренного образца RuTe₂ составляла 1.7307 г, молекулярная масса 356.27 г/моль рассчитана с использованием атомных масс, приведенных в [15].

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Сглаживание экспериментальных значений $C_p^0 = f(T)$ проводили с использованием метода сплайн-аппроксимации [16], являющегося частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО [17].

Высокотемпературные измерения теплоемкости. Измерения изобарной теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter® (Германия) в атмосфере газообразного аргона марки “5.0” (99.999%) в Pt–Rh-тиглях с крышкой и вкладышем из Al₂O₃. Калибровка по температуре плавления проводилась с использованием металлических стандартов (In, Bi, Zn, Al, Ag и Au). Перед началом эксперимента проводили два цикла откачки–заполнения аргоном внутреннего объема весов и печи.

Для корректного измерения удельной теплоемкости одним из важнейших условий является неизменность массы образца. Начальная навеска составляла 112.87 мг. При первом нагревании на кривой ДСК эндотермические эффекты и изменения массы не обнаружены. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости в области 315.3 – 965.3 К (скорость 10 К/мин), полученные

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости RuTe₂, полученные методом адиабатической калориметрии

T, К	C _p , Дж/(К моль)	T, К	C _p , Дж/(К моль)	T, К	C _p , Дж/(К моль)	T, К	C _p , Дж/(К моль)
Серия 1 (азот)		96.51	45.67	250.75	70.15	32.90	4.395
102.03	47.79	99.09	46.68	255.20	70.41	34.76	5.298
105.73	49.07	102.30	47.89	259.63	70.65	36.62	6.306
109.41	50.27	105.99	49.16	268.42	71.11	37.40	6.759
113.04	51.37	109.67	50.35	272.76	71.32	38.48	7.413
116.72	52.43	113.36	51.47	277.04	71.53	39.98	8.383
120.40	53.43	Серия 4 (азот)		281.28	71.72	42.20	9.881
124.03	54.36	91.16	43.37	285.46	71.90	43.88	11.09
127.71	55.25	93.78	44.52	289.54	72.07	45.92	12.61
131.61	56.15	96.38	45.61	293.61	72.24	47.78	14.04
135.25	56.94	98.99	46.64	297.61	72.40	49.64	15.50
138.95	57.70	102.36	47.91	313.38	72.97	51.50	16.98
142.65	58.43	106.11	49.20	320.88	73.22	53.36	18.47
146.35	59.12	Серия 5 (азот)		328.04	73.45	55.22	19.95
150.06	59.78	158.49	61.17	335.11	73.66	57.08	21.44
153.78	60.41	162.34	61.76	Серия 6 (гелий)		58.94	22.91
157.58	61.03	166.08	62.30	6.86	0.0393	60.80	24.36
Серия 2 (азот)		169.81	62.82	8.17	0.0815	62.66	25.79
256.13	70.46	173.55	63.32	8.72	0.103	64.52	27.19
260.43	70.70	177.28	63.80	9.99	0.158	66.38	28.56
264.69	70.92	181.02	64.25	10.58	0.1855	68.40	30.01
268.94	71.14	184.77	64.69	11.34	0.2238	70.10	31.21
273.14	71.34	188.52	65.11	12.44	0.2843	71.96	32.48
277.30	71.54	192.30	65.52	14.30	0.4030	73.82	33.71
281.41	71.72	196.08	65.91	15.02	0.4539	75.68	34.91
285.49	71.90	199.87	66.29	16.16	0.5466	77.54	36.08
289.51	72.07	204.09	66.69	17.68	0.6856	79.40	37.20
293.43	72.23	208.79	67.12	18.02	0.7197	81.26	38.26
297.17	72.38	213.46	67.52	19.88	0.9284	83.12	39.31
301.01	72.53	218.47	67.93	20.85	1.054	84.98	40.31
305.12	72.68	223.05	68.29	21.74	1.182	86.84	41.26
311.36	72.90	227.75	68.62	23.60	1.494	88.70	42.19
318.53	73.15	232.39	68.97	25.01	1.777	90.59	43.11
Серия 3 (азот)		237.00	69.27	27.19	2.316	32.90	4.395
91.66	43.60	241.64	69.52	29.18	2.924	34.76	5.298
94.08	44.64	246.18	69.88	30.36	3.343	36.62	6.306

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости RuTe₂, полученные методом ДСК

T, K	$C_p,$ Дж/(К моль)						
315.3	74.57	485.3	76.87	655.3	77.58	825.3	78.64
325.3	74.76	495.3	76.94	665.3	77.60	835.3	78.77
335.3	74.82	505.3	76.99	675.3	77.70	845.3	78.87
345.3	75.17	515.3	77.07	685.3	77.72	855.3	78.97
355.3	75.37	525.3	77.11	695.3	77.76	865.3	79.06
365.3	75.51	535.3	77.11	705.3	77.80	875.3	79.16
375.3	75.83	545.3	77.16	715.3	77.87	885.3	79.22
385.3	75.89	555.3	77.20	725.3	77.91	895.3	79.28
395.3	76.05	565.3	77.23	735.3	77.92	905.3	79.39
405.3	76.24	575.3	77.28	745.3	78.09	915.3	79.56
415.3	76.33	585.3	77.31	755.3	78.17	925.3	79.66
425.3	76.41	595.3	77.41	765.3	78.20	935.3	79.72
435.3	76.47	605.3	77.43	775.3	78.29	945.3	79.80
445.3	76.52	615.3	77.46	785.3	78.37	955.3	80.04
455.3	76.67	625.3	77.48	795.3	78.45	965.3	80.16
465.3	76.77	635.3	77.52	805.3	78.50		
475.3	76.84	645.3	77.58	815.3	78.54		

методом ДСК, приведены в табл. 3, зависимость $C_p^\circ = f(T)$ представлена на рис. 4. Отметим удовлетворительное согласование значений теплоемкости, определенных методом ДСК, с данными работы [4], которые выше 1000 К начинают несколько увеличиваться, а кривая теплоемкости — загибаться вверх.

Для обработки полученных экспериментальных данных использовали пакет программ NETZCH Proteus Thermal Analysis. После завершения эксперимента была проведена процедура согласования экспериментальных значений теплоемкости, полученных двумя калориметрическими методами (рис. 4). С целью сглаживания экспериментальных величин C_p , полученных на БКТ-3

и STA 449 F1 Jupiter, данные ДСК были уменьшены на 1.34 Дж/(К моль). Рентгенофазовый анализ образца после ДСК (рис. 5) показал соответствие чистому дителлуриду рутения, т.е. при нагревании до 965.3 К структура вещества не изменилась.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка параметров уравнений зависимости $C_p^\circ = f(T)$ проводилась на основе итогов измерений изобарной теплоемкости RuTe₂(кр.) методами АК и ДСК при температурах выше 298.15 К (см. табл. 2, 3), получены эмпирические коэффициенты уравнений Майера–Келли (1) [18] и Ходаковского (2) [19]:

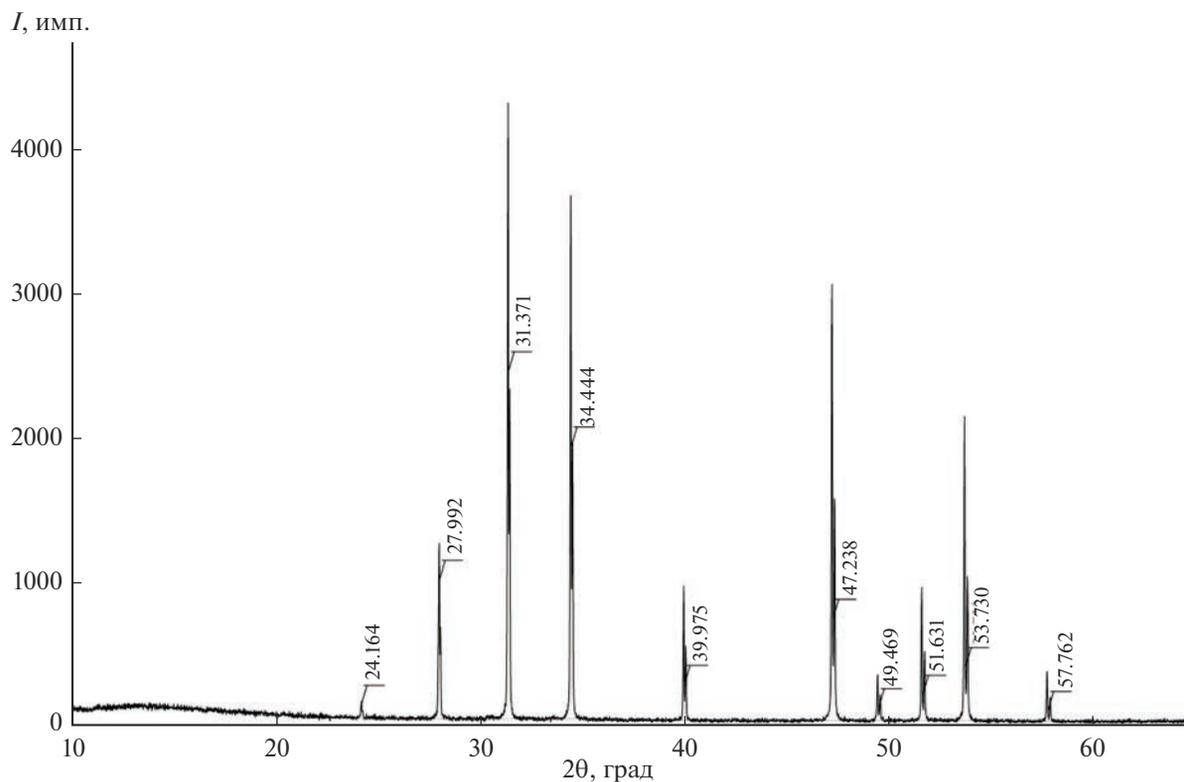


Рис. 5. Дифрактограмма кристаллического дителлурида рутения после проведения ДСК.

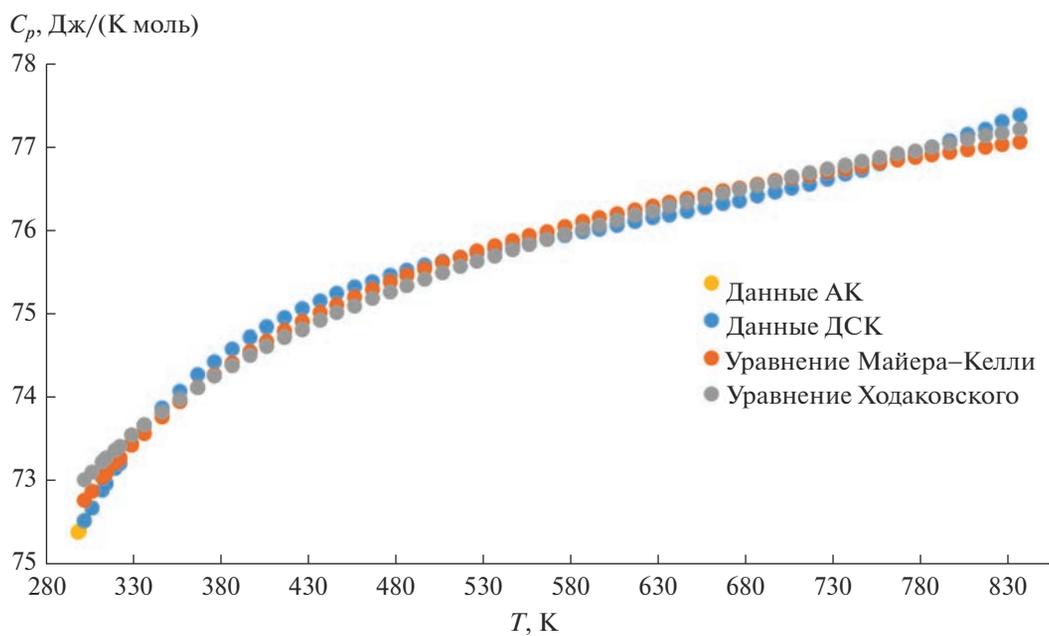


Рис. 6. Высокотемпературная зависимость теплоемкости для RuTe₂ (кр.).

$$C_p = (76.1 \pm 0.7) + (1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3} T - (3.5 \pm 0.2) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p = 3Rn \left(1 - (3.4 \pm 0.2) \times 10^3 T^{-2} \right) + (3.3 \pm 0.3) \times 10^{-3} T, \quad (2)$$

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций RuTe_2

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$
10	0.1615	0.04056	0.3209	0.008471
15	0.4756	0.1639	1.898	0.03742
20	0.9109	0.3547	5.266	0.09136
25	1.747	0.6378	11.69	0.1701
30	3.234	1.077	23.85	0.2818
35	5.472	1.734	45.32	0.4392
40	8.408	2.649	79.76	0.6553
45	11.89	3.836	130.3	0.9401
50	15.73	5.286	199.3	1.300
60	23.72	8.861	396.6	2.251
70	31.19	13.09	671.9	3.490
80	37.57	17.68	1017	4.975
90	42.79	22.42	1419	6.650
100	47.02	27.16	1869	8.464
110	50.47	31.80	2357	10.38
120	53.35	36.32	2877	12.35
130	55.80	40.69	3423	14.36
140	57.91	44.91	3991	16.40
150	59.76	48.97	4580	18.43
160	61.39	52.88	5186	20.46
170	62.84	56.64	5807	22.48
180	64.13	60.27	6442	24.48
190	65.28	63.77	7089	26.46
200	66.31	67.15	7747	28.41
210	67.23	70.40	8415	30.33
220	68.06	73.55	9092	32.22
230	68.80	76.59	9776	34.09
240	69.48	79.53	10470	35.91
250	70.09	82.38	11170	37.70
260	70.66	85.14	11870	39.49
270	71.18	87.82	12580	41.23
280	71.66	90.42	13290	42.95
290	72.10	92.94	14010	44.63
298.15	72.43	94.94	14600	45.97
300	72.51	95.39	14730	46.29
310	72.87	97.77	15460	47.90
320	73.20	100.1	16190	49.50
330	73.49	102.4	16930	51.05
340	73.75	104.6	17660	52.61
350	73.98	106.7	18400	54.12
400	74.78	116.6	22120	61.32
450	75.28	125.5	25870	67.97
500	75.60	133.4	29650	74.11
550	75.84	140.6	33430	79.85

Таблица 4. Окончание

T, K	$C_p^\circ, Дж/(K моль)$	$S^\circ, Дж/(K моль)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), Дж/моль$	$\Phi^\circ, Дж/(K моль)$
600	76.05	147.2	37230	85.19
650	76.24	153.3	41040	90.19
700	76.49	159.0	44850	94.92
750	76.77	164.3	48690	99.36
800	77.10	169.2	52530	103.6
850	77.54	173.9	56400	107.6
900	78.01	178.4	60290	111.4
950	78.63	182.6	64200	115.0
965	78.83	183.8	65380	116.1

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль); n – количество атомов в молекуле.

Отметим, что зависимости (1) и (2) удовлетворительно согласуются между собой и с экспериментальными данными (рис. 6).

Стандартные термодинамические функции рассчитаны по полученным температурным зависимостям изобарной теплоемкости: абсолютная энтропия $S^\circ(T)$, изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$. Результаты расчетов в интервале температур 10–965 К приведены в табл. 4. При 298.15 К функции имеют следующие значения $C_p^\circ = 72.43 \pm \pm 0.14$ Дж/(К моль), $S^\circ = 94.94 \pm 0.19$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 K) - H^\circ(0) = 14.60 \pm 0.03$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 45.97 \pm 0.09$ Дж/(К моль).

Используя полученную в настоящей работе величину $S^\circ(298.15)$ (табл. 4), справочные данные по абсолютной энтропии рутения и теллура [20], можно рассчитать значение энтропии образования $\Delta_f S^\circ(\text{RuTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -32.59 \pm 0.35$ Дж/(К моль).

Используя величину энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{RuTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -140.2$ кДж/моль [4], можно оценить энергию Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{RuTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -130.5 \pm 2.9$ кДж/моль, при этом значение энергии Гиббса образования для дителлурида рутения в литературных и справочных источниках отсутствует.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе термодинамические данные можно использовать при изучении системы $\text{Te}-\text{Ru}$ для решения различных фундаментальных и прикладных задач.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта “Синтез и термодинамические свойства минералов, содержащих благородные металлы” (№ 22-23-00893).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., Тестов Д.С., Чареев Д.А., Хорошилов А.В.* Термодинамические функции дисульфида платины PtS_2 в широком интервале температур // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 125–134. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020177>
2. *Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., Чареев Д.А., Хорошилов А.В.* Теплоемкость и термодинамические функции PdS // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 719–726. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070131>
3. <https://catalogmineralov.ru/mineral/laurite.html>
4. *Svendsen S.R.* Decomposition Pressures and Thermodynamic Properties of RuTe_2 // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. № 8. P. 789–800. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90023-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90023-4)
5. *Wang J., Han L., Huang B., Shao Q., Xin H.L., Huang X.* Amorphization Activated Ruthenium-Tellurium Nanorods for Efficient Water Splitting // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5692. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13519-1>
6. *Yang T.R., Huang Y.S., Chyan Y.K., Chang J.D.* Optical Absorption Studies of Pyrite-Type RuS_2 , RuSe_2 and RuTe_2 Single Crystals // Czech. J. Phys. 1996. V. 46. P. 2541–2542. <https://doi.org/10.1007/BF02570257>
7. *Zhussupbekov K., Ansari L., McManus J.B., Zhussupbekova A., Shvets I.V., Duesberg G.S., Hurley P.K., Gity F., Ó Coileáin C., McEvoy N.* Imaging and Identification of Point Defects in PtTe_2 // npj 2D Mater. Appl. 2021. V. 5. P. 14. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00196-8>
8. *Foise J.W., Ezzaouia H., Gorochov O.* Crystal Growth and Characterization of RuTe_2 // Mater. Res. Bull. 1986. V. 21. № 1. P. 7–11.

9. *Chareev D.A., Evstigneeva P., Phuyal D., Man G.J., Rensmo H., Vasiliev A.N., Abdel-Hafiez M.* Growth of Transition-Metal Dichalcogenides by Solvent Evaporation Technique // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. № 10. P. 6930–6938.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00980>
10. <https://www.hypergrid.it/eshopen/>
11. Program PCPDFWIN Version 2.02 Copyright © 1999.
12. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>
13. *Program TOfal Pattern Analysis Solutions.* © 2008 Bruker AXS
14. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* Low Temperature Heat Capacity of 1-Bromoperfluorooctane // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. № 6. P. 623–637.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
15. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>
16. *Иорши В.С., Толмач П.И.* Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием аппроксимирующего сплайна // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60. № 10. С. 2583–2587.
17. *Гурвич Л.В.* ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // *Вестн. АН СССР.* 1983. № 3. С. 54–65.
18. *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>
19. *Ходаковский И.Л.* О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // *Вестн. ОНЗ РАН.* 2012. Т. 4. С. 9001.
https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
20. *Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др.* Термические константы веществ (ред. Глушко В.П.) Вып. VI. М.: АН СССР. ВИНТИ. 1972.

УДК 536.46539.26

ПОЛИМОРФИЗМ ПРОДУКТОВ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Ni–Al–Co

© 2023 г. М. Л. Бусурина¹*, В. А. Горшков¹, А. Е. Сычев¹, О. Д. Боярченко¹, И. Д. Ковалев¹¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: chernegam@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 06.09.2023 г.

Принята к публикации 07.09.2023 г.

Впервые методом алюмотермии получен сплав на основе системы Ni–Al–Co состава (мас. %): 45 Ni, 41 Co и 14 Al. Фазовый состав синтезированного сплава представлен кубической γ' -фазой раствора кобальта в алюминиде никеля (Ni,Co)₃Al и тетрагональной фазой (Ni,Co)₃Al. Образование тетрагональной структуры (Ni,Co)₃Al связано с мартенситным превращением пересыщенной исходной структуры внутри зерен кубической фазы (Ni,Co)₃Al. Микротвердость синтезированного сплава внутри зерна составляет 6500 МПа. Сплав обладает магнитомякими свойствами с максимальной намагниченностью 27 эме/г в магнитном поле 10 кЭ.

Ключевые слова: СВС, алюмотермический синтез, интерметаллид, сплав Ni–Al–Co**DOI:** 10.31857/S0002337X23100020, **EDN:** CDXKZM

ВВЕДЕНИЕ

Одна из задач легирования алюминидов Ni₃Al заключается в повышении его низкотемпературной пластичности и уменьшении склонности к межзеренному разрушению. Интерметаллидные соединения со сверхструктурами B2 и L1₂ с составами NiAl и Ni₃Al весьма важны при разработке суперсплавов [1–3]. Фаза Ni₃Al образуется в результате перитектической реакции [4] между жидкостью и твердым раствором Al в Ni при $t = 1362^\circ\text{C}$: $L + \text{Ni}\langle\text{Al}\rangle \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$, а эвтектика образуется между фазами NiAl и Ni₃Al при $t = 1390^\circ\text{C}$: $L \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$.

Эксплуатационные характеристики сплава Ni₃Al можно улучшить путем легирования различными элементами, такими как Mn, Fe, Co, Si и др. [3]. Присутствие кобальта в тройных сплавах системы Ni–Al–Co уменьшает склонность к образованию трещин и отслоению защищающего от окисления покрытия в никелевых высокопрочных жаропрочных сплавах.

Учитывая неограниченную растворимость кобальта и никеля друг в друге с образованием непрерывного ряда растворов, кобальт играет роль металлического растворителя между частицами Ni, Al и Co благодаря высокому пределу растворимости для Ni и ограниченной растворимости для Al, что может способствовать повышению показателей твердости и прочности на сдвиг [4, 5].

Интерметаллидные сплавы системы Ni–Al–Co привлекают внимание не только как высокотемпературные конструкционные материалы [6, 7], но и как многофункциональные материалы, обладающие целым комплексом уникальных физических и химических свойств [8–14]. Так, например, в системе Ni–Al–Co возможно формирование сплавов Гейслера Co₂NiAl и Ni₂CoAl, являющихся полуметаллическими ферромагнетиками [8, 9], а также магнитных сплавов с памятью формы [10–12]. Представляет интерес использование сплавов Ni–Al–Co в качестве катализаторов [13, 14].

К традиционным способам получения перечисленных выше интерметаллидных материалов на основе тройной системы Ni–Al–Co относится вакуумно-дуговая плавка с последующей прокаткой и термической обработкой полученных сплавов. В качестве альтернативы энергоемкому и длительному методу дуговой плавки можно рассматривать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15].

В работе [16] одностадийным методом СВС были получены декагональные квазикристаллы Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ и Al₇₀Ni₁₅Co₁₅. Комбинированным методом жидкофазного СВС и центробежного литья был синтезирован многофазный интерметаллидный сплав Co_xNi_yAl_z из высокоэнтальпийной смеси оксидов металлов NiO, CoO и металла-восстановителя Al [17]. Интерметаллидные сплавы различных составов на основе системы

Таблица 1. Параметры исходной реакционной смеси

Доли смесей согласно уравнениям (I) и (II)	Расчетный состав продукта	Скорость горения U , мм/с	Прирост давления Δp , атм	η_1 , %	η_2 , %	η_3 , %
0.5(I) + 0.5(II)	Ni_3Al-Co_3Al	20.0	5	57	90	3

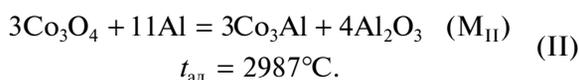
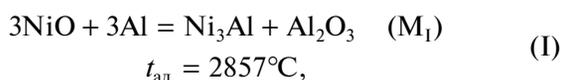
Ni–Al–Co были получены с использованием алюмо-термического синтеза в условиях гравитационного воздействия в [18]. Синтез сплава методом СВС на основе системы Ni–Al–Co в реакционной смеси элементарных порошков Ni, Al и Co с высоким содержанием кобальта (35 ат. %) проведен в [19].

В данной работе впервые методом СВС с использованием смеси порошков NiO, Co_3O_4 и Al синтезирован интерметаллидный сплав Ni–Al–Co состава (мас. %): 45 Ni, 41 Co и 14 Al. Исследованы его фазовый состав, микроструктура и магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали порошки NiO (ОСЧ 8-2, ТУ 6-09-02-439-87), Co_3O_4 (ЧДА ГОСТ 4467-70) и Al (АСД–1, 99.2%, размер частиц менее 30 мкм).

Для приготовления шихты использовали смесь, состав которой рассчитывали из комбинации двух химических реакций:



При этом соотношение смесей $\alpha = M_{II}/M_I$ брали в расчете на состав целевых конечных продуктов $Ni_3Al : Co_3Al = 1 : 1$ в мас. %. Синтез проводили по методике, описанной в работе [18]. Расчет адиабатической температуры горения и состава конечных продуктов осуществляли с помощью программы “Термо” [20]. Адиабатическая температура горения этой смеси составляла $t_{ад} = 2977^\circ C$.

Перед проведением экспериментов все реагенты просушивали в сушильном шкафу (СНОЛ) в течение 3 ч при температуре $50^\circ C$. Исходные смеси массой 30 г готовили вручную в фарфоровой ступке. При изучении закономерностей синтеза и процессов формирования состава и микроструктуры продуктов синтеза реакционные смеси сжигали в кварцевых или графитовых тиглях диаметром 25–30 мм, высотой 55–60 мм. В экспериментах тигель с реакционной шихтой насыпной плотности помещали в СВС-реактор объемом 3 л.

Для проведения экспериментов реактор герметизировали, создавали начальное избыточное

давление ($p_n = 5$ МПа) инертного газа (Ar) и воспламеняли исходную смесь с помощью металлической спирали (Mo) путем подачи на нее напряжения 30 В. Прирост давления в реакторе (Δp) во время синтеза замеряли с помощью образцового манометра и рассчитывали по формуле $\Delta p = p_k - p_n$, где p_k, p_n – конечное и начальное давление в реакторе. Процесс горения изучали визуально, а также с помощью видеокамеры. Среднюю линейную скорость рассчитывали по формуле $H_{см}/\tau_r$, где $H_{см}$ – высота смеси, τ_r – время сгорания всего образца. Выход целевого продукта в слиток (η_1) относительно массы смеси рассчитывали по формуле: $\eta_1 = M_{сл}/M_{см} \times 100\%$, выход целевого продукта в слиток (η_2) относительно расчетного значения: $\eta_2 = M_{сл}/M_{расч. сл} \times 100\%$, а потерю массы (диспергирование) при горении $\eta_3 = (M_n - M_k)/M_n \times 100\%$, где: $M_{сл}$ – масса целевого продукта, $M_{см}$ – масса исходной смеси, $M_{расч. сл}$ – масса слитка, рассчитанная из состава смеси, M_n – начальная масса, M_k – конечная масса.

В табл. 1 представлены параметры исходной реакционной смеси и характеристики синтеза.

Синтезированный образец освобождали от оксидного слоя Al_2O_3 механическим разделением. Фазовый состав металлического слоя (целевого продукта) исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α -излучении с монохроматором на вторичном пучке. Исследование микроструктуры поверхности шлифа и излома образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT. Магнитные характеристики синтезированных образцов определяли на вибрационном магнитометре VSM M4500 в магнитных полях до 10 кЭ. Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение образцов происходило во фронтальном режиме со скоростью 20 мм/с. В результате синтеза сформировался плотный литой образец с крупными порами размером до 3 мм (рис. 1а). В межпоровом пространстве образец имеет плотную структуру, представленную областями светло-серого и темно-серого цвета (рис. 1б). Среднее значение микротвердости по Виккерсу HV для синтезирован-

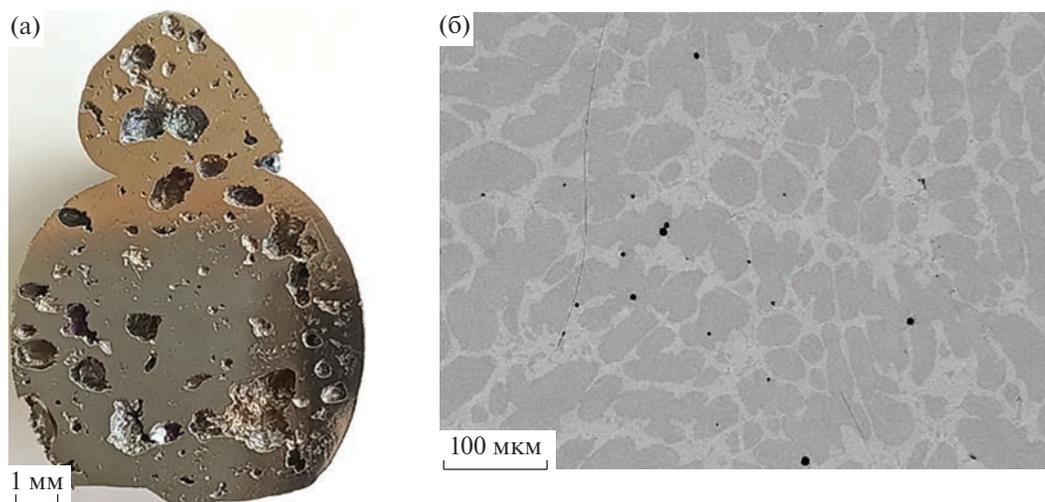


Рис. 1. Внешний вид синтезированного образца в разрезе (а) и микрофотография шлифа межпорового пространства (б).

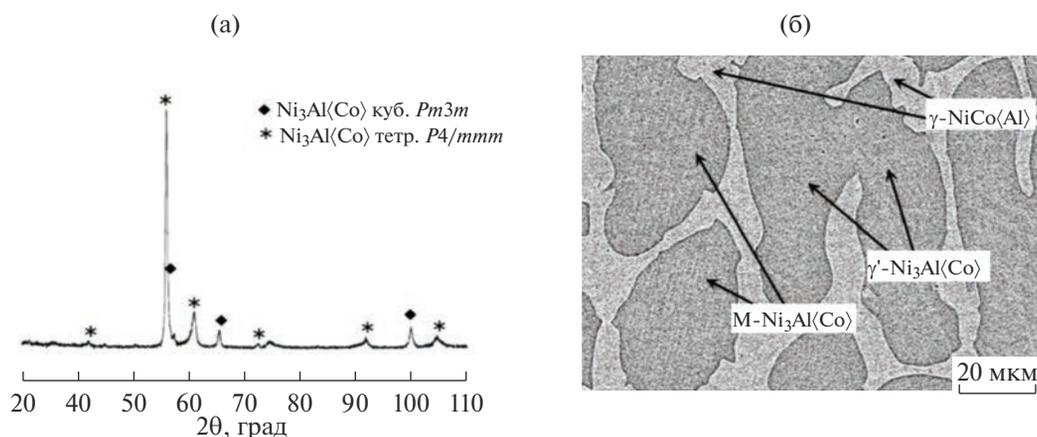


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) синтезированного сплава.

ного сплава составило 4650 МПа, максимальное значение микротвердости наблюдалось внутри зерен темно-серого цвета и составило 6500 МПа.

Данные РФА с поверхности шлифа образца представлены на рис. 2а. Синтезированный продукт содержал следующие фазы: твердый раствор $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ (куб., PDF-2 card № 71-5883) и мартенситный твердый раствор кобальта в алюминиде никеля $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ (тетр., PDF-2 card № 74-5235). Количество кубической и мартенситной фаз, определенное по методу корундовых чисел, составило 29 и 71 мас. % соответственно.

На микрофотографиях сплава (рис. 1б и 2б) отчетливо наблюдаются структурные составляющие в виде темно-серых глобулярных зерен размером до 80 мкм, находящихся в матрице светло-серого цвета. Темно-серые глобулы относятся к фазе $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ как тетрагональной, так и куби-

ческой γ' . Тетрагональная фаза отличается от кубической γ' полосчатой структурой, характерной для мартенситной фазы (на рис. 2б мартенситная фаза обозначена буквой М). Известно, что формирование тетрагональной фазы протекает по механизму мартенситного превращения при переохлаждении высокотемпературной разупорядоченной структуры NiAl_x . Характерные для мартенситной структуры слоистые пластинчатые образования также можно видеть на микрофотографии поверхности излома синтезированного сплава (рис. 3).

Формирование твердого раствора $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ идет путем замещения никеля кобальтом в алюминиде никеля Ni_3Al . Можно предположить, что при кристаллизации продукта синтеза из расплава $\text{Ni}-\text{Al}$ при охлаждении происходит образование фазы состава NiAl_x . При дальнейшем охлаждении происходит выделение зерен кубического Ni_3Al , в

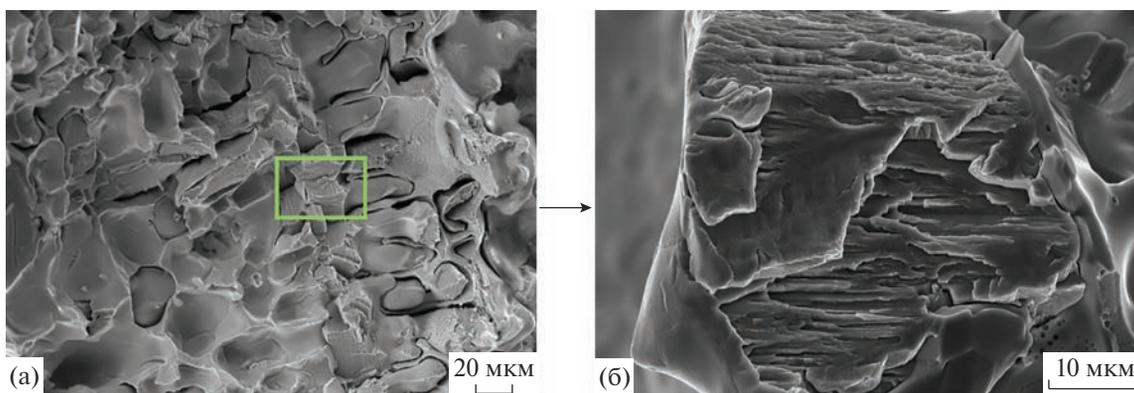


Рис. 3. Микрофотография поверхности излома (а) и увеличенный участок с мартенситной структурой (б).

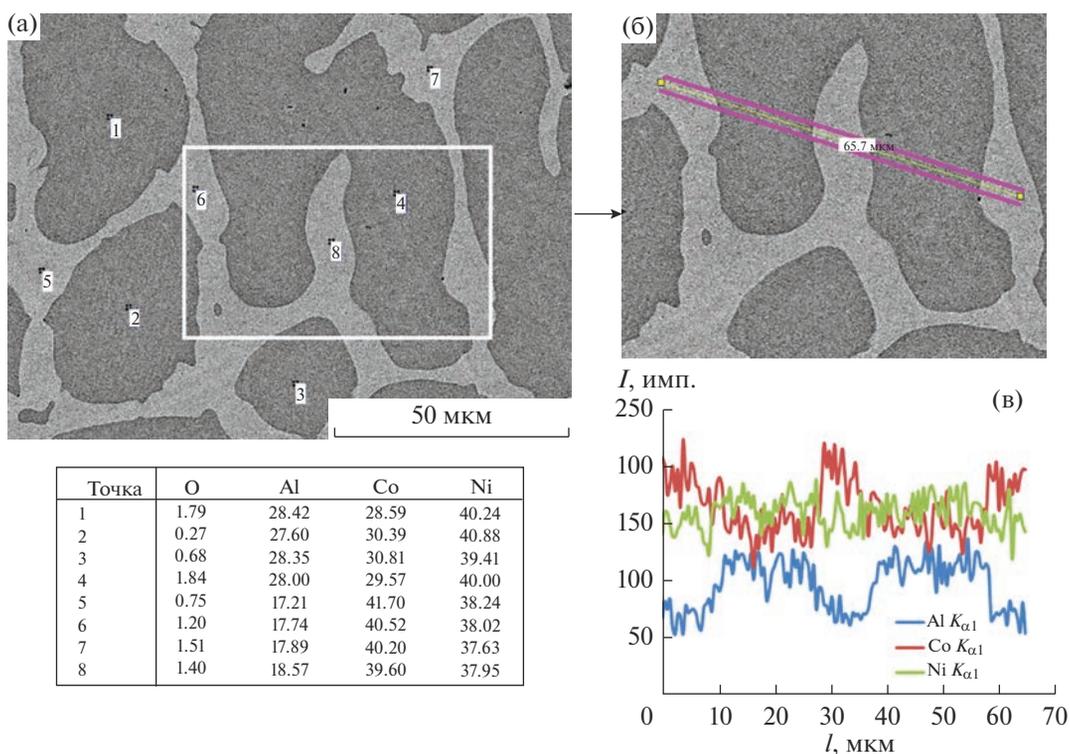


Рис. 4. Микрофотография (а), результаты ЭДА (ат. %) и концентрационный профиль распределения элементов (в) вдоль выделенной линии (б).

которых происходит замещение никеля кобальтом с образованием $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}$. Затем внутри зерен $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}$ происходит мартенситное превращение пересыщенной исходной структуры, что приводит к образованию тетрагональной фазы $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}$. В работах [21, 22] подобные мартенситные превращения в алюминиде никеля, полученном методом СВС, обосновывали влиянием градиента температур и скорости охлаждения на процесс фазообразования.

По-видимому, ведущей реакцией в процессе синтеза в системе Ni–Al–Co является реакция образования алюминида никеля, т.к. подобные внутризеренные полосчатые структуры мартенсита в сплавах, полученных методом СВС, наблюдались в работе [21].

На рис. 4 представлены увеличенный участок микроструктуры, изображенной на рис. 2, результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) светлых и темных областей, а также концентрационный профиль распределения элементов вдоль

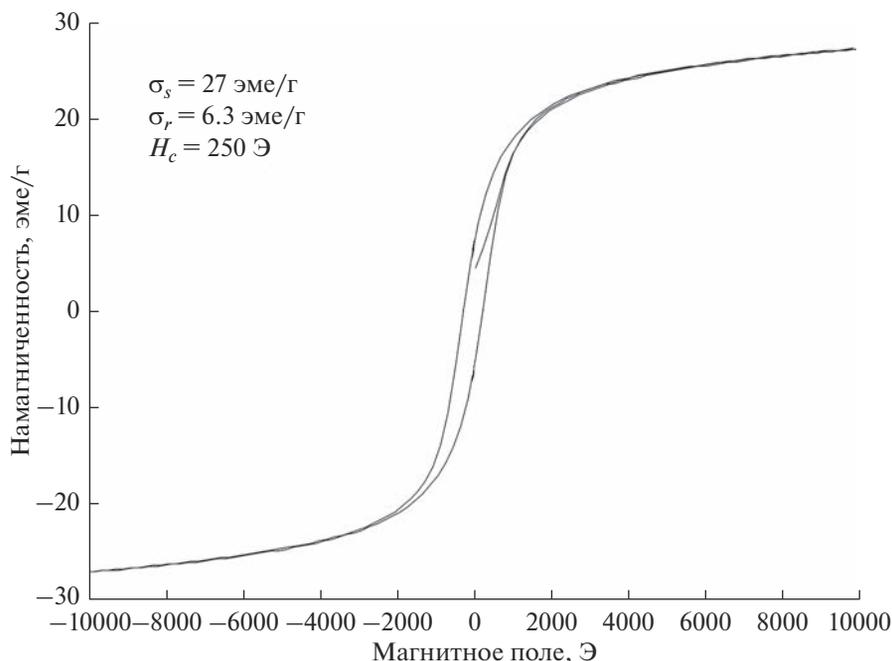


Рис. 5. Кривая намагниченности для синтезированного продукта.

линии сканирования шириной 5 мкм, пересекающей эти области. Содержание Ni меняется незначительно вдоль линии анализа, в то время как концентрации Co и Al меняются весьма заметно. Темно-серая область, имеющая более высокую концентрацию Al, относится к γ' -фазе и мартенситной M-фазе, а светлая область с высоким содержанием кобальта и пониженным содержанием алюминия соответствует, согласно данным ЭДА, твердому раствору алюминия в γ -NiCo. Отсутствие пиков данной фазы на дифрактограмме синтезированного образца, по-видимому, связано с небольшим ее содержанием, не превышающим порог чувствительности РФА.

Отсутствие различия в химическом составе в разных участках мартенситных зерен (светлых и темных областях), по данным ЭДА, свидетельствует о химической однородности фаз, образующих микроструктуру сплава. Данный факт можно объяснить бездиффузионным характером образования фаз, что характерно для мартенситного превращения.

Измерение магнитных характеристик образца (рис. 5) показало, что синтезированный материал обладает ферромагнитностью и относится к мягким ферромагнетикам. Максимальная намагниченность в магнитном поле 10 кЭ составила 27 эме/г. Коэрцитивная сила H_c равна 250 Э, остаточная намагниченность — 6.3 эме/г.

По сравнению с работой [19], где был синтезирован сплав такого же элементного состава, но другим способом, полученный сплав обладал более низкой максимальной намагниченностью,

которая снизилась с 32 до 27 эме/г, что можно объяснить полным превращением исходных реагентов и отсутствием в составе недореагировавшего кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом алюмотермии был получен сплав системы Ni–Al–Co состава (мас. %): 45 Ni, 41 Co, 14 Al. В процессе охлаждения из расплава происходит выделение γ' -фазы твердого раствора кобальта в алюминиде никеля Ni_3Al с кубической структурой. Затем внутри части зерен протекает мартенситное превращение пересыщенной исходной структуры с образованием тетрагональной фазы твердого раствора кобальта в M_1 . В результате, по данным РФА, синтезированный сплав состоит из двух фаз, соответствующих алюминиду никеля $Ni_3Al\langle Co \rangle$ с двумя различными структурами: кубической и тетрагональной (мартенситной).

В микроструктуре сплава также наблюдаются участки с пониженным содержанием алюминия, относящиеся к γ -фазе NiCo, содержание которой, по всей видимости, не превышает порога чувствительности РФА.

Ведущей реакцией является образование алюминиды никеля, который претерпевает мартенситное превращение. Кобальт замещает никель в процесс синтеза и на стадии охлаждения.

Микротвердость синтезированного сплава внутри зерна достигает 6500 МПа. Сплав обладает маг-

нитомягкими свойствами с максимальной намагниченностью 27 эме/г в магнитном поле 10 кЭ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

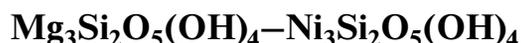
Авторы благодарят Ю.Г. Морозова за проведение магнитных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni₃Al Based Intermetallic Alloys—Current Stage and Potential Perceptivities // *Materials*. 2015. V. 8. № 5. P. 2537–2568.
<https://doi.org/10.3390/ma8052537>
2. Amrit R.P., Manidipto M., Dilpreet S. A Ritical Review on the Properties of Intermetallic Compounds and Their Application in the Modern Manufacturing // *Cryst. Res. Technol.* 2022. V. 57. № 3. P. 2100159.
<https://doi.org/10.1002/crat.202100159>
3. Бондаренко Ю.А., Базылева О.А., Раевских А.И., Нарский А.Р. Исследования по созданию новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов NiAl–Ni₃Al // *Тр. ВИАМ*. 2018. Т. 11. С. 3–11.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-3-11>
4. Kainuma R., Ise M., Jia C.-C., Ohtani H., Ishida K. Phase Equilibria and Microstructural Control in the Ni–Co–Al System // *Intermetallics*. 1996. V. 4 (Suppl. 1). P. 151–158.
5. Zhou Y., Nash P., Bessa S.M. et al. Phase Equilibria in the Al–Co–Ni Alloy System // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017. V. 38. P. 630–645.
<https://doi.org/10.1007/s11669-017-0586-z>
6. Koneva N.A., Potekaev A.I., Nikonenko E.L., Popova N.A., Klopotov A.A., Klopotov V.D. Structure and Phase Composition of Heat-Resistant Ni–Al–Co Alloy after Annealing and Creep // *Russ. Phys. J.* 2019. V. 61. № 12. P. 2218–2224.
<https://doi.org/10.1007/s11182-019-01658-3>
7. Povarova K., Drozdova A., Bazyleva A., Morozova A., Antonova A., Bondarenko Yu., Bulakhtina M., Ashmarina A., Arginbaeva E., Alad'ev N. Structural Heat-Resistant β -NiAl + γ -Ni₃Al Alloys of the Ni–Al–Co System: I. Solidification and Structure // *Russ. Metall.* 2017. V. 2017. № 9. P. 696–705.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517090117>
8. Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Махнев А.А., Багласов Е.Д., Суреш К.Г. Электронная структура и оптические свойства сплава Гейслера Co₂NiAl // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 8. С. 793–797.
<https://doi.org/10.1134/S0015323019080151>
9. Wen Z., Hou H., Tian J.S., Zhao Y., Li H., Ha P.L. First-Principles Investigation of Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Ni₂XAl (X = Cr, Fe, Co) Heusler Compounds // *Intermetallics*. 2018. V. 92. P. 15–19.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.007>
10. Oikawa K., Wulff L., Iijima T., Gejima F., Ohmori T., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. Promising Ferromagnetic Ni–Co–Al Shape Memory Alloy System // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3290.
<https://doi.org/10.1063/1.1418259>
11. Tanaka Y., Ohmori T., Oikawa K., Kainuma R., Ishida K. Ferromagnetic Co–Ni–Al Shape Memory Alloys with β + γ Two-Phase Structure // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 2. P. 427–430.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.427>
12. Morito H., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. Magnetocrystalline Anisotropy in Single-Crystal Co–Ni–Al Ferromagnetic Shape-Memory Alloy // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 9. P. 1657–1659.
<https://doi.org/10.1063/1.1503851>
13. Xu Y., Kameoka S., Kishida K., Demura M., Tsai A., Hirano T. Catalytic Properties of Ni₃Al Intermetallics for Methanol Decomposition // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 11. P. 3177–3179.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3177>
14. Sanin V.N., Borshch V.N., Andreev D.E., Ikornikov D.M., Yukhvid V.I., Zhuk S.Ya., Sachkova N.V., Lapidus A.L., Eliseev O.L. Co-Based SHS-Catalysts for the Fisher-Tropsch Process // *Adv. Mater. Tech.* 2016. № 1. P. 36–40.
<https://doi.org/10.17277/amt.2017.04.pp.036-040>
15. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1972. V. 204. № 2. P. 366–369.
16. Busurina M.L., Sytshev A.E., Lazarev P.A., Boyarchenko O.D., Sivakova A.O., Morozov Yu.G. SHS of Al₇₅Co₁₅Ni₁₅ and Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ Quasicrystals // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2023. V. 32. № 3. P. 215–220.
<https://doi.org/10.3103/S1061386223030056>
17. Alkan M., Sonmez S., Bora Derin B., Yücel O., Andreev D., Sanin V., Yukhvid V. Production of Al–Co–Ni Ternary Alloys by the SHS Method for Use in Nickel Based Superalloys Manufacturing // *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 34. № 3. P. 275–283.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0052>
18. Горшков В.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В. Диспергирование литых материалов, полученных методом СВС в системе Mn–Cr–Al–C // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 6. С. 615–620.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060026>
19. Сычев А.Е., Бусурина М.Л., Боярченко О.Д., Лазарев П.А., Морозов Ю.Г., Сивакова А.О. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ni–Al–Co в процессе СВС // *Неорган. материалы*. 2023. Т. 59. № 7. С. 733–739.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23070151>
20. <https://www.ism.ac.ru/thermo/>
21. Симонян А.В., Пономарев В.И., Хоменко Н.Ю., Вишнякова Г.А., Горшков В.А., Юхвид В.И. Синтез литых алюминидов никеля СВС-методом // *Неорган. материалы*. 1998. Т. 34. № 6. С. 684–687.
22. Симонян А.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых алюминидов металлов триады железа: Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка. 2000.

УДК 544.77.022.524+544.015.2+54.057

ФОРМИРОВАНИЕ, МОРФОЛОГИЯ И РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НАНОСВИТКОВ СОСТАВА



© 2023 г. М. Е. Кургузкина^{1, 2, *}, Т. П. Масленникова^{1, 2}, В. В. Гусаров¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова, ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: kotovataria715@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 18.10.2023 г.

Принята к публикации 19.10.2023 г.

Исследовано влияние состава исходных нанопластин $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$ на формирование наносвитков $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в гидротермальных условиях. Определены структура, морфология, размерные параметры и удельная площадь поверхности полученных нанопорошков на основе гидросиликатов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила. Показано определяющее влияние термодинамически обусловленной дегидратации исходного $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{OH})_2$ при $x \geq 0.4$ в процессе гидротермальной обработки дисперсии смеси нанопластин гидроксида магния-никеля с частицами силикагеля ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в водном растворе гидроксида натрия на формирование и структурные характеристики нанопорошков $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с трубчатым строением.

Ключевые слова: гидросиликат магния, гидросиликат никеля, наносвитки, хризотил, пекораит

DOI: 10.31857/S0002337X23100068, **EDN:** CDNYZD

ВВЕДЕНИЕ

Получение и исследование нанотубулярных гидросиликатов магния и никеля представляет важную задачу, связанную с разработкой новых функциональных материалов с уникальными свойствами. В частности, была показана перспективность применения гидросиликатных нанотрубок для производства сорбентов [1–9] и катализаторов [10–13], для получения полимер-неорганических нанокомпозитов с повышенными прочностными и термическими характеристиками [14–17], материалов для первапорационного разделения жидкостей [18–21], электродов литий-ионных аккумуляторов [22, 23], композиционных металл-силикатных нанотубулярных частиц в качестве катализаторов [24] и др. Практически полезные свойства материалов на основе гидросиликатов с нанотубулярным строением частиц в большой степени зависят как от их состава, так и от особенностей структуры, морфологических и размерных параметров нанотрубок [25, 26].

В обзоре [27] продемонстрировано значительное влияние химического состава исходных компонентов на условия гидротермального синтеза гид-

росиликатных наносвитков. Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу наносвитков со структурой хризотила разного состава, в которых анализируется роль прекурсоров и условий гидротермальной обработки в формировании наночастиц с определенными морфологическими параметрами [27–38], в данной проблематике остается еще много вопросов, требующих решения. Например, представляет интерес изучение влияния пластинчатой морфологии и бруситового типа структуры исходных гидроксидов на формирование наносвитков $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила, у которой один из подслоев, состоящий из магний-никелевых кислородных октаэдров, имеет бруситоподобную структуру, т.е. структуру подобную $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [39–44].

Цель настоящей работы заключалась в определении особенностей формирования и морфологических параметров нанотрубок на основе системы $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{--Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, полученных гидротермальной обработкой дисперсии силикагеля и нанопластин $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{OH})_2$ в водном растворе гидроксида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В отличие от работ, где в качестве реагентов для гидротермального синтеза гидросиликатов в системе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ использовались смеси оксидов NiO, MgO с SiO_2 и MgO, NiO с $NiSiO_3$ [29, 30], в данном случае для синтеза нанотрубок $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x \in [0, 1]$) в качестве исходных компонентов были взяты пластинчатые наночастицы гидроксидов состава $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$, полученные методом обратного химического осаждения из водных растворов солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (“ч. д. а.”) и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (“ч. д. а.”) в водном растворе NaOH (“ч. д. а.”). Синтез и характеристика наночастиц гидроксидов подробно описаны в [45].

Полученные гидроксиды смешивались с $SiO_2 \cdot nH_2O$ (силикагель КСМГ, ГОСТ 3956-76, $n = 0.73$) в водном растворе 0.25–0.38 М NaOH в стехиометрии, отвечающей составу синтезируемых соединений $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$. Исключение составлял образец $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, который был синтезирован также и по методике [29] с использованием в качестве исходных компонентов гидроксида никеля и безводного метасиликата никеля $NiSiO_3$ (“ч.”). Чтобы интенсифицировать процесс перемешивания исходных компонентов, их суспензии в водном растворе гидроксида натрия перед гидротермальной обработкой в платиновых ампулах помещали на 15 мин в ультразвуковую ванну. Гидротермальная обработка суспензий осуществлялась в течение 24 ч при температуре 350°C и давлении 70 МПа в соответствии с процедурой, подробно описанной в [28–30]. Синтез гидросиликата никеля из смеси $Ni(OH)_2 + 2NiSiO_3$, в соответствии с рекомендацией [29], осуществляли при температуре гидротермальной обработки 400°C, остальные параметры обработки были такими же, как для всех других образцов. Твердофазные продукты промывали и высушивали в термостате при температуре 100°C.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH с приставкой EDX). Предел уверенного определения содержания элементов в образцах зависел от молярной массы элементов: для легкого элемента Mg – около 0.35 ат. %, а для тяжелого Ni – до 0.05 ат. %.

Фазовый состав образцов, размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки гидросиликатов $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ определяли по данным рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Идентификация пиков на дифрактограммах проводилась с использованием программного комплекса

PDWin 4.0 с базой порошковых дифракционных данных, основанной на картотеке ICDD PDF-2. Средние значения размеров кристаллитов определяли с использованием рекомендаций [46] по данным об уширении линий рентгеновской дифракции 002 и 004.

Для локального анализа структуры и определения размерных параметров наночастиц гидросиликатов проводилось электронно-микроскопическое исследование с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100-F с ускоряющим напряжением до 200 кВ.

Удельную площадь поверхности образцов гидросиликатных наночастиц определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (четырёхточечный метод БЭТ, газовый анализатор Quantochrome, Nova-1200e).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ. Данные энергодисперсионного микроанализа рентгеновского спектра показали отсутствие примесей элементов, не значащихся в химической формуле синтезированных гидросиликатов. Соотношение Mg : Ni в наносвитках отличалось от соответствующего соотношения в исходных гидроксидах $(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$ (табл. 1). Это может быть связано как с погрешностью метода анализа, так и с изменением соотношения Mg : Ni в ходе гидротермального синтеза, в частности, из-за различной растворимости компонентов в гидротермальном флюиде и вследствие перераспределения ионов по радиусу наносвитка, возможность чего была показана в [47–49].

Рентгеновская дифрактометрия. Данные рентгеновской дифрактометрии показывают, что все образцы, кроме образца 1.0, не содержат других кристаллических фаз, кроме фазы с хризотилоподобной структурой. В образце 1.0 наряду с наносвитками $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ с хризотилоподобной структурой пекораита наблюдаются соединения со структурой никелевого талька, имеющее пластинчатую морфологию, и NiO. Такая ситуация, по-видимому, связана со сложностью формирования свитков с хризотилоподобной структурой, состоящей из бислоев (бруситоподобный слой на основе гидроксида никеля/кремнекислородный слой), из-за небольшой кривизны механически напряженного бислоя [26] и относительно низкой температуры дегидратации $Ni(OH)_2$ ($t = 78.2^\circ\text{C}$ – расчет с использованием базы данных и программного обеспечения IVTANTHERMO [50, 51]). Поэтому в дальнейшем при анализе влияния состава наносвитков $Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ на характеристики нанопорошков в случаях большого содер-

Таблица 1. Элементный состав образцов

Образец	Mg : Ni		
	в исходном гидроксиде при синтезе	в исходном гидроксиде по данным EDX [26]	в образцах гидросиликатов магния-никеля по данным EDX
0.0	1 : 0	1 : 0	1 : 0
0.1	0.9 : 0.1	0.84 : 0.16	0.99 : 0.01
0.2	0.8 : 0.2	0.69 : 0.31	0.87 : 0.13
0.3	0.7 : 0.3	0.59 : 0.41	0.73 : 0.25
0.4	0.6 : 0.4	0.48 : 0.52	0.55 : 0.45
0.5	0.5 : 0.5	0.39 : 0.61	0.56 : 0.44
0.6	0.4 : 0.6	0.29 : 0.71	0.43 : 0.57
0.7	0.3 : 0.7	0.20 : 0.80	0.27 : 0.73
0.8	0.2 : 0.8	0.13 : 0.87	0.17 : 0.83
0.9	0.1 : 0.9	0.06 : 0.94	0.08 : 0.92
1.0	0 : 1	0 : 1	0 : 1
+1.0*	0 : 1	0 : 1	0 : 1

Примечание. Здесь и далее образцы обозначаются в соответствии с номинальной мольной долей никеля в формульной единице, а во всех зависимостях от состава использованы экспериментальные данные об элементном составе образцов.

* Образец синтезирован по методике [29].

жания в них никеля использовали в основном образец +1.0 состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, полученный по методике [29].

По данным о значениях объема элементарной ячейки образцов, рассчитанных на основе результатов рентгенодифракционного исследования (рис. 1), и их составе (табл. 1) определена рентгеновская плотность магний-никелевых гидросиликатных наносвитков (ρ). Полученные результаты показывают, что зависимость рентгеновской плотности от содержания никеля в наносвитках $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с высокой степенью точности может быть аппроксимирована линейной зависимостью: $\rho(x) = 2.5166 + 1.0568x$ ($R^2 = 0.99$) (рис. 2, сплошная прямая).

Близость зависимости $\rho(x)$ к линейной связана с тем, что если молярная масса $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с увеличением x в диапазоне от 0 до 1 возрастает почти на 30%, то объем элементарной ячейки соединения переменного состава почти не зависит от x , т.е. остается приблизительно постоянным, уменьшаясь всего на 3–4%.

С повышением содержания никеля в образцах наблюдается некоторое уширение пиков на дифрактограммах (рис. 1), что может быть связано как с уменьшением размеров кристаллитов, так и с неравномерным распределением магния и никеля по толщине наносвитка [47–49]. Средние

значения размеров кристаллитов наносвитков, рассчитанные по рефлексам 002 и 004, представлены в табл. 2.

Электронно-микроскопическое исследование. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают, что в большинстве случаев синтезированные образцы представлены многослойными трубками с полым внутренним каналом. Геометрические размеры нанотрубок приведены в табл. 2. Следует отметить, что толщина наносвитков в пределах погрешности методов определения не превышает толщины кристаллитов. Таким образом, можно заключить, что при формировании наносвитков $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ сохраняется трансляционная периодичность кристаллической структуры в радиальном направлении. Отметим, что средневзвешенные значения данных величин зависели от количества исследуемых частиц, их состава и их морфологии. Было выявлено следующее: гидросиликаты с повышенным содержанием магния ($x \leq 0.4$) при одинаковых условиях гидротермальной обработки формируются в виде частиц с одинаковой морфологией – многослойных нанотрубок со слабо варьирующимися значениями внутреннего и внешнего диаметров (рис. 3а–3в). С повышением содержания никеля в образце значительно увеличивается количество частиц в виде полых конусов, высота которых не более 200 нм, частиц типа “конус в кону-

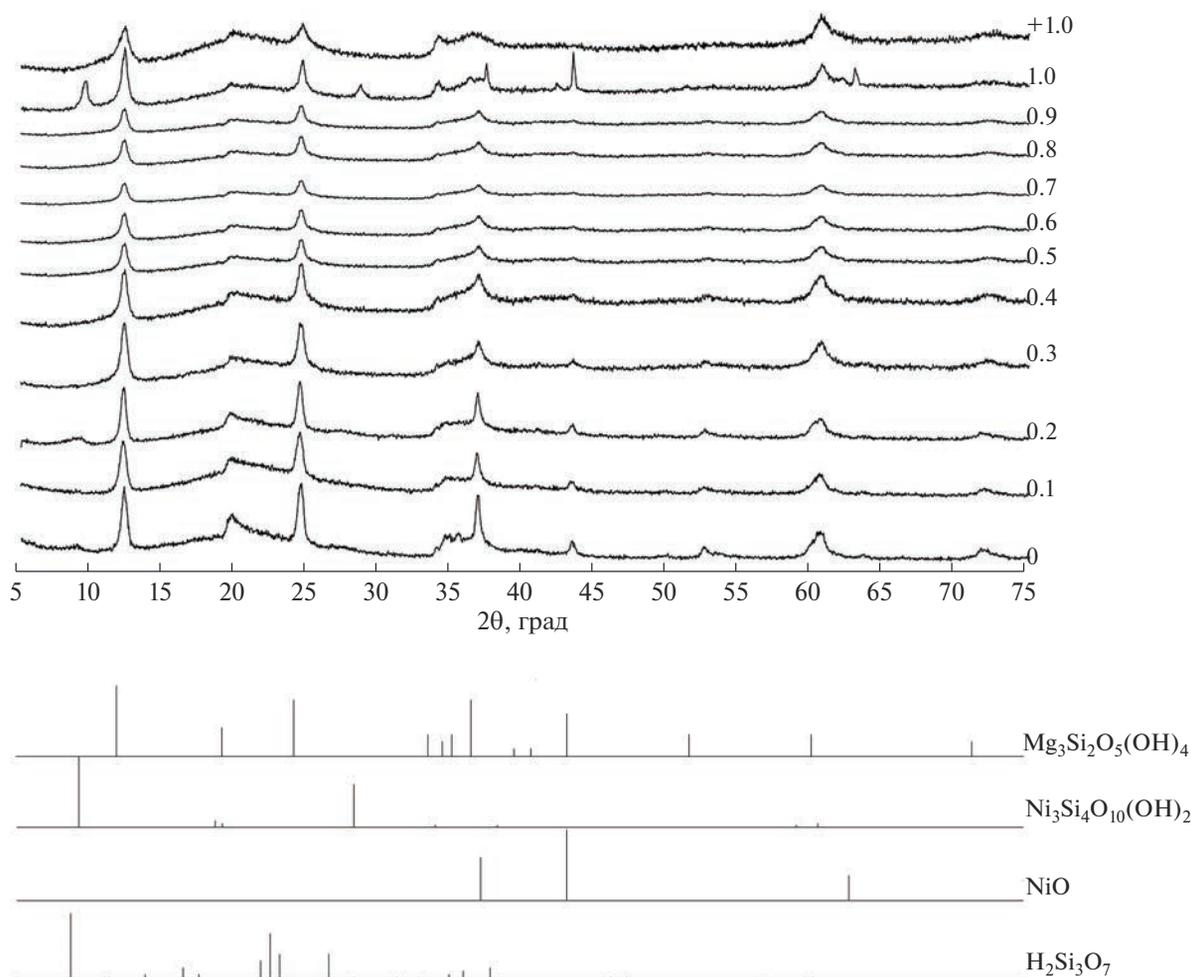


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (идентификация фазы с хризотилоподобной структурой по данным JCPDC 43-662 ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); со структурой никелевого талька – JCPDC 11-98 ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$); со структурой бунзенита – JCPDC 22-1189 (NiO); со структурой силиката водорода – JCPDC 31-579 ($\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$)).

се”, небольших не полностью свернувшихся частиц, длина которых до 100 нм, и маленьких частиц, в длину не превышающих 40 нм, морфологию и размеры которых сложно определить (рис. 3г–3з). В связи с таким характером продуктов синтеза в образцах с большим содержанием никеля статистический анализ распределения цилиндрических наносвитков по размерам нельзя считать характеризующим все морфологическое разнообразие частиц этих образцов.

Следует отметить и уменьшение статистической достоверности данных о размерных параметрах цилиндрических наносвитков с увеличением в них содержания никеля из-за уменьшения доли цилиндрических наносвитков на микрофотографиях: например, для образца 0.6 количество частиц (N) составило 152 шт., а для образца 0.3 – 1150 шт. Возможно, именно одна из этих причин

является определяющей, по которой для образцов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с $x > 0.44–0.45$ плохо выражена корреляция между средними значениями толщины кристаллитов и толщины частиц, рассчитанной по данным ПЭМ (табл. 2). При меньшем увеличении на большинстве микроснимков видны нанотрубки, превышающие в длину 1000 нм, что связано с ограниченной областью съемки ПЭМ. Поэтому имеется существенная неопределенность в значениях длины нанотрубок (L).

Удельная площадь поверхности. Данные по удельной площади поверхности образцов, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота $S_{\text{БЭТ}}$, показывают ее систематическое увеличение с ростом содержания никеля в образцах (табл. 3). Учитывая, что плотность наносвитков растет почти на 30%, как было показано выше, при

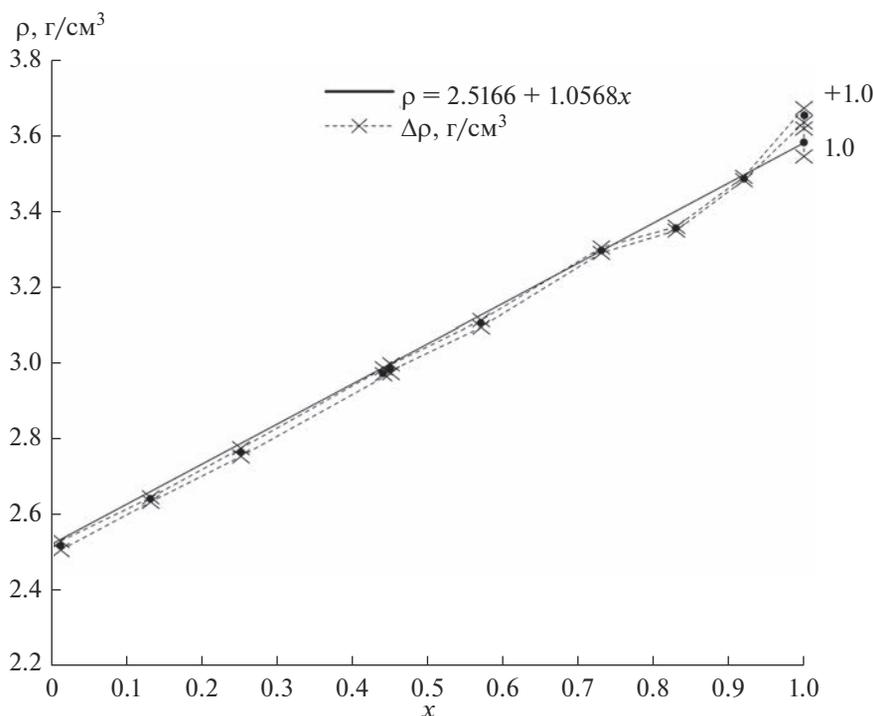


Рис. 2. Зависимости рентгеновской плотности ρ от содержания Ni в гидросиликатах $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$.

увеличении x от 0 до 1 в $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$, такое существенное увеличение удельной площади поверхности можно было бы связать со значительным уменьшением размеров частиц. Вместе с тем, хотя и наблюдается некоторое уменьшение размеров цилиндрических наносвитков с повышением в них доли никеля (табл. 2), расчет удельной площади поверхности, проведенный по геометрическим характеристикам этих наносвитков $S_{расч}$, не позволяет объяснить значительное и резкое увеличение $S_{БЭТ}$ по сравнению с $S_{расч}$ начиная с образца 0.4. Для расчета удельной площади поверхности наносвитков было сделано допущение о форме нанотубулярных частиц. Наночастицы были представлены полыми цилиндрами, таким образом, значения $S_{расч}$ были рассчитаны по формуле

$$S_{расч} = 1000 \left(\frac{4}{\rho(D_q - d_q)} + \frac{2}{\rho L_q} \right), \quad (1)$$

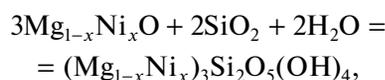
где ρ – рентгеновская плотность магний-никелевых частиц, г/м³; D_q – внешний диаметр частицы нанотубулярной морфологии, нм; d_q – внутренний диаметр частицы, нм; L_q – длина частицы, нм.

Объяснением рассматриваемого эффекта может быть указанный ранее при анализе данных ПЭМ факт резкого увеличения доли нецилин-

дрических наносвитков, формирующихся при синтезе $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ начиная с $x \approx 0.4$.

Кроме того, при сравнении значений $S_{БЭТ}$ и $S_{расч}$ (табл. 3) надо принять во внимание, что в расчете удельной площади поверхности использовались данные о длине, внешнем и внутреннем диаметрах только тех нанотрубок, размеры которых можно было измерить с необходимой точностью.

Резкое изменение морфологических характеристик частиц начиная с $x \approx 0.4$ может быть связано с тем, что при $x \geq 0.4$ твердый раствор $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$, как следует из термодинамических расчетов (использована база данных и программное обеспечение IVTANTHERMO [50, 51]), становится термодинамически неустойчивым и распадается с образованием оксидной фазы переменного состава $Mg_{1-x}Ni_xO$. Оксидные частицы при этом, как было показано в [45], также имеют пластинчатую морфологию, но синтез из них гидросиликатных наносвитков осложнен необходимостью гидратации реагентов:



в отличие от синтеза из гидроксида $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$. Это уменьшает величину движущей силы ($\Delta G_{реакции}$) образования фазы переменного состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ из оксидных прекурсо-

Таблица 2. Средние значения размеров (нм) кристаллитов и частиц гидросиликатных наносвитков $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ и нанопластин гидроксидов $(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$

Образец	$h_{кр}$	$L_{ч}$	$D_{ч}$	$d_{ч}$	$h_{ч}^*$	$h_{кр}$	$D_{кр}$	$h_{ч}$	$D_{ч}$
	рассчитано по данным об уширении линий рентгеновской дифракции	рассчитано по гистограммам распределения цилиндрических наносвитков по размерам				рассчитано по данным об уширении линий рентгеновской дифракции	рассчитано по гистограммам распределения округлых пластин по размерам		
	$(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$					$(Mg_{1-x}Ni_x)(OH)_2$ [45]			
0.0	22.1 ± 0.5	484	58	13	23 ± 8	11	52	7.0 ± 1.0	55 ± 9
0.1	20.4 ± 0.6	433	44	8	18 ± 6	8	56	—	—
0.2	24.6 ± 0.4	—	—	—	—	7	55	7.7 ± 1.6	61 ± 15
0.3	17.7 ± 0.5	507	49	9	20 ± 12	8	56	—	—
0.4	16.9 ± 0.5	431	48	8	20 ± 8	—	54	—	—
0.5	19.9 ± 0.4	504	52	10	21 ± 10	—	55	4.2 ± 1.3	47 ± 24
0.6	18.6 ± 0.7	321	37	10	14 ± 8	—	54	4.3 ± 1.1	49 ± 16
0.7	26.5 ± 0.5	131	24	9	8 ± 2	—	52	4.0 ± 1.1	46 ± 16
0.8	19.8 ± 0.5	—	—	—	—	—	53	—	—
0.9	21.4 ± 0.5	143	26	10	8 ± 2	—	51	4.9 ± 1.2	45 ± 13
1.0	17.5 ± 0.4	—	—	—	—	—	47	4.7 ± 1.0	49 ± 16
+1.0	8.4 ± 0.3	141	26	11	8 ± 3	—	47	4.7 ± 1.0	49 ± 16

Примечание. Среднее значение $h_{ч}$ рассчитано по выражению: $h_{ч} = \frac{\sum_{i=1}^N h_i}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N (D_i - d_i)/2}{N}$, где D_i и d_i – наружный и внутренний диаметры анализируемых свитков, N – число анализируемых свитков ($N \geq 150$); $L_{ч}$ – длина частицы.

ров по сравнению со случаем, когда эта фаза формировалась из гидроксидов. Дополнительным, кинетическим, затруднением формирования $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ из $Mg_{1-x}Ni_xO$ по сравнению с $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ при $x \geq 0.4$ является то,

что реакция гидратации оксидного твердого раствора, формирующая бруситоподобный слой в наносвитках $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ со слоистой хризотиловой структурой, сопряжена с реакцией, термодинамически возможной только при одновременном взаимодействии оксидного твердого раствора с диоксидом кремния.

Таблица 3. Удельная площадь поверхности образцов $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$

x	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$S_{расч}, м^2/г$
0.0	56 ± 1	35 ± 18
0.1	46 ± 1	54 ± 23
0.2	52 ± 1	—
0.3	64 ± 1	52 ± 26
0.4	76 ± 2	45 ± 23
0.5	78 ± 2	44 ± 24
0.6	86 ± 2	63 ± 25
0.7	95 ± 2	94 ± 24
0.8	94 ± 1	—
0.9	170 ± 3	81 ± 18
+1.0	107 ± 3	85 ± 26

Перечисленные причины и являются, по-видимому, решающими в замедлении формирования наносвитков при $x \geq 0.4$ по сравнению с их образованием из гидроксидных прекурсоров $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ ($x \leq 0.4$). Следует отметить, что указанные причины, приводящие к изменению механизма реакции образования наносвитков $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила при $x \approx 0.4$ и отражающиеся на характере морфологии частиц продуктов реакции, определяют, по-видимому, и заметные отличия в экспериментально определенных значениях плотности наносвитков от линейной зависимости $\rho(x)$, а также резкие различия между значениями толщины кристаллитов и толщины стенок наносвитков при $x \geq 0.4$.

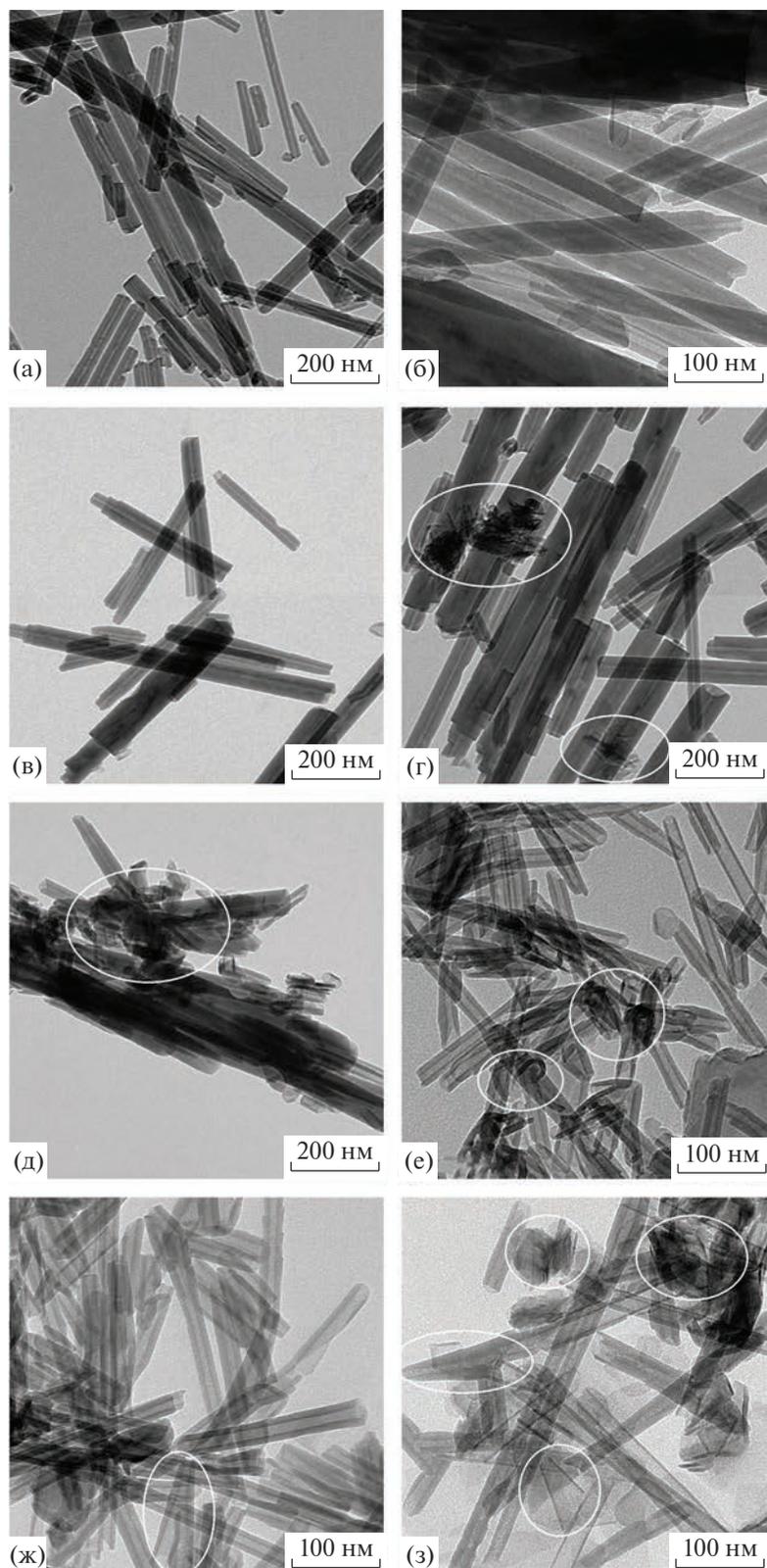


Рис. 3. Микроснимки образцов гидросиликатных наночастиц: 0.1 (а), 0.3 (б), 0.4 (в), 0.5 (г), 0.6 (д), 0.7 (е), 0.9 (ж), +1.0 (з) (выделены области с частицами конической формы, маленькими и не полностью свернувшимися частицами).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при формировании нанопорошков на основе наносвитков $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ гидротермальной обработкой исходной смеси силикагеля $SiO_2 \cdot nH_2O$ с пластинчатыми наночастицами $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ наблюдается смена механизма фазообразования при $x \approx 0.4$, связанная с термодинамически обусловленной дегидратацией исходного твердого раствора гидроксидов при $x \geq 0.4$ с образованием оксидного прекурсора $Mg_{1-x}Ni_xO$, что существенно затрудняет формирование гидросиликатных частиц с морфологией наносвитков.

Изменение механизма реакции приводит к ее замедлению при $x \geq 0.4$ и, как следствие, к появлению в продуктах реакции наносвитков с нецилиндрической морфологией и резким изменением размерных параметров наночастиц. Подобные изменения в свою очередь определяют заметные различия в зависимости плотности нанопорошков на основе наносвитков $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ от состава и в экспериментально определенных и рассчитанных значениях удельной площади поверхности наносвитков при $x > 0.4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).

БЛАГОДАРНОСТЬ

ПЭМ-исследования выполнены Д.А. Кириленко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhuang Y., Yang Y., Xiang G., Wang X. Magnesium Silicate Hollow Nanostructures as Highly Efficient Adsorbents for Toxic Metal Ions // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. № 24. P. 10441–10445. <https://doi.org/10.1021/jp9014756>
2. Tripathi S., Roy A., Nair S., Durani S., Bose R. Removal of U(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Synthesized Silica and Zinc Silicate Nanotubes: Equilibrium and Kinetic Aspects with Application to Real Samples // *Environ. Nanotechnol., Monitoring Management.* 2018. V. 10. P. 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.003>
3. Cao C.-Y., Wei F., Qu J., Song W.-G. Programmed Synthesis of Magnetic Magnesium Silicate Nanotubes with High Adsorption Capacities for Lead and Cadmium Ions // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 5. P. 1558–1562. <https://doi.org/10.1002/chem.201203986>
4. Qu J., Li W., Cao C.-Y., Yin X.-J., Zhao L., Bai J., Qin Z., Song W.-G. Metal Silicate Nanotubes with Nanostructured Walls as Superb Adsorbents for Uranyl Ions and Lead Ions in Water // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 33. P. 17222–17226. <https://doi.org/10.1039/c2jm33178k>
5. Sun X., Liu X., Yang B., Xu L., Yu S. Functionalized Chrysotile Nanotubes with Mercapto Groups and Their Pb(II) and Cd(II) Adsorption Properties in Aqueous Solution // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 208. P. 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.060>
6. Голубева О.Ю., Масленникова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П. Сорбция ионов свинца (II) и паров воды синтетическими гидро- и алюмосиликатами со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией // *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 2. С. 323–330.
7. Cheng L., Yu S., Zha C., Yao Y., Pan X. Removal of Simulated Radionuclide Ce(III) from Aqueous Solution by As-Synthesized Chrysotile Nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 213. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.083>
8. Cheng L., Zhai L., Liao W., Huang X., Niu B., Yu Sh. An Investigation on the Behaviors of Thorium(IV) Adsorption onto Chrysotile Nanotubes // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 3. P. 1236–1242. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.014>
9. Olson B.G., Decker J.J., Nazarenko S., Yudin V.E., Otaigbe J.U., Korytkova E.N., Gusarov V.V. Aggregation of Synthetic Chrysotile Nanotubes in the Bulk and in Solution Probed by Nitrogen Adsorption and Viscosity Measurements // *J. Phys. Chem.* 2008. V. 112. № 33. P. 12943–12950. <https://doi.org/10.1021/jp801522q>
10. Bian Z., Li Z., Ashok J., Kawi S. A Highly Active and Stable Ni–Mg Phyllosilicate Nanotubular Catalyst for Ultrahigh Temperature Water–Gas Shift Reaction // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 16324–16326. <https://doi.org/10.1039/C5CC05226B>
11. Liu Q., Peng H., Tian X., Guo J. Synthesis of Chrysotile Based Nanocomposites for Tuning Band Gap and Photocatalytic Property // *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 199. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105885>
12. Teixeira A.P.C., Santos E.M., Vieira A.F.P., Lago R.M. Use of Chrysotile to Produce Highly Dispersed K-Doped MgO Catalyst for Biodiesel Synthesis // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 232. P. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.065>
13. Lopez-Salinas E., Toledo-Antonio J.A., Manriquez M.E., Sanchez-Cantu M., Cruz Ramos I., Hernandez-Cortez J.G. Synthesis and Catalytic Activity of Chrysotile-Type Magnesium Silicate Nanotubes Using Various Silicate Sources // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 274. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.041>
14. Везенцев А.И., Макридина О.И., Смоликов А.А. Защитно-декоративная жидкостеклянная композиция для кровельных хризотил-цементных изделий // *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова.* 2010. Т. 1. С. 47–50.

15. *Ястребинский Р.Н.* Нанодисперсный хризотило-вый наполнитель для термостойких радиационно-защитных композитов // Междун. науч.-исслед. журн. 2016. Т. 8. № 50. С. 123–129. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.50.180>
16. *Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwara M.* Synthesis and Property of Silicone Polymer from Chrysotile Asbestos by Acid-Leaching and Silylation // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2006. V. 16. № 2. P. 155–160. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9038-7>
17. *Schwanke A.J., Lopes C.W., Pergher S.B.C.* Synthesis of Mesoporous Material from Chrysotile-Derived Silica // *Mater. Sci.* 2013. V. 4. № 8. P. 68–72. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.48a009>
18. *Gubanova G., Kononova S., Bronnikov S., Romashkova K., Sukhanova T., Korytkova E., Timpu D., Cristea M., Harabagiu V.* Nanocomposites Based on Aromatic Polyamide-Imide and Magnesium Hydrosilicate Nanotubes // *J. Macromol. Sci., Phys.* 2014. V. 53. № 4. P. 555–567. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.847399>
19. *Губанова Г.Н., Кононова С.В., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е., Григорьев А.И., Ромашкова К.А., Светличный В.М., Кorytkova Э.Н., Кристи М., Тимпу Д., Харабаджу В.* Структура, морфология и теплофизические свойства нанокомпозитов на основе полиамидоимида и гидросиликатных нанотрубок // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 12. С. 2048–2055.
20. *Kononova S.V., Gubanova G.N., Korytkova E.N., Sapegin D.A., Setnickova K., Petrychkovych R., Uchytel P.* Polymer Nanocomposite Membranes // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 7. P. 1–42. <https://doi.org/10.3390/app8071181>
21. *Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V.* New Polyimide Nanocomposites Based on Silicate Type Nanotubes: Dispersion, Processing and Properties // *Polymer.* V. 48. № 5. P. 1306–1315. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.012>
22. *Yang Y., Liang Q., Li J., Zhuang Y., He Y., Bai B., Wang X.* Ni₃Si₂O₅(OH)₄ Multi-Walled Nanotubes with Tunable Magnetic Properties and Their Application as Anode Materials for Lithium Batteries // *Nano Res.* 2011. V. 4. № 9. P. 882–890. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0144-7>
23. *Храпова Е.К., Ежов И.С., Румянцев А.М., Жданов В.В., Красилин А.А.* Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1317–1327. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2012009X>
24. *Krasilin A.A., Vodalyov I.S., Malkov A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P., Malygin A.A.* On an Adsorption/Photocatalytic Performance of Nanotubular Mg₃Si₂O₅(OH)₄/TiO₂ Composite // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. № 3. P. 410–416. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416>
25. *Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Котова М.Е., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Формирование наносвитков гидросиликата магния со структурой хризотила из нанокристаллического гидроксида магния и их термически стимулированная трансформация // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1192–1201. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110112>
26. *Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P.* Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications // *Crystals.* 2020. V. 10. № 8. P. 1–41. <https://doi.org/10.3390/cryst10080654>
27. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н.* Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 69–78.
28. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Формирование нанотрубок состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72–78.
29. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Синтез нанотрубчатых Ni- и Ni-Mg-гидросиликатов в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 1099–1105.
30. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы Mg₃Si₂O₅(OH)₄–Ni₃Si₂O₅(OH)₄ при повышенных температурах и давлениях // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 849–855.
31. *Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ на затравках в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 215–228.
32. *Красилин А.А., Альяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1222–1226.
33. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок Ni₃Si₂O₅(OH)₄ и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 99–107.
34. *Jancar B., Suvorov D.* The Influence of Hydrothermal-Reaction Parameters on the Formation of Chrysotile Nanotubes // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. № 1. P. 25–29. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/005>
35. *White R.D., Bavykin D.V., Walsh F.C.* Morphological Control of Synthetic Ni₃Si₂O₅(OH)₄ Nanotubes in an Alkaline Hydrothermal Environment // *J. Mater. Chem.* 2013. V. 1. № 3. P. 548–556. <https://doi.org/10.1039/C2TA00257D>
36. *Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Chiriack R., Findling N., Toche F.* Nucleation and Growth of Chrysotile Nanotubes in H₂SiO₃/MgCl₂/NaOH Medium at 90 to 300°C // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 17. P. 5417–5424. <https://doi.org/10.1002/chem.201204105>
37. *McDonald A., Scott B., Villemure G.* Hydrothermal Preparation of Nanotubular Particles of a 1 : 1 Nickel Phyllosilicate // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 120. № 3. P. 263–266. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.013>

38. *Alvarez-Ramírez F., Toledo-Antonio J.A., Angeles-Chavez C.* Complete Structural Characterization of $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Nanotubes: Theoretical and Experimental Comparison // *J. Phys. Chem.* 2011. V. 115. № 23. P. 11442–11446. <https://doi.org/10.1021/jp201941x>
39. *Whittaker E.J.W.* The Structure of Chrysotile // *Acta Crystallogr.* 1953. V. 6. P. 747–748. <https://doi.org/10.1107/S0365110X53002118>
40. *Yada K.* Study of Microstructure of Chrysotile Asbestos by High Resolution Electron Microscopy // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1971. V. 27. P. 659–664. <https://doi.org/10.1107/S0567739471001402>
41. *Falini G., Foresti E., Gazzano M., Gualtieri A.F., Leoni M., Lesci I.G., Roveri N.* Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. № 12. P. 3043–3049. <https://doi.org/10.1002/chem.200305685>
42. *Sprynsky M., NiedojadŁo J., Buszewski B.* Structural Features of Natural and Acids Modified Chrysotile Nanotubes // *J. Phys. Chem. Solids.* 2011. V. 72. № 9. P. 1015–1026. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2011.05.013>
43. *Skinner H.C.W., Ross M., Frondel C.* Asbestos and other Fibrous Minerals. Mineralogy, Crystal Chemistry and Health Effects. N. Y.: Oxford Univ. Press, 1988. 222 p.
44. *Везенцев А.И., Горшков А.И., Смоликов А.А., Бахтин А.И., Диков Ю.П.* Синтез минералов ряда хризотил – пекораит // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1991. Т. 8. С. 146–152.
45. *Kotova M.E., Maslennikova T.P., Ugol'kov V.L., Gusarov V.V.* Formation, Structure, Composition in the Dispersed State, and Behavior of Nanoparticles Heated in the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – $\text{Ni}(\text{OH})_2$ System // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2022. V. 13. № 5. P. 514–524. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-5-514-524>
46. *Levin A., Khrapova E., Kozlov D., Krasilin A., Gusarov V.* Structure Refinement, Microstrains and Crystallite Sizes of Mg-Ni-Phyllosilicate Nanoscroll Powders // *J. Appl. Crystallogr.* 2022. V. 55. P. 484–502. <https://doi.org/10.1107/S1600576722003594>
47. *Krasilin A.A., Suprun A.M., Ubyivovk E.V., Gusarov V.V.* Morphology vs. Chemical Composition of Single Ni-doped Hydrosilicate Nanoscroll // *Mater. Lett.* 2016. V. 171. P. 86–71. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.152>
48. *Krasilin A.A., Gusarov V.V.* Redistribution of Mg and Ni Cations in Crystal Lattice of Conical Nanotube with Chrysotile Structure // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2017. V. 8. № 5. P. 620–627. <https://doi.org/10.17586/22208054201785620627>
49. *Krasilin A.A., Khrapova E.K., Nomine A., Ghanbaja J., Belmonte T., Gusarov V.V.* Cations Redistribution along the Spiral of Ni-doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study // *ChemPhys-Chem.* 2019. V. 20. № 5. P. 719–726. <https://doi.org/10.1002/cphc.201801144>
50. *Iorish V.S., Belov G.V.* IVTANTHERMO/WIN – Database and Software for High Temperature Chemical Processes Modeling // 9th Int. Conf. on High Temperature Materials Chemistry. Penn State University, 1997. P. 42.
51. *Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R., Lomonosov I.V., Minakov D.V., Morozov I.V., Sineva M.A., Smirnov V.N.* The IVTANTHERMO-Online Database for Thermodynamic Properties of Individual Substances with Web Interface // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012120. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012120>

УДК 548.5

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАН-МАГНИЕВЫХ ПЕНТАБОРАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tb³⁺ И Eu³⁺

© 2023 г. Д. Д. Митина^{1, *}, В. В. Мальцев¹, Д. В. Дейнеко², Е. А. Волкова¹, Е. В. Копорулина^{1,3}, Н. Н. Кузьмин^{1,4,5}, В. Л. Косоруков¹, А. И. Жиляева¹, Д. А. Напрасников¹

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

³Институт комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Крюковский тупик, 4, Москва, 111020 Россия

⁴Институт спектроскопии Российской академии наук, Физическая ул., 5, Троицк, 108840 Россия

⁵Физтех-школа им. Ландау, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: varya-mitya@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

В работе показаны условия и результаты синтеза твердых растворов и выращивания монокристаллов $La_{1-x-y}Tb_xEu_yMgB_5O_{10}$ из высокотемпературного раствора-расплава на основе $K_2Mo_3O_{10}$. Исследованы структурные особенности, состав, термические характеристики, спектры люминесценции и спектры возбуждения ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} твердых растворов при $0.2 < x < 0.7$ и $0.1 < y < 0.6$. Для полученных монокристаллов рассчитаны СIE-спектры люминесценции, изготовлены действующие макеты излучателей.

Ключевые слова: бораты, монокристаллы, раствор-расплавная кристаллизация, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термический анализ, спектроскопия, люминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X23100093, **EDN:** CDENDU

ВВЕДЕНИЕ

В силу большого разнообразия структур кристаллические материалы на основе безводных боратов являются потенциальными носителями востребованных функциональных свойств [1]. Они используются в качестве активных сред лазеров [2] и нелинейных оптических материалов [3], некоторые их представители являются высокоэффективными люминофорами [4], мультиферроиками [5]. Получение кристаллических материалов для современных технических устройств в боратных средах осложняется теоретическими, методическими и инструментальными проблемами, характерными и для других материалов, выращиваемых из многокомпонентных сред.

Соединения RBO_3 , $RA_3(BO_3)_4$ и $RMgB_5O_{10}$ ($R - Y, La-Lu$) перспективны в качестве люминофоров для создания мощных излучателей видимого диапазона с УФ-возбуждением [6–8]. На сегодняшний день светодиодное освещение является основ-

ным из наиболее перспективных приложений для таких материалов. Существуют три основных типа белых светодиодов: комбинация синего полупроводникового чипа с желтым люминофором; комбинация синего, зеленого и красного излучателей и, наконец, комбинация полупроводникового УФ-излучателя с синим, зеленым и красным люминофорами.

Часто в этом случае в качестве оптически нейтральной подложки применяются ортобораты RBO_3 ($R - Y, La-Lu$) из-за высокой твердости, тугоплавкости, устойчивости в широком диапазоне температур, а также химической инертности. Эти бораты являются структурными аналогами широко распространенного в природе соединения $CaCO_3$ и имеют несколько разных структурных типов в зависимости от редкоземельного катиона в позиции Ca, а также от условий синтеза. В зависимости от размера R-катиона бораты кристалли-

зуются в кальцитовом, фатеритовом и арагонитовом структурных типах [9].

Подобные характеристики имеют люминофоры на основе широко известных “хантитовых” редкоземельно-алюминиевых ортоборатов с общей формулой $RAI_3(BO_3)_4$ ($R - Y, Nd-Lu$). Так, в работе [10] проведено полное спектроскопическое описание $GdAl_3(BO_3)_4$, легированного ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , в частности представлены спектры возбуждения при 7 К ионов Eu^{3+} в кристаллах $GdAl_3(BO_3)_4:Eu$ (3 ат. %) и $GdAl_3(BO_3)_4:Eu$ (3 ат. %), Tb (20 ат. %). Наиболее простой вид спектра возбуждения наблюдается для $GdAl_3(BO_3)_4:Eu$ (3 ат. %). Он состоит из двух асимметричных полос в области 100–275 нм. Более длинноволновая полоса соответствует переносу заряда с O^{2-} на ионы Eu^{3+} (≈ 240 нм), а высокоэнергетическая полоса (≈ 170 нм) относится к возбуждению боратных групп. В диапазоне 272–330 нм наблюдаются $f-f$ -переходы ионов Eu^{3+} и Gd^{3+} .

Редкоземельно-магниевые пентабораты $RMgB_5O_{10}$ ($R - Y, La-Er$), прежде всего благодаря возможности изоморфных замещений в позициях R, также могут применяться для изготовления люминофоров, не уступающих по совокупности физических свойств соединениям RBO_3 , при этом синтезируемых при более низких температурах и не имеющих фазовых переходов. Впервые на полученных поликристаллических образцах $RMgB_5O_{10}$ авторами [11, 12] были изучены люминесцентные свойства примесных ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в $LaMgB_5O_{10}$ в диапазоне 100–400 нм. Tb^{3+} -активированный борат имеет квантовый выход, превышающий 75%. Теоретические аспекты природы люминесценции в легированных $RMgB_5O_{10}$ приводятся и в работах [13, 14]. Позднее практические исследования люминесцентных свойств $LaMgB_5O_{10}:Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}$ проводились на порошковых образцах [15], нанокристаллических пленках $(La, Gd)MgB_5O_{10}$ на подложках из кварцевого стекла, получаемых золь-гель-методом [16], а также стеклах $LaMgB_5O_{10}$, легированных ионами Ce^{3+} , Tb^{3+} и Mn^{2+} [17]. Во всех перечисленных работах описываются $f-f$ -переходы в ионах Tb^{3+} с характерным зеленым свечением (переход $^5D_4-^7F_5$ при 543 нм) и в ионах Eu^{3+} с красным свечением (переход $^5D_0-^7F_0$ в диапазоне 580–750 нм) при возбуждении УФ-излучением 200–300 нм.

Вместе с тем, современные коммерчески доступные полупроводниковые источники УФ-излучения работают ближе к длинноволновой части (365–395 нм).

Редкоземельно-магниевые пентабораты кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$ (рис. 1). Структура состоит из пентаборатных блоков $[B_5O_{10}]$ из двух треугольников и трех тетраэдров. Эти блоки соединяются в кольца, которые образуют слои, параллельные оси b . Кольца объединены между собой по тетраэдрам, соединяющимся по вершинам, образуя четырехчленное кольцо. В межслоевом пространстве располагаются атомы катионов R и Mg [18].

Первоначально поликристаллические образцы редкоземельно-магниевого пентабората были получены в 1980 году в результате плавления смеси оксидов R_2O_3 ($R - La-Er$), MgO и B_2O_3 при 1200°C, а затем охлаждения со скоростью 15°C/ч [18]. Концентрации MgO и B_2O_3 были избыточными в отношении стехиометрических количеств для компенсации потерь на испарение. Соединение $LaMgB_5O_{10}$ плавится конгруэнтно при 1140°C, т.е. его кристаллы можно было бы выращивать методом Чохральского, однако в этом случае возникают проблемы, связанные с высокой летучестью MgO и B_2O_3 , которые испаряются с разными скоростями, и поэтому сложно получить качественный кристалл большого размера и стехиометрического состава.

Целью данной работы было изучение возможности практического применения керамики и кристаллов $LaMgB_5O_{10}:Tb^{3+}, Ce^{3+}$ для создания современных высокоэффективных излучателей оптического диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по синтезу использовались оксиды редкоземельных элементов чистоты 99.996%, B_2O_3 , MgO, K_2MoO_4 , H_2MoO_3 квалификации не ниже “х. ч.”. Синтез поликристаллических образцов и выращивание кристаллов проводились в вертикальных печах сопротивления с фехралевым нагревателем. Контроль температуры осуществлялся с помощью прецизионного терморегулятора Протерм-100 с комплектом Pt/Rh–Pt-термопар (градуировка ПП10). Точность поддержания температуры в рабочей зоне печи составляла $\pm 0.1^\circ C$.

Твердофазный синтез производился при температуре 1000°C в течение 5 ч. Исходная шихта в стехиометрических соотношениях прессовалась в таблетки в пресс-форме диаметром 15 мм с усилием 6×10^4 Н на гидравлическом прессе ПГР-10.

Выращивание монокристаллов $La_{1-x-y}Tb_xEu_yMgB_5O_{10}$ проводилось методом спонтанной кристаллизации из высокотемпературного раствора-расплава. Растворители на основе трималибдата калия наиболее приемлемы для выращивания кристаллов различных семейств тугоплавких бо-

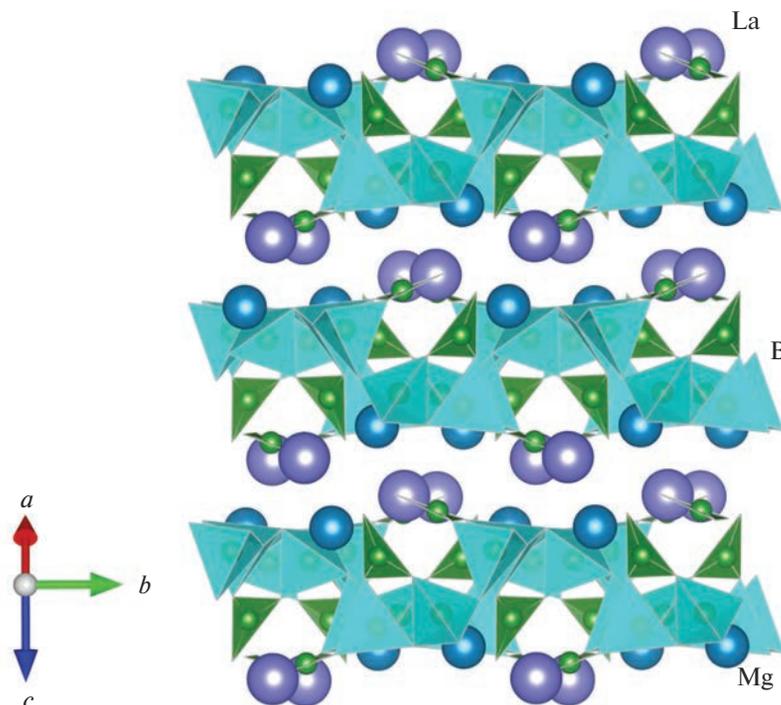


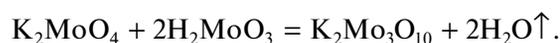
Рис. 1. Проекция bc структуры $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$.

ратов [19], однако следует отметить, что редкоземельно-магниево-бораты в расплаве $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ растворяются инконгруэнтно и в результате такого взаимодействия между $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ образуются новые кристаллические фазы, в основном оксиды исходных компонентов, а также RVO_3 . Температуры образования таких сокристаллизующихся фаз зависят от типа бората и его концентрации в растворе-расплаве, а их небольшие кристаллы, формирующиеся при повышенных температурах, действуют как дополнительные центры зарождения паразитических кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ в процессе охлаждения системы. Часто в результате инконгруэнтного растворения $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ расплав обогащается оксидами бора и редкоземельных металлов, а оксиды редкоземельных элементов в свою очередь способствуют формированию RVO_3 кальцитовых или же фатеритовых модификаций в зависимости от температуры [19].

Диапазон известных полей кристаллизации для $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ ограничен свойствами высокотемпературных растворов-расплавов на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и устойчивостью $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ в таком расплаве [20, 21]. В наиболее общем случае температуры плавления шихты обычно не выше 1050°C из-за значительного увеличения скорости разложения бората. Нижний предел температур (как правило, около 800°C) определяется существен-

ным повышением вязкости расплава с соответствующим снижением скорости роста кристаллов и началом массовой неуправляемой кристаллизации по всему объему тигля.

Для экспериментов по раствор-расплавной кристаллизации тримолибдат калия $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ предварительно синтезировали при 650°C из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции



Спонтанная кристаллизация $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ осуществлялась из раствора в расплаве в системе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. При спонтанной кристаллизации шихту помещали в платиновые тигли объемом 15 мл, нагревали до 1000°C и выдерживали в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температуру понижали со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 800°C и далее – по $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 300°C . Соотношение $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}/\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ изменялось от 40/60 до 90/10 мас. %. В ходе предварительных экспериментов оптимальная величина $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}/\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ определялась по таким показателям, как температура кристаллизации, выход и качество спонтанных кристаллов.

На рис. 2 показана полученная экспериментально зависимость размера и массы полученных кристаллов от доли $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. Оптимальное соотношение кристаллизующего вещества и раство-

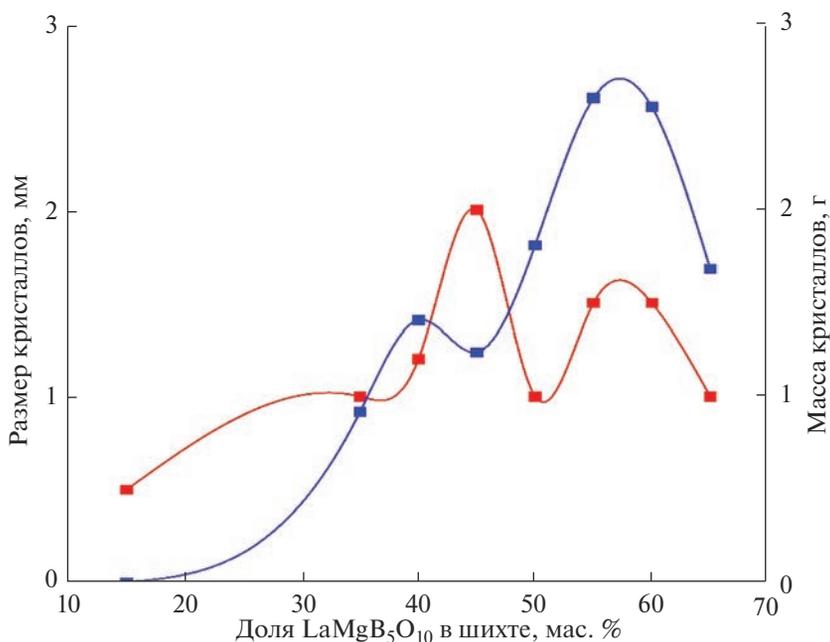


Рис. 2. Зависимости размера спонтанных кристаллов и общей массы полученных кристаллов от концентрации LaMgB₅O₁₀ в расплаве K₂Mo₃O₁₀.

рителя в шихте находится в интервале 55/45–60/40 мас. %. Средний размер и масса выращенных спонтанных кристаллов при таком соотношении максимальны.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex300 (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, непрерывный режим съемки, $2\theta = 6^\circ\text{--}70^\circ$). Идентификация синтезированных образцов осуществлялась с помощью программного пакета Match!, базы данных Crystallographic Open Database (COD) и базы данных неорганических кристаллов ICSD [22]. Параметры элементарных ячеек и сингония кристаллов определялись на четырехкружном монокристалльном дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Съемка проводилась на Mo-излучении ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) с использованием графитового монохроматора.

Для количественного химического анализа (ЕМРА) полированных образцов LaMgB₅O₁₀ использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV со спектрометрами INCA Energy-350 и INCA Wave-500.

Синтезированные образцы исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термагравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter® (Netzsch, Германия). Измерения проводились в атмосфере аргона в PtRh20-тиглях в температур-

ном диапазоне 50–1250°C со скоростью нагрева 20°C/мин.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения на керамических образцах и монокристаллах LaMgB₅O₁₀, легированных ионами Eu³⁺ и Tb³⁺, измерены на спектрометре Cary Eclipse (Agilent Technologies, ксеноновый источник 75 кВ, длительность импульсов $\tau = 2 \text{ мкс}$, частота $\nu = 80 \text{ Гц}$, разрешение 0.5 нм, медная ячейка 10 × 20 мм) при комнатной температуре. Все измерения проводились в одинаковых условиях с учетом приборной погрешности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердофазный синтез. Синтезированные поликристаллические образцы твердых растворов La_{1-x}Eu_xMgB₅O₁₀ и La_{1-x}Tb_xMgB₅O₁₀ показаны на рис. 3.

В результате рентгенофазовых исследований образцов LaMgB₅O₁₀:Eu и LaMgB₅O₁₀:Tb, полученных методом твердофазного синтеза, установлены пики примесной фазы ортоборатов типа RBO₃ (R – Y, La–Lu), пр. гр. $P\bar{6}c2$ (структурный тип фатерита). На рис. 4 представлена экспериментальная дифрактограмма продуктов твердофазного синтеза в системе R₂O₃–2MgO–10H₃BO₃, где R = La, Eu, в сравнении с рассчитанными спектрами основных фаз: YMgB₅O₁₀ (ICSD 4489) и TmBO₃ (COD 1511281). Также зафиксирован пик, кото-

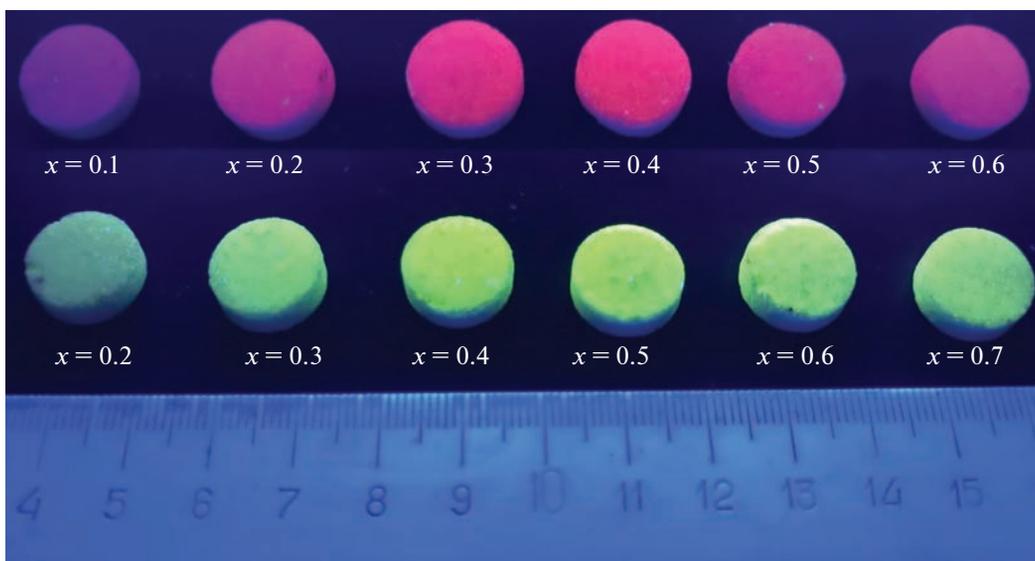


Рис. 3. Интенсивность люминесценции для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$) и $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.2-0.7$) при возбуждении ртутной лампой низкого давления (360–390 нм).

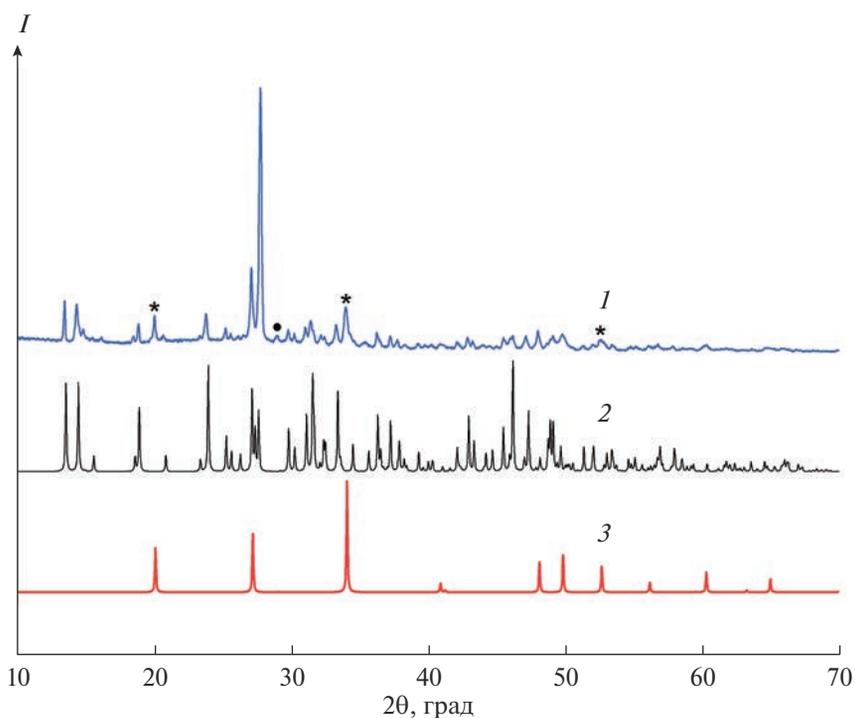


Рис. 4. Сопоставление экспериментальной дифрактограммы продуктов твердофазного синтеза $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ (1) с рассчитанными спектрами $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (ICSD 4489) (2) и TmBO_3 (COD 1511281) (3).

рый может быть связан с низкотемпературной триклинной модификацией EuVO_3 (пр. гр. $P\bar{1}$), которая переходит в высокотемпературную фатеритовую при $t > 1000^\circ\text{C}$ [23].

Присутствующая в синтезированных образцах примесь $\text{LaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$ может создавать в спектре

люминесценции пентаборатов дополнительные узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 542$ нм для фатеритовой модификации, соответствующие переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. В спектре люминесценции бората лантана, легированного европием, могут наблюдаться две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и ~ 596 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) и три

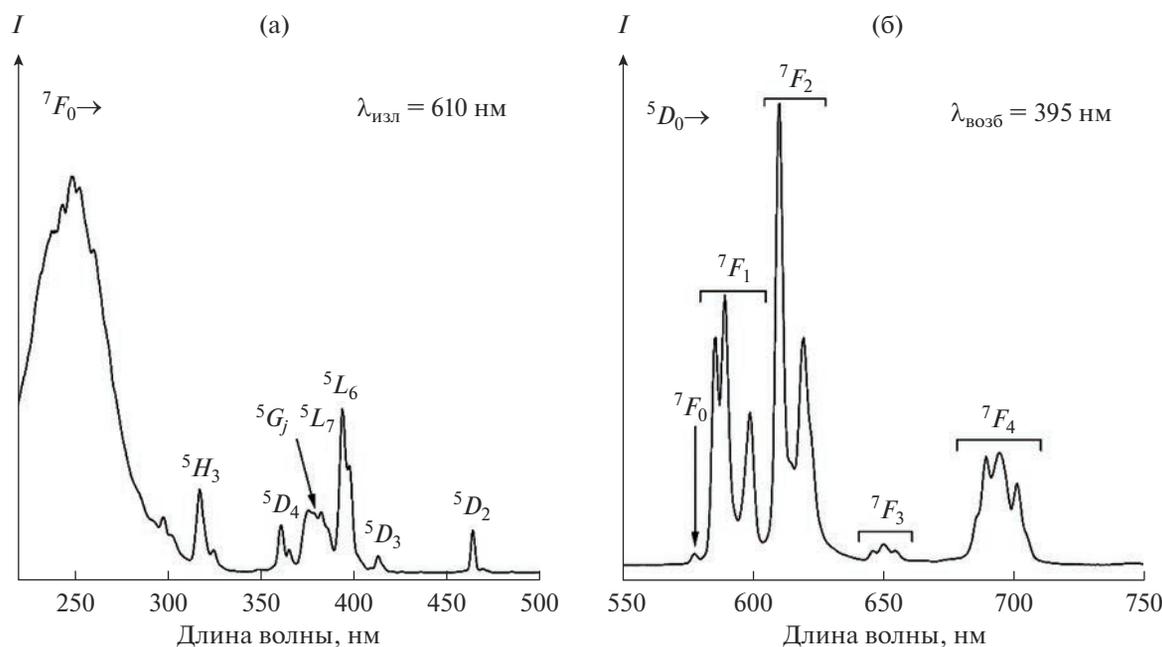


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и излучения фотолюминесценции (б) LaMgB₅O₁₀:Eu³⁺.

полосы в области 588–596 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 608–613 и 624–632 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Параметры элементарных ячеек для LaMgB₅O₁₀:Eu и LaMgB₅O₁₀:Tb составили $a = 8.728(7) \text{ \AA}$, $b = 7.598(3) \text{ \AA}$, $c = 9.470(9) \text{ \AA}$, $\beta = 92.97(7)^\circ$, $V = 627.2(8) \text{ \AA}^3$ и $a = 8.713(6) \text{ \AA}$, $b = 7.596(3) \text{ \AA}$, $c = 9.455(7) \text{ \AA}$, $\beta = 92.68(7)^\circ$, $V = 625.1 \text{ \AA}^3$ соответственно.

Фотолюминесценция поликристаллических образцов. Спектр возбуждения LaMgB₅O₁₀:Eu³⁺ (рис. 5а) при λ_{изл} = 610 нм состоит из нескольких полос в области 220–500 нм. В районе 300–500 нм наблюдается серия узких полос, которые соответствуют внутрицентровым 4f–4f-переходам для иона Eu³⁺. Широкая полоса в области 220–300 нм с максимумом при 250 нм соответствует полосе с переносом заряда (Charge-transfer band (СТВ)), которая соответствует переходу возбужденных электронов с делокализованной 2p-орбитали O²⁻ на частично заполненную 4f-оболочку иона Eu³⁺. Среди внутрицентровых переходов основным является ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, соответствующий длине волны 395 нм. Различные концентрации примеси не влияют на положение данного перехода [12].

Лантан-магниевого пентабората, легированный трехвалентным европием, показывает очень интенсивную фотолюминесценцию в красной области видимого спектра в диапазоне от 580 до 630 нм при λ_{возб} = 395 нм (рис. 5б). Группы узких линий можно отнести к переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ иона Eu³⁺.

При этом переходов с более высоко лежащего возбужденного уровня 5D_1 не наблюдается, в соответствии с [11], что связано с высокой энергией фотонов в LaMgB₅O₁₀:Eu³⁺ и высокой вероятностью безызлучательных переходов на нижний возбужденный уровень 5D_0 . Присутствие индуцированных электродипольных переходов между состояниями с одинаковой четностью (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$) наблюдается за счет локализации Eu³⁺ в позициях без центра инверсии и несимметричного окружения. Магнитодипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ по интенсивности не превосходит ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, что также говорит в пользу нецентросимметричного окружения центров свечения наряду с малоинтенсивным запрещенным электродипольным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Данный переход наблюдается только в случаях, когда ионы Eu³⁺ располагаются в позициях с точечной группой симметрии C_{nv} и ниже [24]. Коэффициент асимметрии R/O , вычисленный как отношение интегральных интенсивностей (I) переходов $R/O = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, составил 1.4 при λ_{возб} = 395 нм.

На рис. 6 показаны спектры фотолюминесценции образца LaMgB₅O₁₀:Tb³⁺. Примесь Tb³⁺ в поликристаллическом образце LaMgB₅O₁₀ отвечала за его характерное зеленое свечение (543 нм, переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Спектр возбуждения Tb³⁺ (рис. 6а) содержит интенсивную и широкую полосу с максимумом при 240 нм с плечом при 249 нм (переход

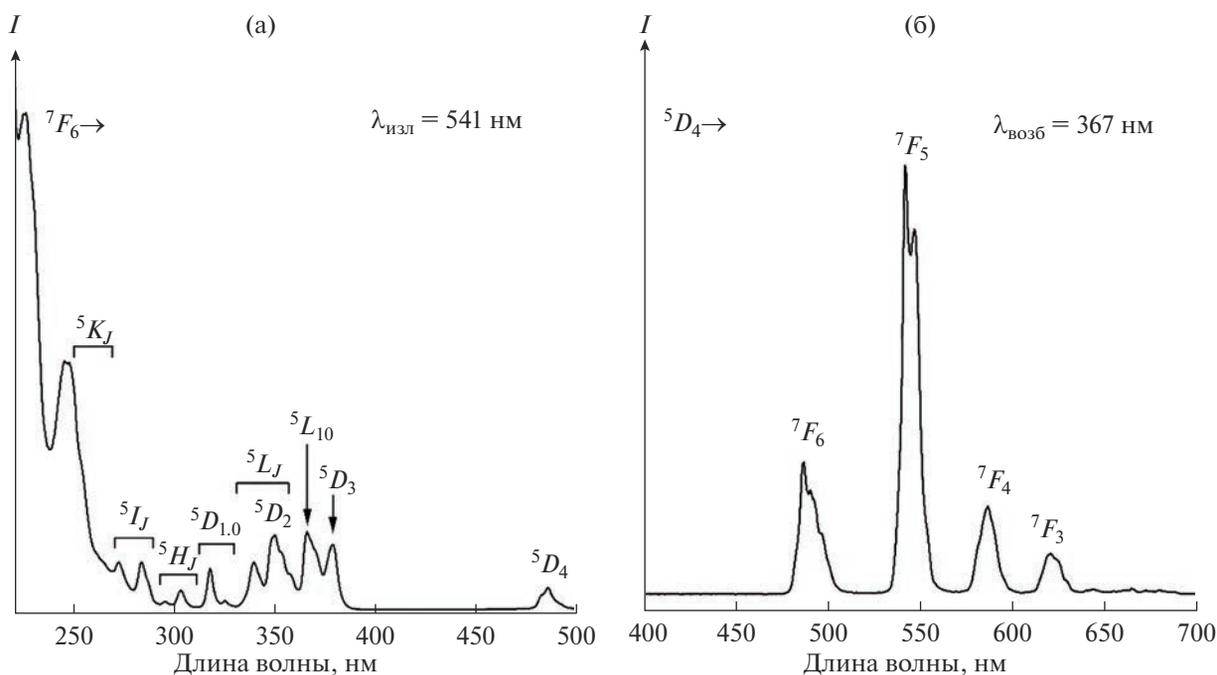


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и излучения (б) фотолюминесценции $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$.

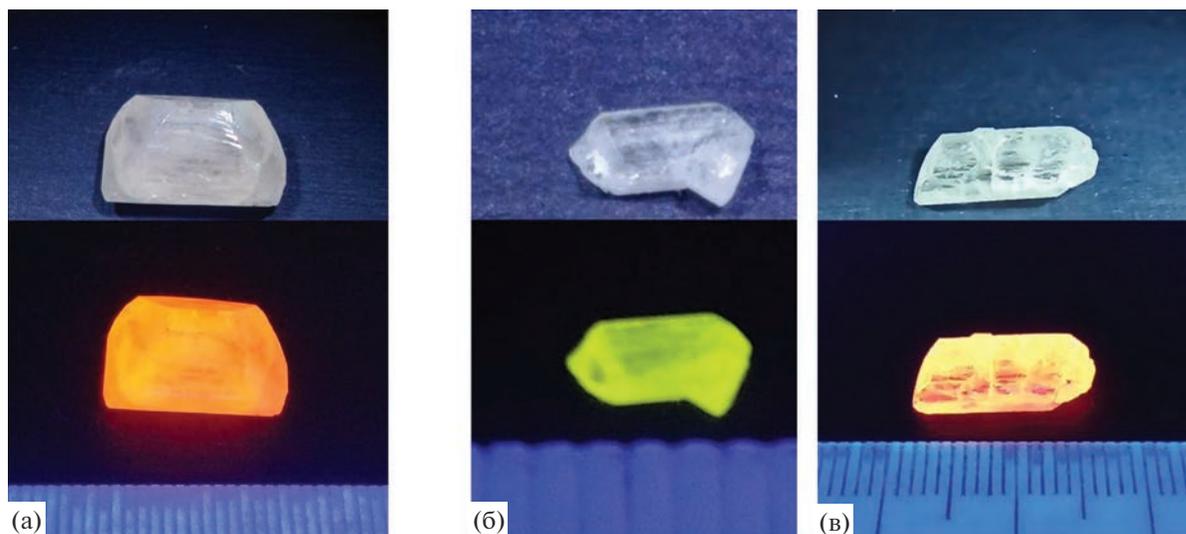


Рис. 7. Монокристаллы лантан-магниевого пентабората: а – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, б – $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, в – $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$.

$4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ для Tb^{3+}) и группу интенсивных линий возбуждения начиная с 314 нм вплоть до 500 нм, соответствующих переходам из основного состояния 7F_6 на термы возбужденных уровней. Возбуждение ионов Tb^{3+} через полосы $4f^8-4f^7 5d^1$ при 246 нм либо внутрицентровой переход $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (рис. 6б) дает характерное излучение ионов Tb^{3+} согласно переходам с нижнего возбужденного уровня 5D_4

на термы основного состояния 7F_J ($J = 3, 4, 5, 6$), при этом наиболее выражено зеленое результирующее излучение для перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ при 540–560 нм. Переходов с уровня 5D_3 на термы основного состояния, лежащие в области 370–480 нм, не наблюдается, по-видимому, за счет эффекта кросс-релаксации [25]. Аналогичный спектр наблюдался ранее в [11].

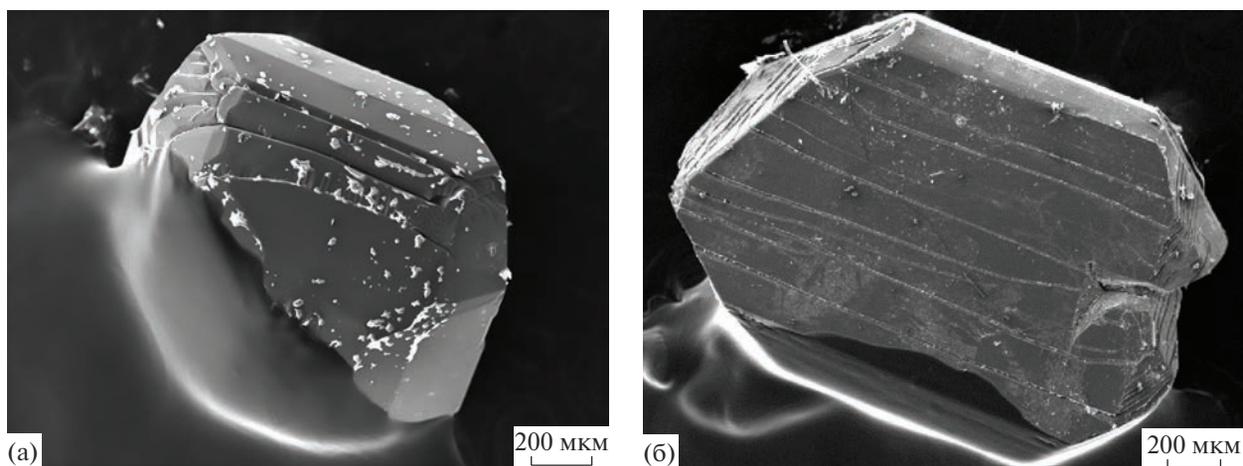


Рис. 8. Микроморфология кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu,Tb}$: а – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$), б – $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.2-0.7$).

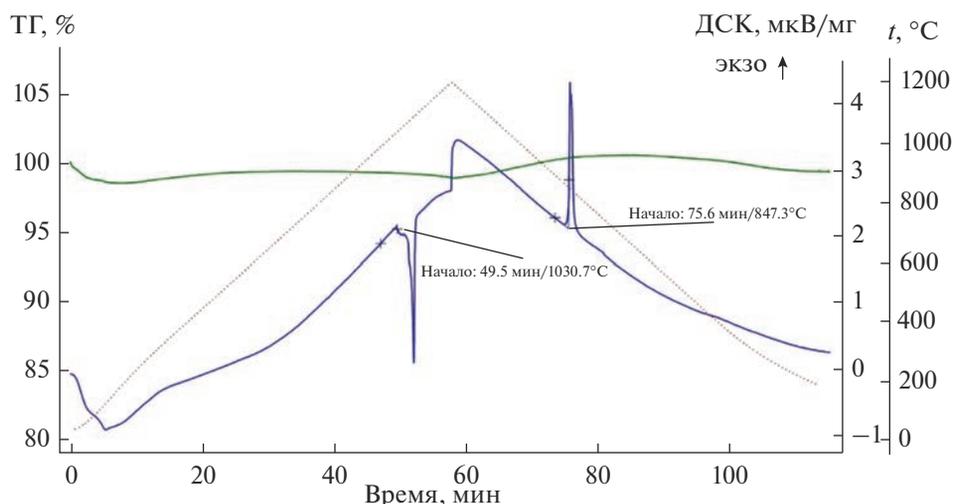


Рис. 9. Кривые ДСК/ТГ монокристалла $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$.

Выращивание монокристаллов. Методом раствор-расплавной кристаллизации из высокотемпературного расплава были выращены монокристаллы лантан-магниевого пентабората с общей формулой $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (рис. 7). Их микроморфология представлена на рис. 8. Полу-

ченные кристаллы имеют характерные для класса моноклинной сингонии $2/m$ грани пинакоида и ромбических призм.

Реальный состав выращенных монокристаллов представлен в табл. 1. Состав высчитывался

Таблица 1. Результаты химического анализа кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, легированных ионами Eu^{3+} и Tb^{3+}

Образец	Состав расплава	Состав кристалла	K_s
1	$\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	1.42 (Tb)
2	$\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	1.41 (Eu)
3	$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.55}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.475 (La) 0.8 (Eu) 1.4 (Tb)

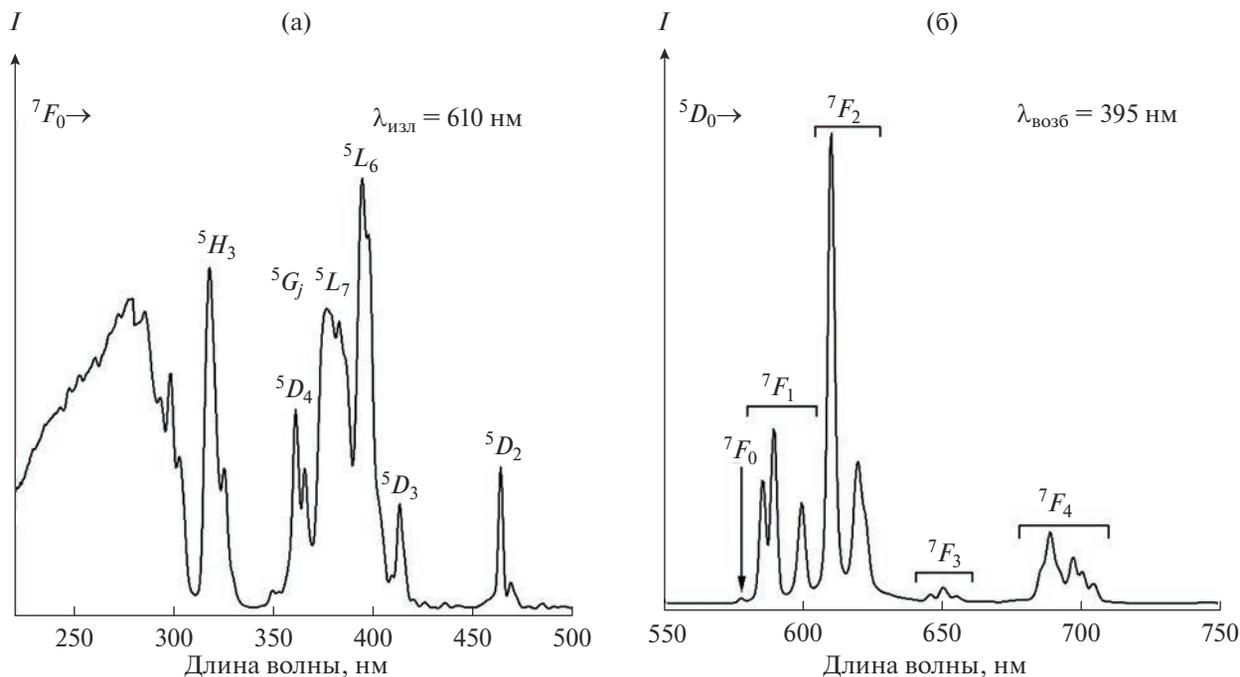


Рис. 10. Спектры возбуждения при $\lambda_{\text{изл}} = 610$ нм (а) и излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (б) кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$.

по среднему значению в пяти случайных точках на плоскопараллельных гранях пинакоида. Для трех исследуемых кристаллов были рассчитаны коэффициенты распределения по формуле: $K_s = C_{\text{cryst}}/C_{\text{diss}}$, где C_{cryst} — содержание примесного иона в кристалле и C_{diss} — его содержание в шихте.

Термический анализ кристалла $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, легированного трехвалентным европием (30 ат. %), показал, что образец конгруэнтно плавится (повторное исследование этого образца дало аналогичные результаты) при 1030°C и кристаллизуется при температуре около 850°C , при этом не наблюдается каких-либо дополнительных термических эффектов. Значительной потери массы при нагреве до 1200°C не наблюдалось (рис. 9).

Спектроскопия монокристаллов. На спектрах возбуждения (рис. 10а) и излучения (рис. 10б) фотолюминесценции кристаллов, содержащих ионы Eu^{3+} , по аналогии с поликристаллическими образцами наблюдаются узкие интенсивные $4f-4f$ -переходы. Монокристаллический образец демонстрирует красную фотолюминесценцию в диапазоне от 580 до 630 нм (переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$) при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм.

На рис. 11а и 11б показаны соответственно спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции монокристалла, легированного Tb^{3+} . Примесь Tb^{3+} , как и в поликристаллическом об-

разце $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, обеспечивает зеленое свечение монокристалла на волне 543 нм, что соответствует переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ при $\lambda_{\text{возб}} = 367$ нм.

Характеристики люминесценции монокристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ на цветовых координатах CIE приведены на рис. 12.

На рис. 13 приведены спектры возбуждения (а) и излучения (б) фотолюминесценции монокристалла, содопированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . На спектрах излучения фотолюминесценции наблюдаются линии, характерные для указанных ионов. Стоит отметить, что при различных длинах волн возбуждения наблюдается изменение интенсивности переходов, соответствующих излучению Tb^{3+} . Так, при селективном возбуждении Tb^{3+} при 370 нм на спектре присутствуют переходы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ в области 480–500 нм и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ при 530–555 нм. Полосы на термы 7F_4 и 7F_3 в явном виде на спектрах неразличимы ввиду суперпозиции с полосами излучения ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Eu^{3+} соответственно. Стоит отметить, что интенсивность переходов Eu^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм выше по сравнению с возбуждением при 395 нм, что говорит о переносе энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

При возбуждении на 250 нм интенсивность переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ионов Tb^{3+} заметно снижается, а при 395 нм данные переходы полностью отсут-

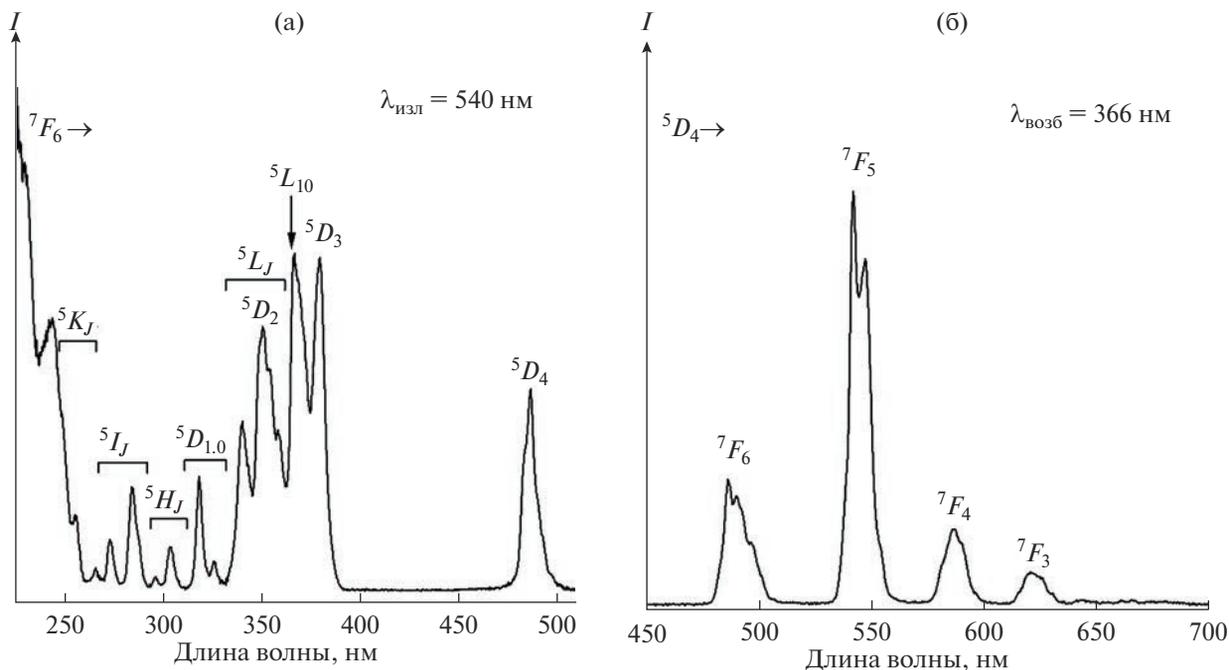


Рис. 11. Спектры возбуждения при $\lambda_{\text{изл}} = 540$ нм (а) и излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм (б) кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$.

ствуют. Такое поведение интенсивности переходов в соответствии со спектрами возбуждения (рис. 13) связано со значительно меньшей эффек-

тивностью накачки Tb^{3+} в области $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$, в т.ч. и по сравнению с монокристаллом $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$ (рис. 11). С другой стороны, наблюдается большая интенсивность полосы с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в сравнении с монокристаллом $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$, т.е. возбуждение через СТВ эффективно в случае Eu^{3+} . Отсутствие переходов Tb^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, т.е. при селективном возбуждении Eu^{3+} , подтверждает перенос энергии только по каналам $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Перераспределения интенсивности и изменения штарковского расщепления полос Eu^{3+} не наблюдается, что говорит о схожем с кристаллом $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}$ окружении центров свечения.

Для демонстрации практического применения монокристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}, \text{Tb}$ на их основе были изготовлены макеты излучателей, содержащие промышленный полупроводниковый источник УФ-излучения, на который была установлена вырезанная из описанных выше кристаллов пластинка (рис. 14). Использованы стандартные полупроводниковые источники УФ-излучения с длиной волны 365 нм мощностью 1 Вт ($3.3 \text{ В} \times 300 \text{ мА}$). Пластинка толщиной 2 мм, вырезанная из монокристаллов состава $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}, \text{Tb}$ перпендикулярно граням пинакоида $\{001\}$, помещалась в кварцевую трубку, закрепленную на излучателе, и заливалась компаундом ПК-68. Реальные составы кристаллов соответствовали приведенным в

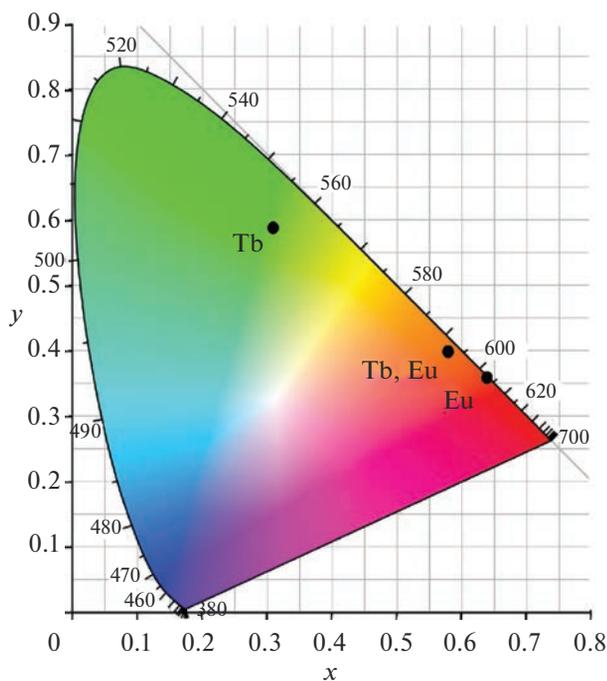


Рис. 12. CIE-диаграмма люминесценции монокристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

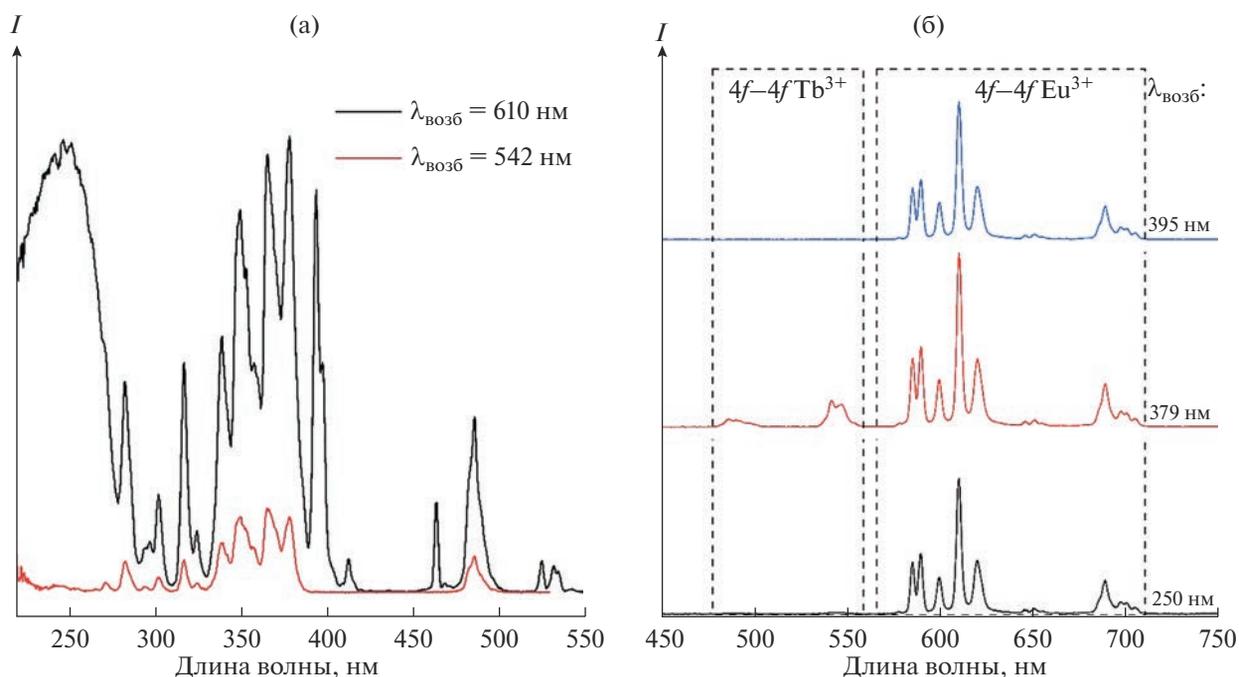


Рис. 13. Спектры возбуждения (а) и излучения фотолюминесценции (б) монокристалла $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.



Рис. 14. Макеты излучателей, созданных с применением промышленных УФ-LED-источников и кристаллов $\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (1), $\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (2), $\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (3).

табл. 1: $\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ для красного, зеленого и желтого излучателя. Полученные на таких излучателях видимые спектры высокой интенсивности хорошо согласуются с рассчитанными по СІЕ спектрами люминесценции монокристаллов (рис. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования структуры, морфологии, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в твердых растворах $\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ при $0.2 < x < 0.7$ и $0.1 < y < 0.6$. Установлено, что в по-

ликристаллах $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}$ интенсивность свечения ионов Tb^{3+} максимальна при $x = 0.4-0.5$ на длине волны 541 нм, а для $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}$ интенсивность свечения ионов Eu^{3+} максимальна при $x = 0.3-0.4$ на длине волны 610 нм. При этом в синтезированных поликристаллических образцах $\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ примесь “низкотемпературной” модификации LaVO_3 , изоструктурная фазитеритовой модификации CaCO_3 , не обнаружена.

Полученные результаты спектроскопических исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения поли- и монокристаллических образцов лантан-магниевого пентабората, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , для применения в современных полупроводниковых излучателях с УФ-возбуждением. Учитывая высокую интенсивность свечения, радиационную и химическую стойкость боратов, их высокую теплопроводность, $\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ можно рассматривать в качестве эффективного люминофора для светодиодов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* Borates: A Rich Source for Optical Materials // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 3. P. 1130–1202. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
2. *Chinn S.R., Hong H.P.* CW Laser Action in Acentric $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ // *Opt. Commun.* 1975. V. 15. № 3. P. 345–350. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(75\)90242-4](https://doi.org/10.1016/0030-4018(75)90242-4)
3. *Aka G., Brenier A.* Self-Frequency Conversion in Non-linear Laser Crystals // *Opt. Mater.* 2003. V. 22. № 2. P. 89–94. [https://doi.org/10.1016/s0925-3467\(02\)00351-8](https://doi.org/10.1016/s0925-3467(02)00351-8)
4. *Wei Z., Sun L., Liao C., Yin J., Jiang X., Yan C., Lü S.* Size-Dependent Chromaticity in $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ Nanocrystals: Correlation with Microstructure and Site Symmetry // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 41. P. 10610–10617. <https://doi.org/10.1021/jp025967z>
5. *Zvezdin A.K., Krotov S.S., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P., Popov Y.F., Pyatakov A.P., Popova E.A.* Magnetoelectric Effects in Gadolinium Iron Borate $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 2005. V. 81. № 6. P. 272–276. <https://doi.org/10.1134/1.1931014>
6. *Hölsä J., Leskelä M.* Fluorescence Spectrum, Energy Level Scheme and Crystal Field Analysis of Europium(+III) Doped Lanthanum Magnesium Borate $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ // *Mol. Phys.* 1985. V. 54. № 3. P. 657–667. <https://doi.org/10.1080/00268978500100511>
7. *Lokeswara Reddy G.V., Rama Moorthy L., Packiyaraj P., Jamalajah B.C.* Optical Characterization of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ Phosphors under Near UV Excitation // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. № 12. P. 2138–2145. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.038>
8. *Dubey V., Kaur J., Agrawal S., Suryanarayana N.S., Murthy K.V.R.* Effect of Eu^{3+} Concentration on Photoluminescence and Thermoluminescence Behavior of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor // *Superlattices Microstruct.* 2014. V. 67. P. 156–171. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.12.026>
9. *Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П., Фурсова Т.Н., Зверькова И.И.* Спектральные характеристики и перенос энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в соединении $\text{LuBO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$ // *Физика твердого тела.* 2016. Т. 58. № 3. С. 564–576.
10. *Solarz P., Beregi E., Lisiecki R., Lengyel K., Kovács L., Ryba-Romanowski W.* VIS-VUV Spectroscopy of Heavily Tb and Eu Doped Gadolinium Aluminum Borate (GAB) Crystal // *J. Lumin.* 2023. V. 257. P. 119717. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119717>
11. *Fouassier C., Saubat B., Hagenmuller P.* Self-Quenching of Eu^{3+} and Tb^{3+} Luminescence in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$: A Host Structure Allowing essentially One-Dimensional Interactions // *J. Lumin.* 1981. V. 23. № 3–4. P. 405–412. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90143-5](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90143-5)
12. *Saubat B., Fouassier C., Hagenmuller P.* Luminescent Efficiency of Eu^{3+} and Tb^{3+} in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ -Type Borates Under Excitation from 100 to 400 nm // *Mater. Res. Bull.* 1981. V. 16. № 2. P. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90081-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90081-7)
13. *Dorenbos P.* 5d-Level Energies of Ce^{3+} and the Crystal-line Environment. III. Oxides Containing Ionic Complexes // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2001. V. 64. № 12–15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.125117>
14. *Hölsä J., Leskelä M.* Fluorescence Spectrum, Energy Level Scheme and Crystal Field Analysis of Europium(III) Doped Lanthanum Magnesium Borate $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ // *Mol. Phys.* 1985. V. 54. № 3. P. 657–667.
15. *Knitel M.J., Dorenbos P., Eijk C.W.E., Plasteig B., Viana B., Kahn-Harari A., Vivien D.* Photoluminescence, and Scintillation/Thermoluminescence Yields of Several Ce^{3+} and Eu^{2+} Activated Borates // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2000. V. 443. № 2–3. P. 364–374.
16. *Lin C.K., Yu M., Pang M.L., Lin J.* Photoluminescent Properties of Sol-Gel Derived (La, Gd) $\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Nanocrystalline Thin Films // *Opt. Mater.* 2006. V. 28. № 8–9. P. 913–918. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.04.009>
17. *Jouhari N., Parent C., Le Flem G.* Photoluminescence of Ce^{3+} , Tb^{3+} , and Mn^{2+} in Glasses of Base Composition $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 123. № 2. P. 398–407. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0195>
18. *Saubat B., Vlasse M., Fouassier C.* Synthesis and Structural Study of the New Rare Earth Magnesium Borates $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ (Ln = La, ..., Er) // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 34. № 3. P. 271–277. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90425-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90425-9)
19. *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I.* Growth and Characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystals // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1995. V. 31. № 3–4. P. 179–278. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(96\)83730-2](https://doi.org/10.1016/0960-8974(96)83730-2)
20. *Мальцев В.В., Волкова Е.А., Митина Д.Д., Леонюк Н.И., Козлов А.Б., Шестаков А.В.* Выращивание и теплофизические свойства кристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Y, Nd, Gd, Lu) и $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (R = Y, La, Gd) // *Неор-*

- ган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 645–658.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20060081>
21. Митина Д.Д., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Горбаченя К.Н., Дейнека Р.В., Кисель В.Э., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В. Выращивание и характеристика кристаллов $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (R = Y, La, Gd) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 221–232.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2002013X>
22. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD; Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe: Karlsruhe, Germany, 2021.
23. Corbel G., Leblanc M., Antic-Fidancev E., Lemaître-Blaise M., Krupa J. Luminescence Analysis and Subsequent Revision of the Crystal Structure of Triclinic L-EuBO_3 // J. Alloys Compd. 1999. V. 287. № 1–2. P. 71–78.
[https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00023-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00023-7)
24. Judd B.R. Hypersensitive Transitions in Rare-Earth Ions // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 839.
<https://doi.org/10.1063/1.1726774>
25. Deyneko D.V., Morozov V.A., Vasin A.A., Aksenov S.M., Dikhtyar Y.Y., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. The Crystal Site Engineering and Turning of Cross-Relaxation in Green-Emitting $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Related Phosphors // J. Lumin. 2020. V. 223. P. 117196
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117196>

УДК 546.776

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ап-КОНВЕРСИОННОГО ЛЮМИНОФОРА $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

© 2023 г. Н. М. Кожевникова*

*Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия*

**e-mail: nicas@binm.ru*

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 09.09.2023 г.

Принята к публикации 11.09.2023 г.

Синтезирован тройной молибдат $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре. Активированием $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$ ионами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ получен ап-конверсионный люминофор, обладающий антистоксовой люминесценцией в области 400–700 нм при возбуждении ИК-излучением. Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии, изучены его спектрально-люминесцентные характеристики.

Ключевые слова: ап-конверсионный люминофор, антистоксовая люминесценция, колебательная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23100056, **EDN:** CEWHQN

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы и обладающие шеелитоподобными структурами, низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, люминофоры, лазерные устройства, ап-конверсионные материалы, преобразующие излучение с низкой энергией в излучение с более высокой энергией [1–4].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ-возбуждении и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, являются актуальной задачей для материаловедения. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является легирование ионами Er^{3+} , Yb^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [5–18]. Впервые проанализированы структурные аналогии и кристаллохимические закономерности в системах $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{—BaMoO}_4\text{—Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ [4]. Синтезирован тройной молибдат $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, который исследован методом рентгенографического анализа. При формировании структуры $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, производной

от шеелита, наблюдаются изменение в межатомных расстояниях молибден–кислород и, как следствие, изменение энергий связей Mo—O при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях по схеме $2\text{Ba}^{2+} = \text{K}^+ + \text{Lu}^{3+}$. При этом понижается симметрия MoO_4 -групп, увеличивается число формульных единиц до 9. Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных элементов катионами различной природы и размеров, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее полости.

Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, возникновению локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и лазерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что стимулирует интенсивные теоретические и экспериментальные исследования этой группы неорганических соединений [1–4, 14–16]. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, активированного неодимом или европием, построены эмпири-

ческие схемы штарковского расщепления уровней Nd^{3+} в кристаллическом поле шеелита [4].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений $M(Ca)SrLn(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs; Ln = Nd, Sm, Eu, Y$) [6, 15]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата $KBaLu(MoO_4)_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ с шеелитоподобной структурой и изучение его люминесцентных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом K_2MoO_4 , $BaMoO_4$ и $Lu_2(MoO_4)_3$ из K_2CO_3 , $BaCO_3$, Lu_2O_3 и MoO_3 в интервале температур 400–750°C с многократными промежуточными перетираниями через каждые 20–30 ч.

Время прокаливания составляло: при 400°C – 15 ч, 500°C – 20 ч, 600°C – 25 ч, 700°C – 40 ч, 750°C – 70 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигках.

Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($CuK\alpha$ -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ “Рентген”.

Колебательные спектры поликристаллических образцов $KBaLu(MoO_4)_3$ зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 нм (геометрия обратного рассеяния, разрешение 3–5 cm^{-1}). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Для приготовления изотопозамещенных по молибдену образцов использовали оксиды $^{92}MoO_3$ и $^{100}MoO_3$ с содержанием основного изотопа не менее 95%.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры составляла 10°C/мин, навеска 0.3–0.4 г.

Для введения различных концентраций иона-активатора оксид лутетия в $KBaLu(MoO_4)_3$ эквивалентно заменяли на оксиды эрбия и иттербия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол. % Er_2O_3 и 1–9 мол. % Yb_2O_3 .

Спектры люминесценции образцов люминофора с различной концентрацией ионов эрбия и иттербия – $KBaLu_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO_4)_3$, $KBaLu_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO_4)_3$, $KBaLu_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO_4)_3$, $KBaLu_{0.91}Er_{0.01}Yb_{0.08}(MoO_4)_3$ – измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали лазерный InGaAs-диод с $\lambda_{возб} = 977$ нм (0.5 Вт/см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ изучено методом перекрещивающихся разрезов в области температур 450–750°C. Исследование системы K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограняющих двойных системах.

В ограняющей двойной системе K_2MoO_4 – $Lu_2(MoO_4)_3$ установлено образование молибдатов состава 1 : 1, 5 : 1, кристаллизующихся в различных структурных типах [1, 6, 14]. Двойной молибдат $K_5Lu(MoO_4)_4$ не является термически стабильным при 750°C, он плавится инконгруэнтно при 690°C. Исследуемая система K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ отличается от других подобных систем с редкоземельными элементами отсутствием квазибинарного разреза $K_2Ba(MoO_4)_2$ – $K_5Lu(MoO_4)_4$. При взаимодействии K_2MoO_4 с $BaMoO_4$ зафиксировано образование двойного молибдата $K_2Ba(MoO_4)_2$, обладающего структурой пальмиерита. В системе $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ синтезирован молибдат $BaLu_2(MoO_4)_4$, принадлежащий к слоистой шеелитоподобной структуре с моноклинным искажением (пр. гр. $C2/c$) [2]. Разрез $K_2Ba(MoO_4)_2$ – $KLu(MoO_4)_2$ является эвтектическим.

Наиболее подробно (через 1–2 мол. %) изучено взаимодействие на разрезе $BaMoO_4$ – $KLu(MoO_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $KBaLu(MoO_4)_3$ при 650–750°C. Для достижения равновесия необходимо прокалывать реакционные смеси при 750°C в течение 70 ч.

Методом РФА установлено, что в тройном молибдате $KBaLu(MoO_4)_3$ растворяется 3 мол. % $BaMoO_4$, растворимость тройного молибдата в $BaMoO_4$ составляет 12 мол. %. Фазовые отношения в системах $K_2Ba(MoO_4)_2$ – $KBaLu(MoO_4)_3$ и $BaLu_2(MoO_4)_4$ – $KBaLu(MoO_4)_3$ характеризуются двухфазными областями, системы эвтектические с областью гомогенности тройной фазы до 3 мол. %. Растворимость $KLu(MoO_4)_2$ в $KBaLu(MoO_4)_3$ составляет 3.1 мол. %, в $KLu(MoO_4)_2$ растворяется не более 1.5 мол. % $KBaLu(MoO_4)_3$. Разрез $K_2Ba(MoO_4)_2$ – $KLu(MoO_4)_2$

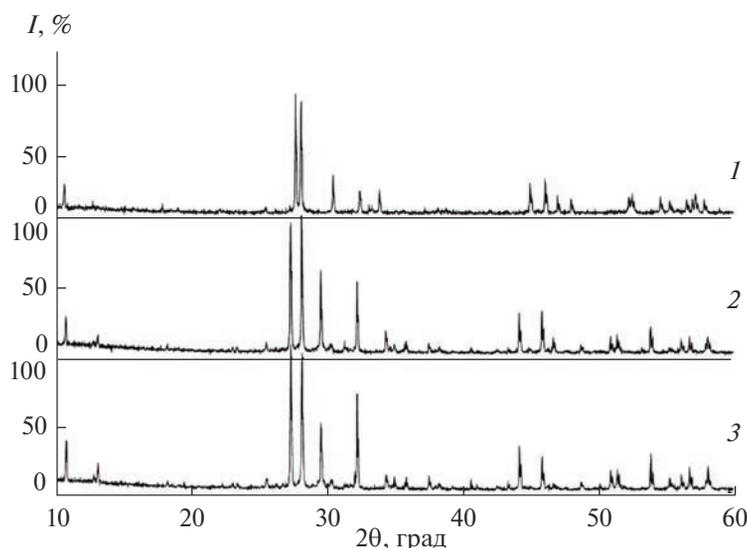


Рис. 1. Рентгенограммы: α -KSm(MoO₄)₂ (1), KBaSm(MoO₄)₃ (2), KBaLu(MoO₄)₃ (3).

является простым эвтектическим без заметной растворимости компонентов.

Рентгенографическое исследование показало, что тройной молибдат KBaLu(MoO₄)₃ имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий на рентгенограммах с α -KSm(MoO₄)₂, что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 1 приведены рентгенограммы α -KSm(MoO₄)₂, KBaSm(MoO₄)₃ и KBaLu(MoO₄)₃.

Рентгенограммы KBaSm(MoO₄)₃ и KBaLu(MoO₄)₃ проиндексированы в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 9$). Структуру KBaLu(MoO₄)₃ можно рассматривать как продукт гетеровалентного замещения щелочноземельного элемента в структуре шеелита по схеме: $2Ba^{2+} = K^+ + Lu^{3+}$. Параметры кристаллической решетки KBaLu(MoO₄)₃ равны: $a = 12.180(3) \text{ \AA}$, $b = 11.813(2) \text{ \AA}$, $c = 16.876(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.92(1)$, $V = 2416.5 \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 9$. Плавится KBaLu(MoO₄)₃ инконгруэнтно при 940°C, не претерпевая полиморфных превращений.

Измеренные значения колебательных частот ИК- и КР-спектров KBaLu(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂ приведены в табл. 1. Здесь же указаны частоты колебаний BaMoO₄ и их отнесение к внутренним колебаниям групп MoO₄ и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям MoO₄-групп (R) и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла (T)) [6, 19]. Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров BaMoO₄ и KBaLu(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂, позволяющей дать удовлетворительную интер-

претацию. Имеющиеся различия объясняются изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей Mo—O при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях. Так, границы области частот валентных колебаний групп MoO₄ заметно расширяются как в высокочастотную, так и в низкочастотную стороны, а число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре BaMoO₄. Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп MoO₄, полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп MoO₄. В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний MoO₄-групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам BaMoO₄. Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает предполагаемому теории. Соответствующие частоты в ряде случаев претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях KBaLu(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂ в равной степени участвуют все катионы (рис. 2).

Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.

Образцы KBaLu_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO₄)₃, KBaLu_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO₄)₃, KBaLu_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO₄)₃, KBaLu_{0.91}Er_{0.01}Yb_{0.08}(MoO₄)₃ обладают эффективной

Таблица 1. Частоты колебаний в КР- и ИК-спектрах молибдатов

ν, см ⁻¹								Отнесение
КВаLu(MoO ₄) ₃		КВаSm(MoO ₄) ₃		α-KSm(MoO ₄) ₂		ВаМоО ₄		
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
932	933	934		944	925	891		ν ₁
917	915	919	915	929				
893		895		888				
865	854	867		869	845			
836		838	840	840		838	830	
814		815		815				
802	800		801	803		792		
770	758	774	760	795	795			
746		746		767				
		737		746	760			
	680		682		682			
	474				455			
			417		417			
	385		386		386	360	371	
385	353	385	352	383	352	346		
361		364		332				
	326		327		327			
	316		300		300	325	324	
				320				ν ₂
320	284	322	286		286		292	
			210		210			
227		229						
					187			
						189		
				176			154	
				154	157			
				100	139	143		
					125	136		
						107	105	R
						76		
						79		

ап-конверсионной люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением (рис. 3).

Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния эрбия-акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько погло-

щенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции КВаLu(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ [7–13, 17, 18]. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении (λ_{возб} = 977 нм) в спектрах ап-конверсионной люминесценции может быть объяснено следующим образом.

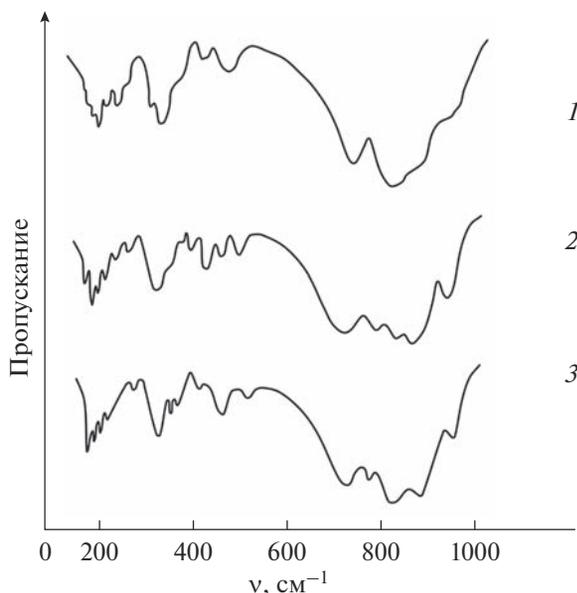


Рис. 2. ИК-спектры: α -KSm(MoO₄)₂ (1), KBaSm(MoO₄)₃ (2), KBaLu(MoO₄)₃ (3).

После двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er³⁺ до уровня $^4F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 400–700 нм [7–13].

Спектр люминесценции обладает сильной полосой излучения при 525 нм, полосой средней интенсивности при 550 нм в зеленой области и двумя слабыми полосами излучения при 655–675 нм в красной области спектра. Полосы излучения при 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er³⁺, а излучение при 655 нм в красной области спектра связано с переходом $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Полоса при 490 нм соответствует переходу $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Полоса излучения при 410 нм обусловлена переходом $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Ионы-активаторы Er³⁺ являются центрами люминесценции люминофора, а сенсбилизирующее действие ионов Yb³⁺ увеличивает интенсив-

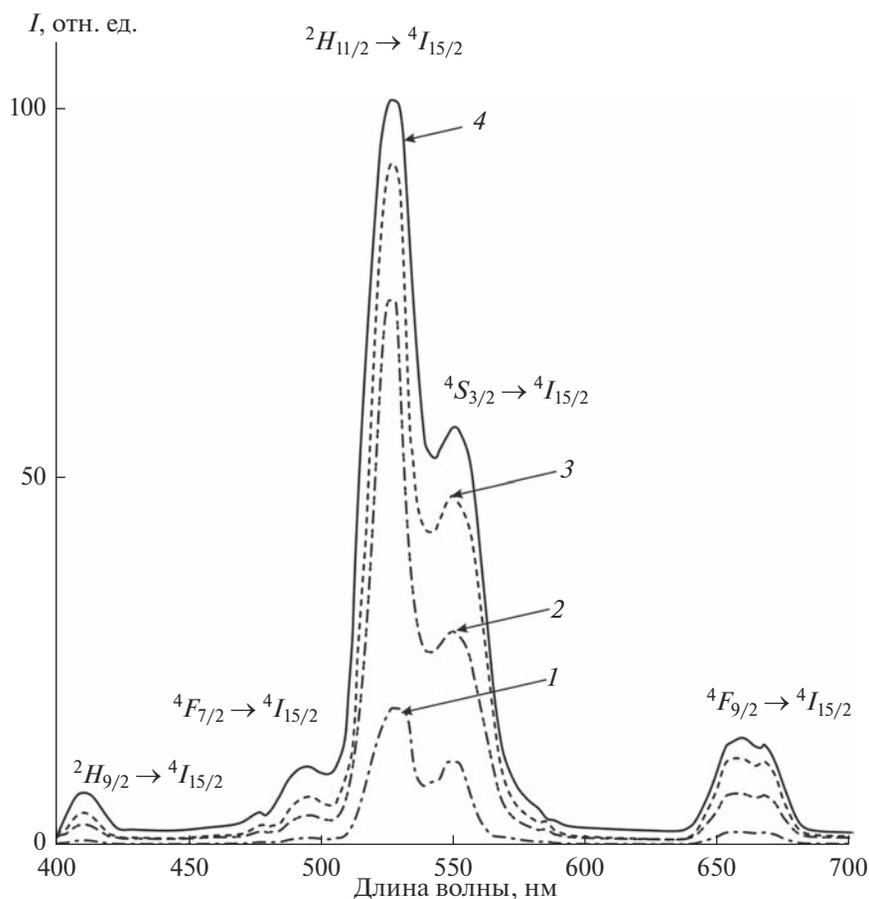


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов люминофора KBaLu(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ с разной концентрацией ионов-активаторов: KBaLu_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO₄)₃ (1), KBaLu_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO₄)₃ (2), KBaLu_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO₄)₃ (3), KBaLu_{0.91}Er_{0.01}Yb_{0.08}(MoO₄)₃ (4) ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм).

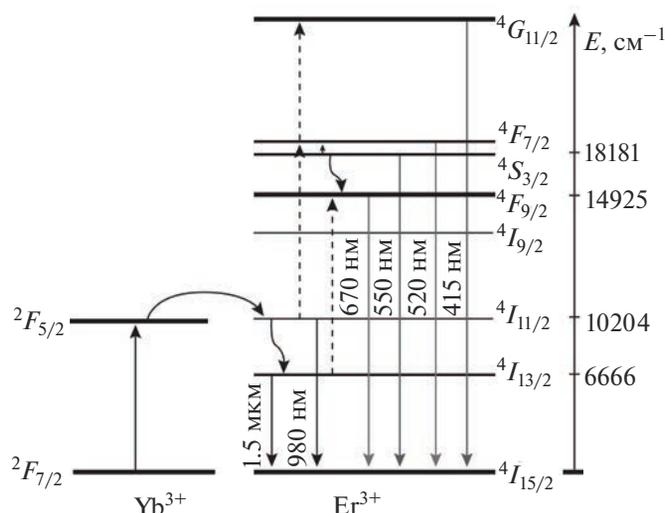


Рис. 4. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ по данным [20].

ность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} и более высокому коэффициенту поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Механизмом возбуждения $^2H_{9/2}$ -уровня может быть перенос энергии от возбужденного состояния Yb^{3+} на уровень $^4F_{9/2}$ иона Er^{3+} , поскольку разность энергий между уровнями $^4F_{9/2}$ и $^2H_{9/2}$ близка к энергии возбужденного иона иттербия [8–11]. Вследствие низкой заселенности уровня $^4F_{9/2}$ наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного $^4S_{3/2}$ -уровня через перенос энергии от иона Yb^{3+} с последующим переходом с этих высоко лежащих уровней на $^2H_{9/2}$ [8–13]. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 8 : 1 (рис. 4), другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствуют повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней ионов-активаторов. На рис. 4 показана схема реализации ап-конверсии в системе ионов $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ по данным [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован тройной молибдат $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии

(пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 9$). Получен ап-конверсионный люминофор на основе тройного молибдата, активированного ионами эрбия и иттербия $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ при различном соотношении концентраций ионов-активаторов.

Оптимизировано соотношение концентраций ионов эрбия и иттербия, высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 8 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными.

Изучены люминесцентные и физико-химические свойства люминофора $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, который может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излучения в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской диагностике, в оптической связи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012.

- V. 51. № 9. P. 5313–5324.
<https://doi.org/10.1021/ic300221m>
3. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
 4. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
 5. Madirov E., Konyushkin V., Nakladov A.N., Fedorov P., Bergfeldt T., Busko D., Howard I., Richards B., Kuznetsov S., Turshatov A. An Up-Conversion Lumiphore with High Quantum Yield and Brightness Based on $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Single Crystals // *J. Mater. Chem. C*. 2021. V. 9. P. 3493–3503.
 6. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Hyppänen I., Soukka T., Resch-Genger U. Power-Dependent Quantum Yield of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nano- and Micrometer-Sized Particles – Measurements and Simulations // *Nanoscale*. 2017. V. 9. № 28. P. 10051–10058.
 7. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучений в области 0.8–1.3 мкм // *Неорган. материалы*. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
 8. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // *Письма в ЖЭТФ*. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
 9. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V. et al. Up-conversion Quantum Yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Sub-Micron Particles Prepared by Precipitation in Water Solution // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604.
 10. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // *ТИИЭР*. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
 11. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
 12. Lyapun A.A., Ermakov A.S., Kuznetsov S.V. et al. Up-conversion Luminescence of $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--ErF}_3$ Single Crystals Upon 1.5 μm Laser Excitation // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1410. P. 012086.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
 13. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // *Тр. ФИАН*. 1986. Т. 175. С. 4–65.
 14. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
 15. Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V. Luminescence Materials Based on Re Molybdates // *J. Rare Earth*. 1991. V. 2. P. 845–849.
 16. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бармту К., Беналлул П. Инфракрасная люминесценция соединений $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
 17. Грузинцев А.Н. Антистоксовая люминесценция $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
 18. Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичёв В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.
 19. Кузнецова Ю.О. Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // *Изв. Самарского науч. центра РАН*. 2013. Т. 15. № 4. С. 112–115.
 20. Крутько В.А., Рябова А.В., Колова М.Г., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Лощенов В.Б. Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$, $\text{Gd}_{14}\text{V}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} для диагностики рака // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 1. С. 45–51.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13010041>

УДК 66.081;546.302

КИСЛОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ (M = Fe, Ga, Al; $0 < x < 1$) ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ НА ВОЗДУХЕ¹© 2023 г. Д. И. Туркин¹*, К. С. Толстов¹, М. В. Юрченко¹, А. Ю. Сунцов¹, В. Л. Кожевников¹¹Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: turkin@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Исследовано поведение твердых растворов $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ в процессах циклического поглощения/выделения кислорода при вариациях температуры в интервале 350–580°C на воздухе. Максимальное поглощение кислорода 0.52 мас. % (325 мкмоль О/г) обнаружено для состава $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{7+\delta}$. Показано, что введение кальция и железа в структуру кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ способствует смещению кислородного обмена в область повышенных температур и увеличению кислородной емкости.

Ключевые слова: нестехиометрические оксиды, кислородный обмен, термоциклирование**DOI:** 10.31857/S0002337X23100123, **EDN:** CDCLCA**ВВЕДЕНИЕ**

Сложные нестехиометрические оксиды переходных металлов привлекают внимание в связи с потребностями развития ряда энергоэффективных технологий, например, для разделения газовых смесей, в качестве термохимических систем хранения энергии, твердооксидных топливных элементов и т.д. [1–7]. Актуальной научной задачей в данной области является поиск и разработка новых материалов на основе доступных и безопасных химических соединений, демонстрирующих высокие значения кислородной емкости, достаточно быструю кинетику процессов кислородного обмена и низкие рабочие температуры. В этой связи в качестве материалов для хранения кислорода интенсивно исследуются твердые растворы на основе кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ [8–10]. Данные оксиды демонстрируют способность к обратимому поглощению кислорода в интервале температур 200–400°C. Так, незамещенный кобальтит $YBaCo_4O_{7+\delta}$ может быть насыщен кислородом до состава $\delta = 1.5$. При этом величина кислородной емкости составляет около 2600 мкмоль О/г, что более чем на 70% превышает емкость стандартных широко распространенных материалов на основе оксида церия [11, 12]. К сожалению, это рекордное значение может быть достигнуто лишь при

повышенных давлениях кислорода [13]. С точки зрения практических применений более интересны возможности вариации содержания кислорода в оксиде при изменениях температуры. В этом случае отсутствие энергетических затрат на компримирование и 100%-ная селективность по кислороду открывают широкие перспективы дизайна технологий, основанных на утилизации сбросового тепла химических, металлургических и других высокотемпературных производств. В частности, большой интерес представляет разработка решений для получения высокочистого азота и других защитных газов при проточной очистке воздуха/газовых смесей от кислорода. В этой связи исследование особенностей кислородного обмена в допированных производных кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ имеет непосредственное практическое значение.

В литературе имеются сведения о влиянии допирования подрешеток Y, Ba и Co на способность кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ к кислородному обмену в диапазоне 200–400°C. Обычно используется экспериментальный подход, основанный на оценках вариации массы образцов при нагревании в потоке кислорода [14–17]. В ряде работ представлены данные о вариациях кислородной нестехиометрии в условиях циклического переключения газовой среды между кислородом и азотом [18–20]. При этом имеющиеся в литературе сведения о кислородном обмене производных оксида $YBaCo_4O_7$ на воздухе довольно ограничены. В частности, немногочисленные исследования термических свойств

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0002337X23100123 для авторизованных пользователей.

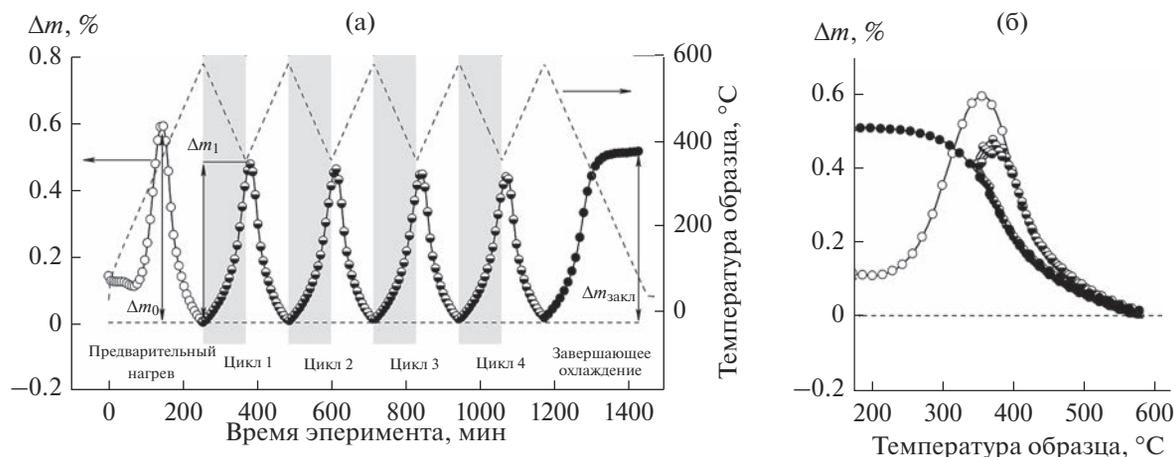


Рис. 1. Изменение массы образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ в процессе термоциклирования на воздухе в интервале 350–580°C в зависимости от времени эксперимента (а) и температуры образца (б): пустые, полузаполненные и заполненные символы соответствуют стадиям первичного нагрева/охлаждения, термоциклирования и завершающего охлаждения соответственно.

показывают, что вариации парциального давления кислорода в газовой среде оказывают существенное влияние на сорбционное поведение, что отражается в изменениях динамики процесса сорбции, максимальных объемов поглощенного кислорода и фазовой стабильности материалов [18, 21]. Между тем, в практическом отношении именно поведение при нагревании на воздухе представляет наибольший интерес. Поэтому основные усилия в данной работе были направлены на выявление особенностей кислородного обмена твердых растворов $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ в атмосфере воздуха. Установлено, что частичное замещение Y и Co на Ca и Fe соответственно приводит к смещению границ кислородной сорбции в сторону повышенных температур и, таким образом, позволяет достичь больших величин кислородной емкости в условиях термоциклирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксидов $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$, где $M = Fe, Ga$ и Al , был использован золь–гель процесс. В качестве исходных реагентов применялись оксиды и карбонаты Y_2O_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, Ga_2O_3 квалификации “ос. ч.”, порошки карбонильного железа и кобальта, а также металлический алюминий (ПАВЧ). Процедура и условия синтеза подробно описаны в работе [21]. Заключительная термообработка проводилась при температуре 1150°C с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Далее образцы подвергали термообработке в токе аргона при 600°C в течение 5 ч. Применение данной процедуры позволяет удалить избыток сверхстехиометрического кислорода и получить образцы, соответствующие составу $7 + \delta = 7 \pm 0.05$ [12, 22, 23].

Для фазового анализа и структурной аттестации образцов использовали порошковый рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 с фокусировкой по Брэггу–Брентано ($CuK\alpha$ -излучение, 2θ 10°–90°, шаг сканирования 0.03°, время выдержки 5 с). Уточнение структурных параметров проводили с применением метода Ритвельда (программный пакет FullProf2016 [24]).

Процессы кислородного обмена изучали методом термогравиметрии с помощью термоанализатора Setaram Evolution-7000. Исследования проводили с использованием дисперсных образцов массой 175 ± 25 мг при скорости воздушного потока $20 \text{ cm}^3/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы $YBaCo_4O_7$, $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_7$, $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{3.8}M_{0.2}O_7$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3Fe_{0.8}M_{0.2}O_7$, где $M = Fe, Ga$ и Al , являются однофазными оксидами с гексагональной структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$). Уточненные структурные параметры образцов, подвергнутых пост-синтетической термообработке в Ar, хорошо согласуются с разницей ионных радиусов допантов (табл. 1). Для изучения обратимых процессов выделения и поглощения кислорода использовали циклический протокол нагрева/охлаждения со скоростью 2°C/мин в интервале температур 350–580°C. Все исследованные образцы характеризуются схожими профилями циклирования, пример которого для образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ приведен на рис. 1.

На термограммах можно выделить три стадии, включая первоначальный нагрев до 580°C, циклирование в диапазоне 350–580°C и завершающее охлаждение до комнатной температуры. На этапе первоначального нагрева, отмеченного не-

Таблица 1. Уточненные параметры элементарной ячейки (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$) для образцов $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ ($M = Fe, Ga, Al$) в зависимости от термической предыстории

Образец	Термическая предыстория	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$
$YBaCo_4O_7$	Ar, 600°C*	6.2975(1)	10.2276(2)	351.27(1)	6.59	9.52
	Воздух, 580°C**	2.2926(1)	10.2455(2)	351.34(2)	6.06	8.02
$Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_7$	Ar, 600°C	6.3060(1)	10.2300(1)	352.30(2)	7.85	10.8
	Воздух, 580°C	6.2948(1)	10.2433(2)	351.50(2)	6.68	8.94
$Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{3.8}M_{0.2}O_7$						
$M = Fe$	Ar, 600°C	6.3150(1)	10.2510(3)	354.04(1)	7.43	9.31
	Воздух, 580°C	6.3031(1)	10.2570(2)	352.91(1)	5.82	7.63
$M = Ga$	Ar, 600°C	6.3125(1)	10.2473(2)	353.62(1)	7.06	8.67
	Воздух, 580°C	6.2992(1)	10.2496(2)	352.21(1)	6.76	8.78
$M = Al$	Ar, 600°C	6.3038(1)	10.2356(2)	352.24(1)	7.28	9.44
	Воздух, 580°C	6.2927(1)	10.2349(2)	350.98(1)	6.56	8.73
$Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3Fe_{0.8}Me_{0.2}O_7$						
$M = Fe$	Ar, 600°C	6.3243(1)	10.2789(2)	356.05(1)	6.52	8.78
	Воздух, 580°C	6.3163(1)	10.2863(2)	355.40(1)	6.06	8.00
$M = Ga$	Ar, 600°C	6.2365(1)	10.2795(2)	356.31(1)	7.27	9.37
	Воздух, 580°C	6.3151(1)	10.2785(2)	354.99(1)	6.88	9.13
$M = Al$	Ar, 600°C	6.3163(1)	10.2638(2)	354.62(1)	7.83	9.85
	Воздух, 580°C	6.3064(1)	10.2626(2)	353.46(1)	7.11	9.37

* Постсинтетическая термообработка в токе аргона при 600°C в течение 5 ч с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры.

** Термоциклирование на воздухе в интервале 350–580°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

заполненными символами на рис. 1а, можно видеть небольшое снижение массы в интервале до 200°C, указывающее на удаление поверхностных сорбатов. Последующий интенсивный набор массы с максимумом в интервале 350–400°C связан с интеркаляцией кислорода в структуру оксида $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_7$ и образованием сверхстехиометрического состава $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$. При дальнейшем нагреве до 580°C наблюдается снижение массы образца до минимальных значений, что соответствует высвобождению поглощенного сверхстехиометричного кислорода [13, 18, 22]. Таким образом, простейшим вариантом реализации процесса удаления кислорода из газовой среды может быть вариация температуры между стадиями поглощения и высвобождения кислорода. Данный процесс был реализован на следующем этапе термогравиметрического эксперимента и обозначен на рис. 1а полузаполненными символами.

Видно, что при охлаждении до 350°C наблюдается поглощение кислорода, а при нагреве до 580°C – выход кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу. При практическом приме-

нении важной особенностью исследуемых материалов является расхождение термогравиметрических кривых поглощения и высвобождения кислорода. Этот эффект хорошо наблюдается на рис. 1б. Максимальные значения разницы массы, достигнутые в ходе первоначального нагрева от 25 до 580°C, на рис. 1а для всех образцов превышают значения, которые удалось достичь в рамках последующего циклического переключения температуры между 350 и 580°C. Заключительный этап циклирования, обозначенный заполненными символами на рис. 1а, отражает охлаждение от 580°C до комнатной температуры. На данном этапе можно наблюдать процесс формирования сверхстехиометрических составов, где значение кислородной нестехиометрии соответствует разнице массы $\Delta m_{\text{закл}}$ и находится в интервале 0.1–0.2 моля O на формульную единицу. Полученные из термограмм величины изменения массы образцов $\Delta m_0, \Delta m_1, \Delta m_{\text{закл}}$ показаны на рис. 2 и суммированы в табл. П1. Следует заметить, что термогравиметрические кривые существенно изменяются при вариациях химического состава образцов. Например, максимальное

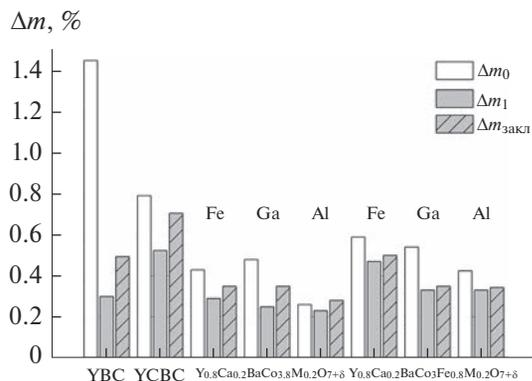


Рис. 2. Сравнение максимальных значений изменения массы Δm на различных этапах термоциклирования в интервале 350–580°C для образцов $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$, где $M = Fe, Ga$ и Al , а также для $YBaCo_4O_{7+\delta}$ (YBC) и $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ (YCBC); этапы термоциклирования: Δm_0 – первоначальный нагрев от 25 до 580°C, Δm_1 – первый цикл, $\Delta m_{закл}$ – заключительное охлаждение.

значение $\Delta m_0 = 1.45$ мас. % в ходе первоначального нагрева было зафиксировано для незамещенного исходного кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$. Замещение 20% ионов в подрешетке Y на Ca приводит к снижению Δm_0 до 0.79 мас. %. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [14, 18].

Кристаллическая структура соединений на базе $YBaCo_4O_7$ формируется чередованием сложенных из тетраэдров CoO_4 кристаллографических слоев двух типов, именуемых в литературе как кагоме- и тригональный слой [25] (рис. 3). При этом ионы Y и Ba размещены в октаэдрических (VI) и кубоктаэдрических (XII) пустотах соответственно.

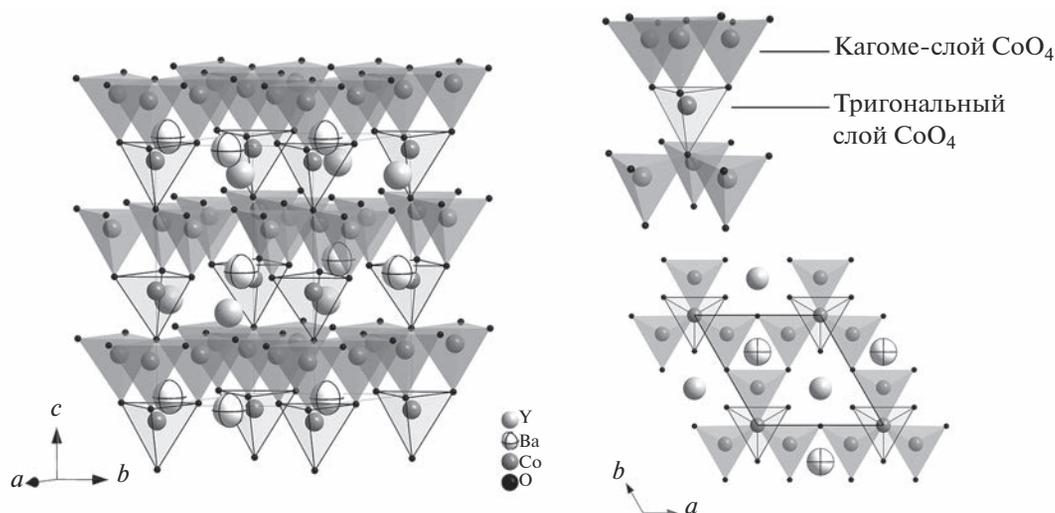


Рис. 3. Кристаллическая структура $YBaCo_4O_7$ и ее элементы.

Известно, что в структуре $YBaCo_4O_7$ [25] большая часть ионов кобальта находится в состоянии окисления 2+ и располагается в тетраэдрах, образующих структурные слои кагоме (рис. 4а). При этом четверть ионов кобальта, находящихся в состоянии окисления 3+, занимают позиции в слоях тригональных пирамид. Таким образом, наиболее вероятным результатом гетеровалентного замещения иттрия кальцием является окисление ионов Co^{2+} [14] и постепенное заполнение слоев кагоме полиэдрами ионов Co^{3+} (рис. 4б). Для сравнения на рис. 4в представлен также состав $CaBaCo_4O_7$, в котором полное замещение ионов подрешетки иттрия на кальций способствует размещению ионов Co^{3+} в каждом третьем тетраэдре CoO_4 кагоме-слоя [26]. Данный эффект, сопровождающийся снижением количества ионов Co^{2+} , которые принимают непосредственное участие в реакции поглощения кислорода из газовой среды, позволяет объяснить снижение максимальных значений Δm_0 для допированного оксида $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ в сравнении с исходным кобальтитом $YBaCo_4O_{7+\delta}$.

Следует также заметить, что вариации параметров элементарной ячейки в табл. 1 непосредственно отражают изменение энергии химических связей. Поэтому можно ожидать, что допирование должно сопровождаться изменениями не только интенсивности пиков сорбции/десорбции кислорода, но также их формы и положения на температурной шкале. Рассмотрим в качестве примера фрагменты термограмм нагрева $YBaCo_4O_{7+\delta}$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ (рис. 5). При нагреве в интервале 200–350°C образцы практически одновременно достигают точки максимального поглощения кислорода. При дальнейшем нагревании кобальтит $YBaCo_4O_{7+\delta}$ полностью теряет поглощенный кис-

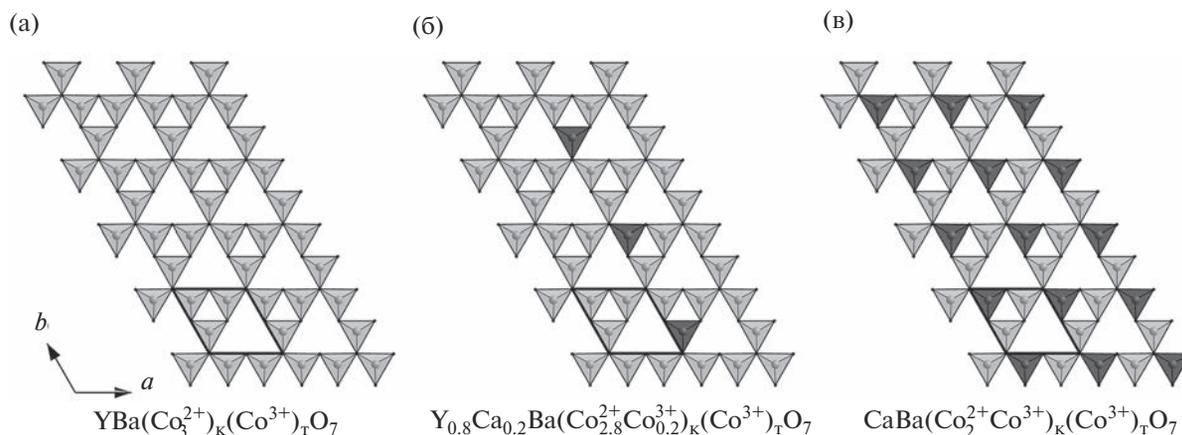


Рис. 4. Модель кристаллографического строения кагоме-слоя CoO_4 в структуре оксида $YBaCo_4O_7$ (а) (индексы “к” и “т” указывают на структурную принадлежность ионов $Co^{3+/2+}$ к кагоме- и тригональным слоям соответственно); темные тетраэдры в кагоме-слоях на рис. (б) и (в) центрированы ионами Co^{3+} , возникающими при 20 и 100 ат. % кальция, замещающего иттрий.

лород уже при $380^\circ C$. В то же время, кинетика деинтеркаляции кислорода из $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ является более медленной. Это приводит к сдвигу фронта деинтеркаляции в область более высоких температур и завершению процесса лишь при нагреве до $580^\circ C$ (рис. 5).

Отмеченные изменения характера кислородного обмена хорошо воспроизводятся при последующем термоциклировании и в ходе финального охлаждения. Важно также заметить, что эффект “удержания” кислорода приводит к тому, что, несмотря на меньшую величину пиковой сорбции, кислородная емкость замещенного образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ при термоциклировании не уступает и даже несколько превосходит емкость исходного кобальтита.

Таким образом, вариации химического состава, вызывающие сдвиг температурных границ эффекта поглощения/высвобождения кислорода в сторону больших температур, являются важным фактором модификации материалов на базе $YBaCo_4O_7$, особенно для приложений, ориентированных на газовые среды с низким давлением кислорода. В этой связи применение кальция для допирования иттриевой подрешетки можно рассматривать как перспективный подход, позволяющий не только достичь повышения кислородной емкости в циклических условиях, но и несколько улучшить экологию сорбционного процесса за счет уменьшения потребления дорогостоящего иттрия.

Помимо модификации подрешетки иттрия, дополнительные эффекты могут быть достигнуты при допировании подрешетки кобальта. Как можно видеть на рис. 2, замещение кобальта катионами галлия и алюминия приводит к уменьшению кислородной емкости в сравнении с образцом $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ как в ходе термоциклирования, так и при заключительном охлаждении.

По-видимому, это обусловлено замещением ионов Co^{3+} в позициях тригонального слоя, не принимающих непосредственного участия в процессе кислородного обмена, и сужением температурного интервала геттерного процесса. С другой стороны, частичное замещение кобальта недорогим алюминием может быть полезным, поскольку сопровождается повышением устойчивости материала к фазовому разложению [8]. Одновременно данные рис. 2 показывают, что увеличение концентрации железа в подрешетке кобальта благоприятно сказывается на величине кислородной емкости. Это является следствием сдвига температурных границ процесса поглощения кислорода в

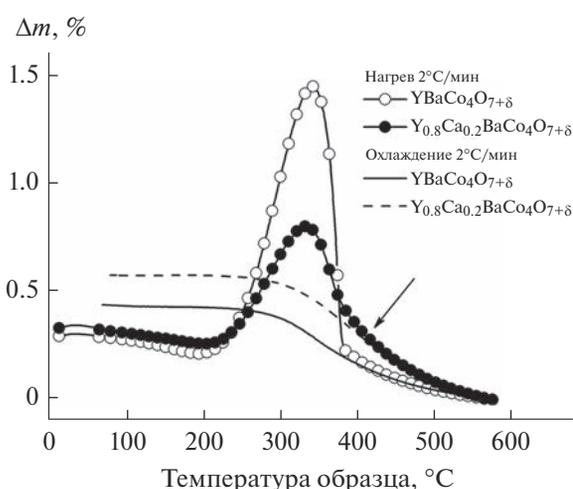


Рис. 5. Термограммы, полученные в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов $YBaCo_4O_{7+\delta}$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ на воздухе (стрелкой указан эффект сдвига деинтеркаляции кислорода в сторону больших температур при замещении иттрия на кальций).

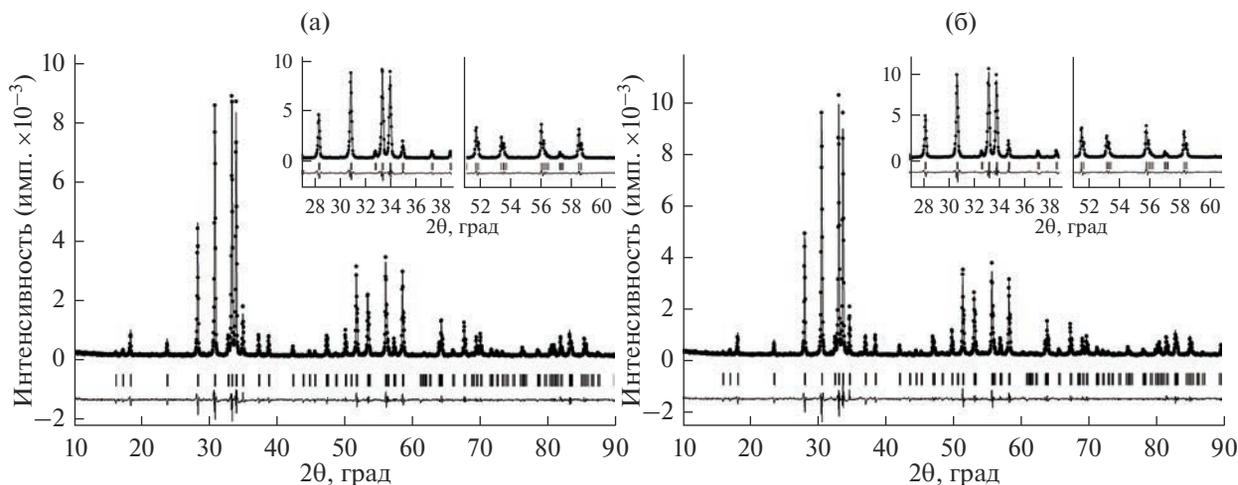


Рис. 6. Спектры рентгеновской дифракции для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (а) и $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (б) после завершения термоциклирования и охлаждения; на вставках показаны увеличенные фрагменты дифрактограмм в области основных пиков гексагональной структуры ($P6_3mc$) без видимых следов расщепления.

сторону больших температур [14, 17]. В целом, повышение температур поглощения кислорода при частичном замещении кобальта на железо может рассматриваться как ценный эффект для использования при циклической очистке газовых сред от кислорода, поскольку несколько более высокие температуры начала процесса позволяют достичь поглощения больших объемов кислорода при охлаждении.

Дифрактограммы образцов после завершения термоциклирования и охлаждения демонстрируют набор пиков исходной структуры сведенборгита (пр. гр. $P6_3mc$) без наличия следов примесей, продуктов разложения или сверхструктурных рефлексов (рис. 6). Это указывает на структурную устойчивость исследованных оксидов в принятых условиях эксперимента и разупорядоченное состояние атомов сверхстехиометричного кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термогравиметрии исследованы свойства образцов $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$, где $\text{M} = \text{Fe}$, Ga и Al ; $0 < x < 1$, в процессах кислородного обмена при термоциклировании в атмосфере воздуха. Введение допантов в структуру кобальтата $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ сопровождается уменьшением массы поглощенного кислорода при первичном нагреве стехиометрических ($\delta = 0$) образцов и одновременно способствует смещению фронта деинтеркаляции кислорода в область повышенных температур.

Данный эффект, наиболее выраженный при допировании кальцием и железом, может быть использован для получения термически устойчивых материалов, обладающих повышенной кислородной емкостью при термоциклировании в интер-

вале $200\text{--}580^\circ\text{C}$, и разработки технологий утилизации сбросового тепла химических, металлургических и других высокотемпературных процессов с одновременным получением защитного азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00129).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vieten J., Bulfin B., Call F., Lange M., Schmäcker M., Francke A., Roeb M., Sattler C.* Perovskite Oxides for Application in Thermochemical Air Separation and Oxygen Storage // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 35. P. 13652–13659. <https://doi.org/10.1039/C6TA04867F>
2. *Tescari S., Agrafiotis C., Breuer S., Oliveira, Neises-von Puttkamer M., Roeb M., Sattler C.* Thermochemical Solar Energy Storage Via Redox Oxides: Materials and Reactor/Heat Exchanger Concepts // *Energy Procedia*. 2014. V. 49. P. 1034–1043. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.111>
3. *Kodama T., Gokon N.* Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 10. P. 4048–4077. <https://doi.org/10.1021/cr050188a>
4. *Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.* Влияние содержания кобальта на физико-химические свойства твердых растворов $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 12. С. 1828–1835. <https://doi.org/10.31857/S0044453720120110>
5. *Головачев И.Б., Трушников А.А., Волкова Н.Е., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.* Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия твердых растворов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 6. С. 686–692. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060095>

6. Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Димитров В.М. Влияние давления кислорода на термодинамическую стабильность $\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1087–1091. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19100038>
7. Колотыгин В.А., Вискуп А.П., Пивак Е.В., Хартон Н.В. Смешанная ионно-электронная проводимость перовскитоподобных твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-z}\text{Ce}_z\text{O}_{3-\delta}$ // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 2. С. 119–126. <https://doi.org/10.31857/S0424857020020061>
8. Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., Fujita T., Motohashi T., Huang Y.-H., Valkkeppa M., Fjellvag H. Oxygen Nonstoichiometry in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 2. P. 490–494. <https://doi.org/10.1021/cm0523081>
9. Hao H., Cui J., Chen C., Pan L., Hu J., Hu X. Oxygen Adsorption Properties of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Type Compounds // Solid State Ionics. 2006. V. 177. № 7–8. P. 631–637. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.030>
10. Chen T., Hasegawa T., Asakura Y., Kakihana M., Motohashi T., Yin S. Improvement of the Oxygen Storage/Release Speed of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ Synthesized by a Glycine-Complex Decomposition Method // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 43. P. 51008–51017. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c15419>
11. Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T., Youhida S., Nonaka T., Okamoto T., Suda A., Sugiura M. X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Local Structure of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxides with the Same Composition Ratio ($\text{Ce/Zr} = 1$) // Catal. Today. 2002. V. 74. № 3–4. P. 225–234. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00025-1)
12. Kaspar J., Fornasiero P. Nanostructured Materials for Advanced Automotive De-pollution Catalysts // J. Solid State Chem. 2003. V. 171. № 1–2. P. 19–29. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00141-X)
13. Räsänen S., Yamauchi H., Karppinen M. Oxygen Absorption Capability of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // Chem. Lett. 2008. V. 37. № 6. P. 638–639. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.638>
14. Wang S., Hao H., Zhu B., Jia J., Hu X. Modifying the Oxygen Adsorption Properties of YBaCo_4O_7 by Ca, Al, and Fe Doping // J. Mater. Sci. 2006. V. 43. № 15. P. 5385–5389. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2806-8>
15. Zhang K., Zhu Z., Ran R., Shao Z., Jin W., Liu S. Layered Perovskite $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ as Ceramic Membranes for Oxygen Separation // J. Alloys Compd. 2010. V. 492. № 1–2. P. 552–558. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.173>
16. Parkkima O., Yamauchi H., Karppinen M. Oxygen Storage Capacity and Phase Stability of Various Substituted $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 4. P. 599–604. <https://doi.org/10.1021/cm3038729>
17. Hao H., He Q., Cheng Y., Zhao L. Oxygen Adsorption and Electronic Transport Properties of Fe-Substituted YBaCo_4O_7 Compounds // Mater. Res. Bull. 2014. V. 53. P. 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.042>
18. Motohashi T., Kadota S., Fjellvag H., Karppinen M., Yamauchi H. Uncommon Oxygen Intake/Release Capability of Layered Cobalt Oxides, $\text{REBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Novel Oxygen-Storage Materials // Mater. Sci. Eng. B. 2008. V. 148. № 1–3. P. 196–198. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.052>
19. Räsänen S., Parkkima O., Rautama E.-L., Yamauchi H., Karppinen M. Ga-for-Co Substitution in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Effect on High-Temperature Stability and Oxygen-Storage Capacity // Solid State Ionics. 2012. V. 208. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.028>
20. Räsänen S., Motohashi T., Yamauchi H., Karppinen M. Stability and Oxygen-Storage Characteristics of Al-Substituted $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 3. P. 692–695. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.010>
21. Turkin D.I., Yurchenko M.V., Tolstov K.S., Shalamova A.M., Suntsov A.Yu., Kozhevnikov V.L. Oxygen Exchange and Phase Stability of $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}$) // J. Solid State Chem. 2023. V. 326. P. 124194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124194>
22. Avci S., Chmaissem O., Zheng H., Hug A., Manuel P., Mitchell J.F. Oxygen Stoichiometry in the Geometrically Frustrated Kagomé System $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Impact on Phase Behavior and Magnetism // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 21. P. 4188–4196. <https://doi.org/10.1021/cm401710b>
23. Lai K.-L., Manthiram A. Phase Stability, Oxygen-Storage Capability, and Electrocatalytic Activity in Solid Oxide Fuel Cells of $(\text{Y}, \text{In}, \text{Ca})\text{BaCo}_{4-y}\text{Ga}_y\text{O}_{7+\delta}$ // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 24. P. 9077–9087. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04122>
24. Rodríguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction // Physica B. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55–59. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
25. Valldor M., Andersson M. The Structure of the New Compound YBaCo_4O_7 with a Magnetic Feature // Solid State Sci. 2002. V. 4. № 7. P. 923–931. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01342-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01342-0)
26. Caignaert V., Pralong V., Hardy V., Ritter C., Raveau B. Magnetic Structure of $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$: Lifting of Geometrical Frustration towards Ferrimagnetism // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2010. V. 81. № 9. P. 094417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.094417>

УДК 538.915:546.56

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БЛИЖНЯЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСИДОВ МЕДИ

© 2023 г. В. Р. Радина¹, *, М. Д. Манякин¹, С. И. Курганский¹¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: iminova@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 17.10.2023 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронного строения оксидов меди. В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн с использованием модифицированного потенциала Бэки–Джонсона mVJ рассчитаны зонные структуры оксидов меди Cu_2O и CuO . Установлено, что использование модифицированного потенциала Бэки–Джонсона дает лучшее согласие результатов расчета зонной структуры оксидов меди с экспериментом по сравнению с приближением GGA. Применение потенциала mVJ позволило описать оба соединения как полупроводники, параметры зонной структуры которых качественно согласуются с экспериментом. Вычислены спектры ближней тонкой структуры L_3 -края рентгеновского поглощения меди и K -края поглощения кислорода в Cu_2O и CuO при различных степенях заполнения остоного уровня, с которого происходит электронный переход, и сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: оксиды меди, электронная структура, XANES, метод ЛППВ, моделирование**DOI:** 10.31857/S0002337X23100111, **EDN:** CDCLHS

ВВЕДЕНИЕ

Особое место среди оксидов переходных металлов занимают оксиды меди Cu_2O и CuO , обладающие полезными физическими, физико-химическими и медико-биологическими свойствами [1, 2]. Оксиды меди имеют высокую электро- и теплопроводность, коррозионную стойкость, технологичность, сравнительно низкую стоимость. Совокупность этих факторов позволяет применять оксиды меди в производстве фотоэлектрохимических датчиков [3], суперконденсаторов [4], литиевых батарей [5], инфракрасных фотодетекторов [6], электрохимических сенсоров [7] и газовых сенсоров. В связи с этим важно знать электронное строение этих материалов.

Одной из актуальных задач при исследовании оксидов меди является теоретический расчет спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy), что дает возможность применения модельных спектров в качестве референсов при сопоставлении с экспериментальными результатами для различных материалов системы $Cu-O$. Это повышает общую достоверность результатов анализа и интерпретации получаемых данных об электронном строении исследованных материалов. Считается, что для более качествен-

ного согласия с экспериментальными результатами расчет спектров XANES лучше проводить по правилу конечного состояния [8], т.е. учитывая переход электрона с остоного уровня в зону проводимости при его возбуждении рентгеновским излучением. Для большинства материалов с этой целью создается суперъячейка, объем которой в несколько раз больше объема элементарной ячейки [9]. Она используется при моделировании структуры, которая содержит точечный дефект, например атом с остоной дыркой. Создание остоной дырки происходит следующим образом [9, 10]: для выбранного атома, спектр которого нужно рассчитать, удаляется один остоный электрон, который добавляется в зону проводимости для сохранения электронной нейтральности. Остоная дырка моделируется на том же энергетическом уровне, на котором возникает электронная вакансия при проведении эксперимента. Таким образом, при моделировании учитывается переход электрона с остоного уровня атома в зону проводимости при поглощении кванта рентгеновского излучения.

Однако для металлической меди такой подход является не вполне корректным [11]. Расчеты [11] показали, что создание суперъячейки, содержащей атом с остоной дыркой, в случае расчета XANES- L_3 -спектра меди приводит к результатам,

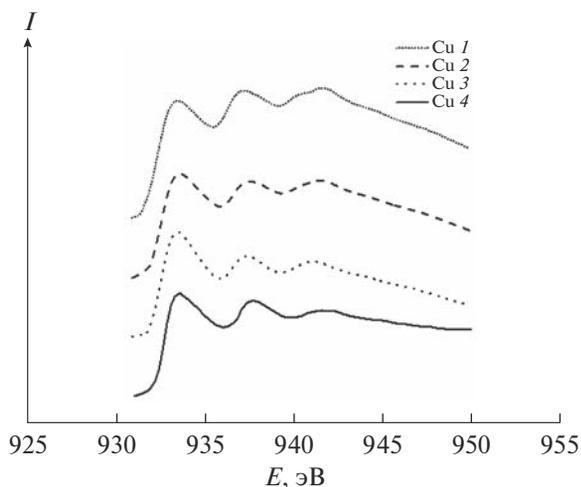


Рис. 1. Теоретические (1–3) и экспериментальный [13] (4) XANES- L_3 -спектры меди: 1 – расчет с целой дыркой на остоном $2p$ -уровне, 2 – с половиной дырки на остоном уровне, 3 – без остоной дырки.

плохо согласующимся с экспериментом. Наиболее оптимальным вариантом исследования, как показано в [11], является создание половины дырки на остоном $2p_{3/2}$ -уровне атома меди именно в элементарной ячейке. Это состояние известно как переходное состояние Слэтера [12].

Мы также проводили расчеты XANES L_3 -спектра металлической меди, результаты которых приведены на рис. 1. Здесь представлены XANES- L_3 -спектры меди в трех вариантах расчета без создания суперъячейки: с целой дыркой на остоном $2p$ -уровне, с половиной дырки на остоном уровне и без остоной дырки, в сопоставлении с экспериментальным спектром [13].

Наши расчеты подтверждают вывод, сделанный в работах [8, 11]: для меди создание половины остоной дырки в элементарной ячейке приводит к наиболее точному согласию с экспериментом.

Для расчетов XANES-спектров необходимо предварительно вычислить зонную структуру исследуемых материалов. С практической точки зрения расчет электронной структуры соединений Cu_2O и CuO является непростой задачей. Традиционные методы из первых принципов, такие как приближение локальной плотности (LDA) в рамках теории функционала плотности (DFT), не могут описать соединение CuO как полупроводник [14]. В случае же оксида меди Cu_2O ширина запрещенной зоны, полученная в рамках традиционных методов, значительно отличается от экспериментальных данных.

Для CuO в литературе встречается лишь несколько расчетов электронной структуры, выходящих за рамки “стандартного” DFT-подхода, целью которых является получение энергетиче-

ской щели в зонной структуре CuO . Авторы [15] в своих исследованиях используют подход LDA + U и получают в зонном спектре запрещенную зону, ширина которой составляет ~ 1 эВ. В работе [16] авторы получают энергетическую щель до 2.1 эВ в зависимости от выбора значения параметра U , также используя метод LDA + U .

Сильная зависимость этих результатов от величины параметра U , а также исследования электронной структуры Cu_2O , свидетельствующие о том, что подход LDA + U может оказаться недостаточным для удовлетворительного описания электронных свойств, указывают на потребность в дальнейшем изучении электронного строения оксидов меди.

В данной работе мы исследуем применимость способа моделирования XANES-спектров, в котором создается половина дырки на остоном $2p_{3/2}$ -уровне атома меди в элементарной ячейке, для оксидов меди Cu_2O и CuO . Также проводится теоретическое исследование электронного строения соединений Cu_2O , CuO с использованием потенциала mBJ [17] – модифицированного потенциал Бэки–Джонсона, применяемого при расчете полупроводников и диэлектриков. Он позволяет получать близкое к экспериментальному значение ширины запрещенной зоны [18].

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет электронной структуры исследуемых кристаллов проводился в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) в программном пакете Wien2k [17] с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционной энергии. Для более точного расчета электронной структуры оксидов меди также был использован потенциал mBJ [17].

В данной работе ОК и $\text{Cu}L_3$ -XANES-спектры оксидов меди Cu_2O и CuO были рассчитаны в трех вариантах:

- элементарная ячейка, атом содержит половину остоной дырки;
- суперъячейка размером $2 \times 2 \times 2$, атом содержит половину остоной дырки;
- суперъячейка размером $2 \times 2 \times 2$, атом содержит целую остоную дырку.

XANES-ОК-спектры также были рассчитаны еще одним способом:

- элементарная ячейка, атом содержит целую остоную дырку.

Величины параметров, определяющих набор базисных функций, $R_{mt} * k_{\max}$ (где R_{mt} – наименьший из радиусов *muffin-tin*-сфер, k_{\max} – максимально возможное значение величины вектора в k -простран-

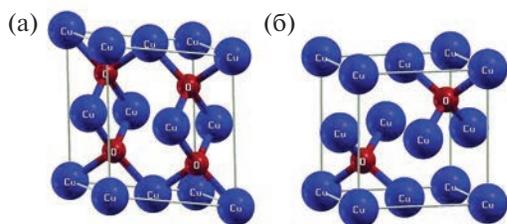


Рис. 2. Элементарные ячейки CuO (а), Cu₂O (б).

стве) и I_{\max} (максимальное значение I при разложении базисной функции внутри атомной сферы по сферическим гармоникам) принимались равными 7 и 10 соответственно.

Монооксид меди имеет моноклинную сингонию кристаллической решетки и относится к пр. гр. $C2/c$ ($a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$) [19]. Внешний вид элементарной ячейки CuO представлен на рис. 2а.

Соединение Cu₂O (гемиоксид меди) имеет кубическую сингонию кристаллической решетки и относится к пр. гр. $Pn\bar{3}$ ($a = 4.2696 \text{ \AA}$) [20]. Внешний вид элементарной ячейки Cu₂O представлен на рис. 2б.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена зонная структура монооксида меди, рассчитанная в двух вариантах: с

использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA (а) и с использованием потенциала mBJ (б).

В обоих случаях ширина валентной полосы получается равной ~ 8.2 эВ. Однако в расчете, сделанном с использованием приближения GGA, запрещенная зона отсутствует. Об этой сложности моделирования электронного строения оксидов меди мы говорили ранее.

Из расчета, выполненного с использованием потенциала mBJ, видно появление не прямой запрещенной зоны, отделяющей валентную полосу от полосы проводимости, а также появление узкой энергетической щели при ~ -2.4 эВ, разделяющей валентную зону на две части. В соединении CuO полностью заполненными являются 34 энергетические зоны, включая четыре $2s$ -зоны кислорода, лежащие при энергии ~ 20 эВ ниже уровня Ферми. Ширина запрещенной зоны, согласно нашему расчету с использованием потенциала mBJ, составляет 1.19 эВ.

На рис. 4 показана зонная структура соединения Cu₂O, рассчитанная также в двух вариантах. В обоих случаях ширина валентной зоны Cu₂O оказывается меньше, чем у CuO, и составляет ~ 7.5 эВ.

В Cu₂O заполнены 28 энергетических зон, включая две $2s$ -зоны кислорода, лежащие при энергии на ~ 20 эВ ниже уровня Ферми. Данное соединение также является полупроводником, о чем свидетельствует наличие запрещенной зоны.

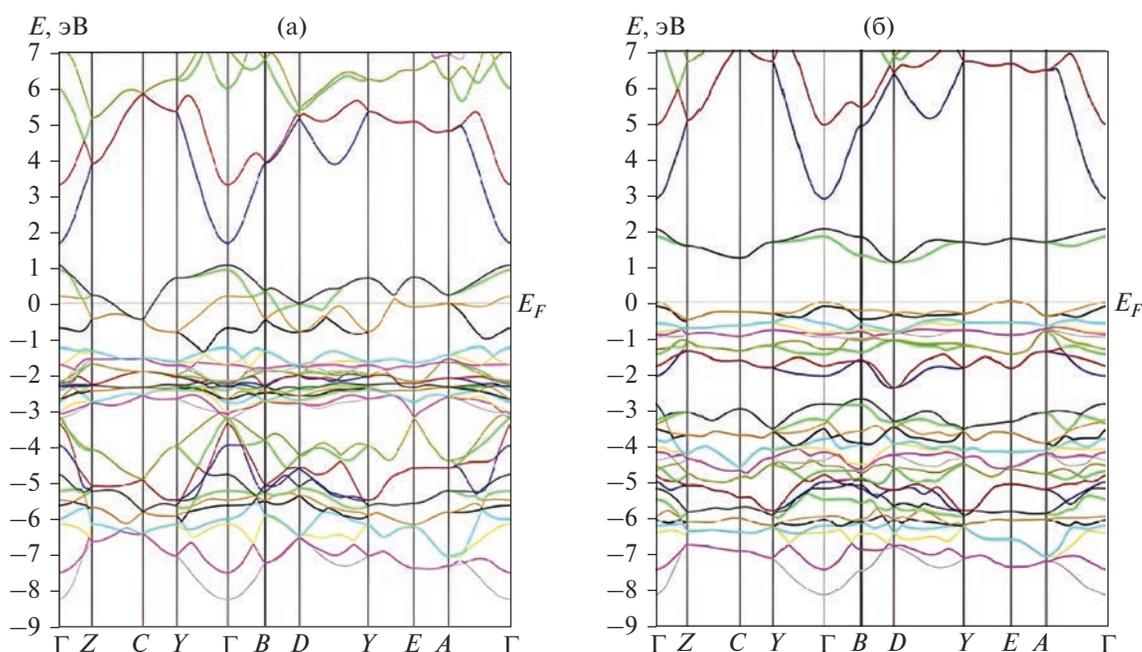


Рис. 3. Зонная структура монооксида меди, рассчитанная с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA (а) и с использованием потенциала mBJ (б).

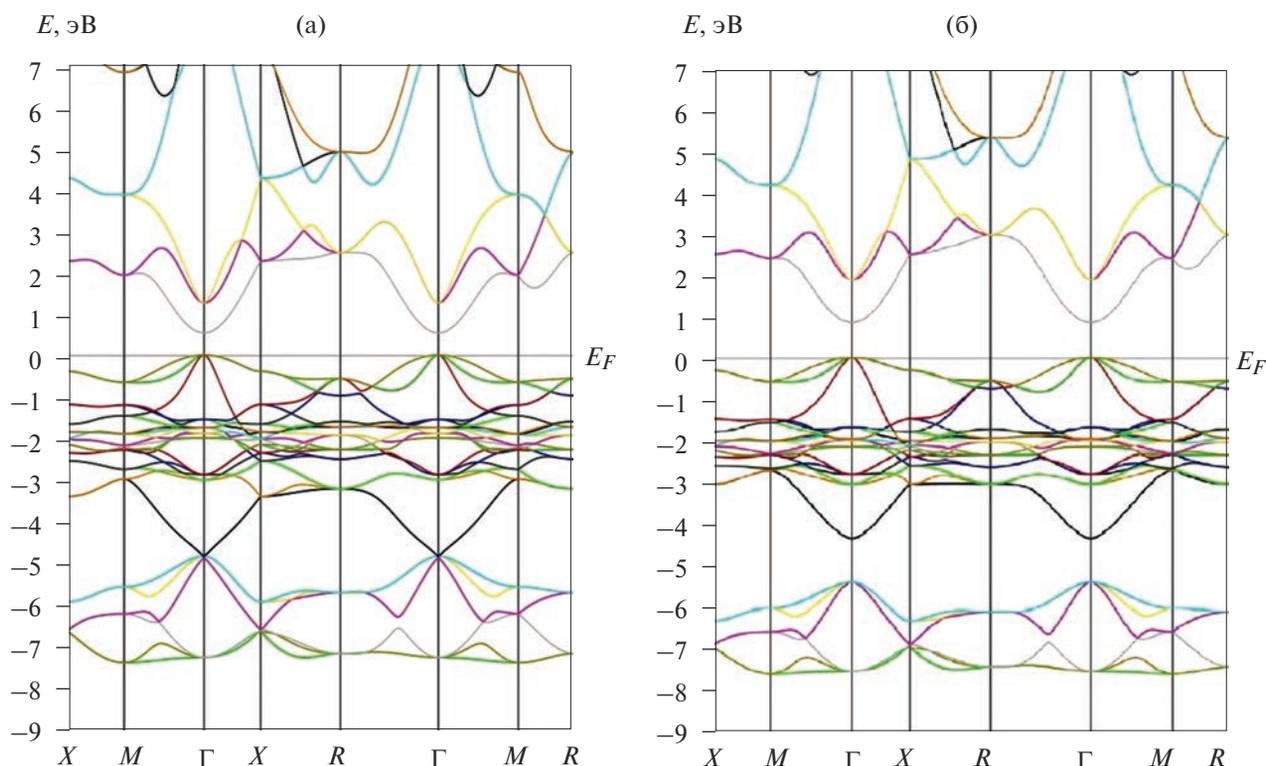


Рис. 4. Зонная структура соединения Cu_2O , рассчитанная с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA (а) и с использованием потенциала mBJ (б).

В отличие от соединения CuO , в зонной структуре Cu_2O , рассчитанной с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA, наблюдается запрещенная зона. Однако ее величина составляет всего лишь 0.62 эВ. Использование модифицированного потенциала Бэки–Джонсона увеличивает ширину запрещенной зоны Cu_2O до 0.91 эВ.

В табл. 1 представлены значения энергетических щелей полупроводников на основе оксидов меди Cu_2O и CuO , полученные в результате наших расчетов, в сравнении с экспериментом и результатами расчетов других авторов [21].

Для Cu_2O указаны прямая запрещенная зона и порог оптического поглощения. Для CuO показаны значения непрямо запрещенной зоны, а также наименьшая прямая запрещенная зона.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что наш расчет с использованием потенциала mBJ дает такие же результаты, как расчет авторов [21] с использованием метода $\text{LDA} + U$. Но в нашем исследовании нет зависимости от сторонних параметров, например таких, как потенциал Хаббарда, что делает метод, используемый нами в пакете WIEN2k [17], более привлекательным.

Стоит отметить, что результаты расчета для CuO удовлетворительно совпадают с экспериментом

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны E_g для оксидов меди

Оксид	Вид зоны	E_g , эВ					эксперимент [14]
		наш расчет		расчет [21]			
		GGA	mBJ	LDA	LDA + U	HSE	
Cu_2O	Прямая	0.62	0.91	0.70	0.99	2.02	2.17
	Оптическая	1.23	1.95	0.99	1.88	2.50	2.62
CuO	Непрямая	–	1.19	–	1.39	2.74	1.4–1.7
	Прямая	–	1.90	–	1.91	3.26	–

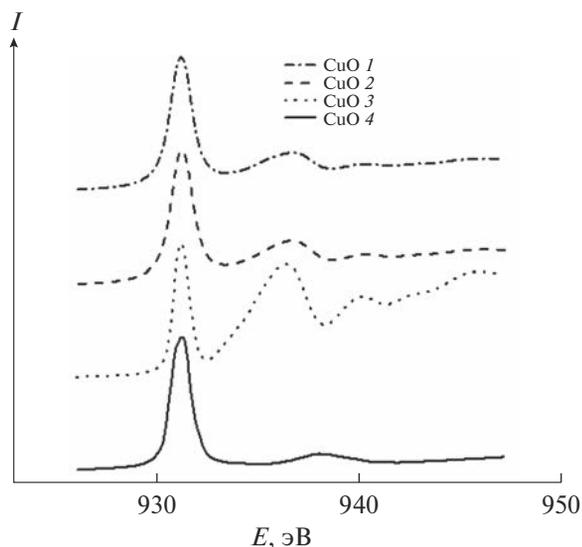


Рис. 5. Теоретические (1–3) и экспериментальный [13] (4) XANES- CuL_3 -спектры в монооксиде меди: 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой в суперъячейке.

[14]. Однако для Cu_2O расчет с потенциалом mVJ хоть и увеличивает значение ширины запрещенной зоны, но с экспериментальным [14] значением не совпадает.

На рис. 5 представлены теоретически рассчитанные XANES- CuL_3 -спектры в монооксиде меди в сравнении с экспериментальным спектром [13]. Расчет проводился тремя способами, указанными выше. Величина уширения спектрометра $\Delta\nu$ во всех способах моделирования была взята 0.4 эВ, а значение уширения, связанного с конечным временем жизни остоного состояния, $\gamma_0 = 0.9$ эВ.

Из рис. 5 видно, что CuL_3 -спектр имеет один ярко выраженный максимум при энергии 931 эВ. Этот максимум проявился во всех вариантах расчета. Но в спектре, который был рассчитан для атома меди с целой остоной дыркой в суперъячейке, при энергии 937 эВ также наблюдается значительный рост интенсивности, отсутствующий в экспериментальном спектре. В целом этот спектр хуже согласуется с экспериментальным, чем спектры с половиной дырки на остоном $2p$ -уровне, независимо от того, использовалась ли в расчете элементарная ячейка или суперъячейка. В спектрах, которые были рассчитаны в элементарной ячейке и в суперъячейке с половиной остоной дырки, этот пик незначителен, и спектры в целом значительно лучше согласуются с экспериментом [13].

На рис. 6 представлены теоретические XANES-ОК-спектры оксида CuO в сравнении с экспериментальным [22]. Видно, что ОК-спектр характеризуется тремя максимумами: при энергиях 528, 533.5 и 537 эВ. В спектрах, которые были рассчи-

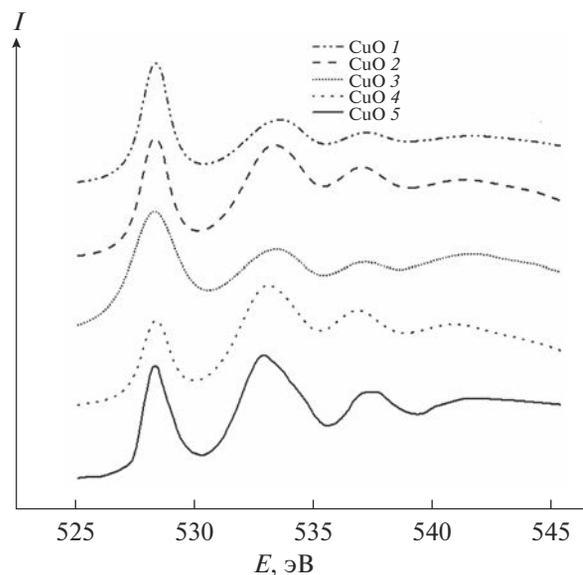


Рис. 6. Теоретические (1–4) и экспериментальный [22] (5) XANES-ОК-спектры в соединении CuO : 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой, 4 – с целой дыркой в суперъячейке.

таны в элементарной ячейке и суперъячейке для атома кислорода с половиной остоной дыркой на $1s$ -уровне, первый пик получился самым интенсивным. В случае моделирования XANES-ОК-спектра в суперъячейке с остоной дыркой, как и в экспериментальном спектре [22], наибольшую интенсивность имеет второй максимум – при энергии 533.5 эВ. Этот теоретический спектр и по положению, и по ширине пиков, а также по соотношению их интенсивностей наилучшим образом согласуется с экспериментом [22]. Вследствие такого результата сравнения теоретических и экспериментального спектров возникла необходимость рассчитать XANES-ОК-спектр в элементарной ячейке с остоной дыркой. Видно, что в этом случае первый пик также получился самым интенсивным, что достаточно плохо согласуется с экспериментальными данными [22].

На рис. 7 продемонстрированы теоретические XANES- CuL_3 -спектры соединения Cu_2O в сравнении с экспериментальным [13]. Расчет также проводился тремя перечисленными выше способами.

Как теоретические, так и экспериментальный спектры имеют главный максимум при энергии 935 эВ и несколько слабоинтенсивных структурных особенностей при больших энергиях. В данном случае, так же как и для CuO , хороший результат получен в расчете, который выполнен в элементарной ячейке с половиной остоной дырки. Однако спектр, рассчитанный в суперъячейке с половиной остоной дырки, по форме и поло-

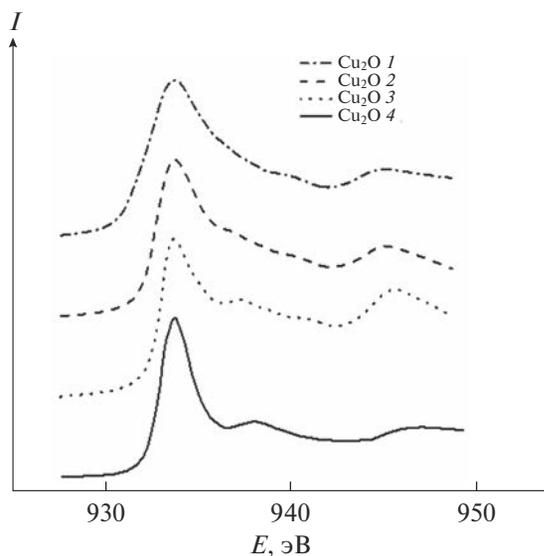


Рис. 7. Теоретические (1–3) и экспериментальный [13] (4) XANES- $\text{Cu}L_3$ -спектры в соединении Cu_2O : 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой в суперъячейке.

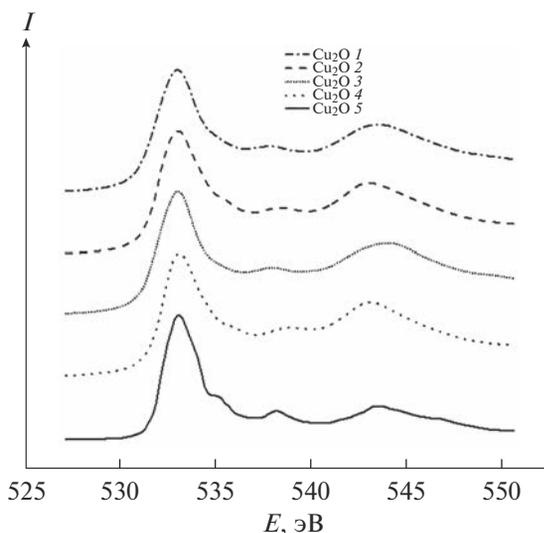


Рис. 8. Теоретические (1–4) и экспериментальный [22] (5) XANES-ОК-спектры в соединении Cu_2O : 1 – расчет с половиной дырки, 2 – с половиной дырки в суперъячейке, 3 – с целой дыркой, 4 – с целой дыркой в суперъячейке.

жению особенностей наилучшим образом согласуется с экспериментальным спектром [13].

На рис. 8 показаны теоретические XANES-ОК-спектры Cu_2O и экспериментальный спектр [22]. В данном случае, как и для XANES-ОК-спектров CuO , расчет был выполнен четырьмя способами.

XANES-ОК-спектр в соединении Cu_2O имеет главный максимум при 533 эВ. Также во всех

спектрах наблюдается небольшой пик интенсивности при 538 эВ. Сильнее это заметно в спектре, который был рассчитан в суперъячейке при наличии остовой дырки на $1s$ -уровне кислорода. Из рис. 8 видно, что при энергии 543 эВ существует еще один максимум. Все теоретические спектры достаточно хорошо согласуются с экспериментом [22]. Однако ширина главного максимума, положение побочного максимума при энергии 543 эВ и его относительная интенсивность указывают на то, что способ моделирования в суперъячейке с целой остовой дыркой в данном случае является наилучшим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование модифицированного потенциала Бэки–Джонсона дает лучшее согласие результатов расчета зонной структуры оксидов меди с экспериментом по сравнению с приближением GGA. Применение потенциала mBJ позволяет описать оба соединения как полупроводники, параметры зонной структуры которых качественно согласуются с экспериментом.

Моделирование XANES-спектров для соединений CuO и Cu_2O показало, что в случае ОК-спектров “стандартный” метод моделирования оказался немного лучше, чем использование переходного состояния Слэтера, хотя и в последнем случае результат вполне удовлетворителен. А для $\text{Cu}L_3$ -спектров создание половины остовой дырки в элементарной ячейке приводит к лучшему согласию с экспериментом. Это связано с тем, что длина экранирования в меди достаточно мала, чтобы исключить взаимодействие между остовными дырками соседних атомов, однако вследствие неполной пространственной локализации d -электронов меди длина экранирования все-таки недостаточно мала, чтобы полностью экранировать остовную дырку [8]. Следовательно, остовная дырка в Cu экранирована только частично, что учитывает переходное состояние.

Наличие в расчете половины остовой дырки воздействует на спектр из-за изменения парциальной плотности состояний. В XANES- $\text{Cu}L_3$ -спектр дают вклад в основном незанятые парциальные плотности d -состояний. Остовная дырка действует на парциальную d -DOS следующим образом: занятая плотность состояний становится уже и сдвигается по энергии вниз от уровня Ферми, в то время как состояния в незанятой части остаются при примерно той же энергии, но с пониженной интенсивностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharshir S.W., El-Shafai N.M., Ibrahim M.M., Kandael A.W., El-Sheshtawy H.S., Ramadan M.S., Rashad M., El-Mehasseb I.M.* Effect of Copper Oxide/Cobalt Oxide Nanocomposite on Phase Change Material for Direct/Indirect Solar Energy Applications: Experimental Investigation // *J. Energy Storage*. 2021. V. 38. P. 102526. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102526>
2. *Dutta P., Mandal R., Bhattacharyya S., Dey R., Dhar R.S.* Fabrication and Characterization of Copper Based Semiconducting Materials for Optoelectronic Applications // *Microsyst. Technol.* 2021. V. 27. P. 3475. <https://doi.org/10.1007/s00542-020-05145-5>
3. *Kwon J., Cho H., Jung J., Lee H., Hong S., Yeo J., Han S., Ko S.H.* ZnO/CuO/M (M = Ag, Au) Hierarchical Nanostructure by Successive Photoreduction Process for Solar Hydrogen Generation // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 5. P. 323. <https://doi.org/10.3390/nano8050323>
4. *Majumdar D., Ghosh S.* Recent Advancements of Copper Oxide Based Nanomaterials for Supercapacitor Applications // *J. Energy Storage*. 2021. V. 34. P. 101995. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101995>
5. *Majumder T., Das D., Jena S., Mitra A., Dasa S., Majumder S.B.* Electrophoretic Deposition of Metal-Organic Framework Derived Porous Copper Oxide Anode for Lithium and Sodium Ion Rechargeable Cells // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 879. P. 160462. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160462>
6. *Kwon H., Kim J., Ko K., Matthewsc M.J., Suh J., Kwon H.J., Yoo J.H.* Laser-Induced Digital Oxidation for Copper-Based Flexible Photodetectors // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 540. P. 14833. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148333>
7. *Rahman M.M., Alam M.M., Hussain M.M., Asiri A.M., Zayed M.E.M.* Hydrothermally Prepared Ag₂O/CuO Nanomaterial for an Efficient Chemical Sensor Development for Environmental Remediation // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2018. V. 10. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.04.001>
8. *Hebert C., Luitz J., Schattschneider P.* Improvement of Energy Loss Near Edge Structure Calculation Using Wien2k // *Micron*. 2003. V. 34. P. 219–225. [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(03\)00030-1](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(03)00030-1)
9. *Курганский С.И., Манякин М.Д., Дубровский О.И., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю., Домашевская Э.П.* Теоретическое и экспериментальное исследование структуры диоксида олова // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56. № 9. С. 1690–1695. <https://doi.org/10.1134/S1063783414090170>
10. *Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I., Chuvankova O.A., Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Ovsyanikov R., Parinova E.V., Sivakov V., Turishchev S.Yu.* Electronic and Atomic Structure Studies of Tin Oxide Layers Using X-Ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy Data Modelling // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019. V. 99. P. 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.006>
11. *Nesvizhskii A.I., Rehr J.J.* L-edge XANES of 3d-transition Metals // *J. Synchrotron Radiat.* 1999. V. 6. P. 315–316. <https://doi.org/10.1107/S0909049599001697>
12. *Слэтер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Под ред. Вонсовского В.А., Чиркова А.К. М.: Мир, 1978. 672 с.
13. *Groni M., van Acker J.F., Czyzyk M.T., Fuggle J.C.* Unoccupied Electronic Structure and Core-Hole Effects in the X-Ray-Absorption Spectra of Cu₂O // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1992. V. 45. P. 3309–3312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.3309>
14. *Meyer B.K., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P.J., Sander T., Reindl C., Benz J., Eickhoff M., Heiliger C., Heinemann M., Blasing J., Krost A., Shokovets S., Muller C., Ronning C.* Binary Copper Oxide Semiconductors: from Materials towards Devices // *Phys. Status Solidi B*. 2012. V. 249. P. 1487–1509. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>
15. *Wu D., Zhang Q., Tao M.* LSDA + U Study of Cupric Oxide: Electronic Structure and Native Point Defects // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2006. V. 73. P. 235206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235206>
16. *Nolan M., Elliott S.D.* The p-Type Conduction Mechanism in Cu₂O: a First Principles Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 5350–5358. <https://doi.org/10.1039/B611969G>
17. *Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H.* Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences // *Comput. Phys. Commun.* 2002. V. 147. P. 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0)
18. *Tran F., Blaha P.* Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange–Correlation Potential // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
19. *Ruiz E., Alvarez S., Alemany P., Evarestov R.A.* Electronic Structure and Properties of Cu₂O // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1997. V. 56. P. 7189. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.7189>
20. *Asbrink S., Norrby L.J.* A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional E.s.d.'s // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1970. V. 26. P. 8–15. <https://doi.org/10.1107/S0567740870001838>
21. *Heinemann M., Eifert B., Heiliger C.* Band Structure and Phase Stability of the Copper Oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2013. V. 87. P. 11511. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.11511>
22. *Wang Y., Lany S., Ghanbaja J., Fagot-Revurat Y., Chen Y.P., Soldera F., Horwat D., Mücklich F., Pierson J.F.* Electronic Structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: a Joint Experimental and Theoretical Study // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2016. V. 94. P. 245418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.245418>

УДК 546.8

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2023 г. О. П. Лазукина¹ *, Е. Н. Волкова¹, К. К. Малышев¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

*e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

В статье рассмотрен уровень чистоты и примесный состав образцов титана, циркония и гафния, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрен примесный состав массива элементов 4-й группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и вклад отдельных групп примесей. Обсуждается уровень чистоты элементов 4-й группы и их соединений, производимых в России и за рубежом.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые тугоплавкие металлы, титан, цирконий, гафний

DOI: 10.31857/S0002337X2310007X, EDN: CEYGEX

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает серию статей, посвященных современному уровню чистоты простых веществ и их соединений и его отражению в материалах Выставки-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 года. В работах [1–3] были рассмотрены 1-, 2- и 3-я группы Периодической системы (ПС) элементов Д.И. Менделеева. Настоящая статья посвящена элементам 4-й группы: титану, цирконию и гафнию. Состояние вопроса в конце XX века детально представлено в монографии [4]. За 20 лет произошло заметное повышение уровня чистоты элементов 4-й группы ПС, производимых зарубежными фирмами: цирконий и гафний – с 4N до 5N, титан – с 4N5 до 7N по содержанию примесей металлов [4–6].

В статье рассмотрен примесный элементный состав образцов титана, циркония и гафния Выставки-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава по неполным данным анализа применен метод, использованный в [1–3] с аналогичным разбиением примесей на классы [7]:

– газообразующие и легкие *p*-элементы (класс “ГО и легкие”) – H, C, N, O, F, Cl, Br, Al, Si, P, S;

– 13 *p*-элементов 13–16-й групп ПС (класс *p*-элементы) – Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;

– переходные металлы (ПМ) (класс ПМ) – 26 элементов 4–12-й групп ПС;

– щелочные металлы (ЩМ) и щелочноземельные металлы (ЩМЗ) (класс ЩМ и ЩМЗ) – 10 элементов 1- и 2-й группы ПС;

– редкоземельные металлы (РЗМ) (класс РЗМ) – 16 элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом в настоящее время уровне чистоты элементов 4-й группы в России и мире. Уровень чистоты представлен числом девяток (6N = 99.9999 мас. % основы, 5N5 = 99.9995 мас. % основы и т.д.) [1].

ТИТАН, ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время находится 13 образцов элементов 4-й группы. 10 образцов поступили в 1974–1991 годах из АО “Гиредмет” (Москва), ОХМЗ “Гиредмета” (Подольск, Московская обл.), АО “Институт титана” (Запорожье, Украина), ННЦ ХФТИ (Харьков, Украина), Приднепровского химического завода (Днепро-дзержинск, Украина). Три образца в 2011 г. по-

ступили из АО “Чепецкий механический завод” (АО “ЧМЗ”, Глазов, Удмуртия). Большинство образцов прошли глубокую очистку методами йодидного рафинирования и электронно-лучевой бестигельной зонной плавки.

Титан. На Выставке-коллекции 4 образца титана. Наиболее чистым является образец из АО “Гиредмет” (1991 г.), его примесный состав приведен в [4]. Оценка суммарного содержания примесей как сумма классов примесей составляет 8×10^{-3} ат. % (6×10^{-3} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси классов “ГО и легкие” и ПМ, уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 4N5. Остальные образцы титана соответствуют уровню чистоты 3N5–4N.

Цирконий. На Выставке-коллекции 4 образца циркония. Наиболее чистым является образец ННЦ ХФТИ (1974 г.), его примесный состав приведен в [4], образец характеризуется низким содержанием примеси Hf – 1×10^{-3} ат. % (2×10^{-3} мас. %). Оценка суммарного содержания примесей как сумма классов примесей составляет 1.3×10^{-2} ат. % (7×10^{-3} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси класса ПМ, уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 4N3. Остальные образцы циркония содержат примесь Hf в концентрации 0.01–0.04 мас. % и соответствуют уровню чистоты по металлам 3N–3N7 с учетом данной примеси и 3N8 без нее.

Гафний. На Выставке-коллекции 5 образцов гафния. Образец ОХМЗ “Гиредмета” (1987 г.) характеризуется низким содержанием примеси Zr – 3×10^{-2} ат. % (1.5×10^{-2} мас. %), его примесный состав приведен в [4]. Содержание примеси Zr в остальных образцах составляет 0.5–2.9 ат. % (0.3–1.4 мас. %) и на порядок превышает содержание остальных примесей. Без учета примеси Zr (0.5 ат. % или 0.3 мас. %) наиболее чистым является образец АО “ЧМЗ” (2011 г.). На рис. 1 приведены примесный состав и распределение примесей по концентрации в данном образце. Очистка гафния осуществлялась методом йодидного рафинирования. Оценка суммарного содержания примесей как сумма классов примесей составляет 4×10^{-3} ат. % (9×10^{-4} мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси классов “ГО и легкие” – 3×10^{-3} ат. % (4.5×10^{-4} мас. %) и ПМ – 1×10^{-3} ат. % (4×10^{-4} мас. %); уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 5N. Остальные образцы гафния соответствуют уровню чистоты 3N–3N7 (без учета примеси Zr).

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений элементов 4-й группы: $TiCl_4$ (ИХВВ РАН, 1990 г.), TiO_2 (ООО “ПРОМ-ХИМПЕРМЬ”, 2007 г.), ZrF_4 и HfF_4 (НИИХ при ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 1986 г.), Особенности их примесного состава детально описаны в

[4, 8–10]. Уровень чистоты выставочных образцов данных соединений по металлам составляет: $TiCl_4$ – 6N8, TiO_2 – 4N6, ZrF_4 – 5N8 и HfF_4 – 6N.

Характеристики примесного состава массива образцов элементов 4-й группы. В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов титана, циркония и гафния Выставке-коллекции (по два образца каждого элемента).

Обследованность данного массива образцов на примеси составляет 70.6% (общая) и 16.5% для примесей с измеренной концентрацией. В массиве определялись все примеси за исключением инертных газов.

На рис. 2 приведена оценка среднего содержания 36 примесей с измеренной концентрацией для данного массива образцов. Средняя концентрация отдельных примесей находится в интервале 2×10^{-6} – 3×10^{-3} ат. %; наиболее высокое ее значение $\sim 3 \times 10^{-3}$ ат. % установлено для примесей гафния, азота, тантала, молибдена. Для 40 примесей средние пределы обнаружения лежат в интервале 7×10^{-6} – 3×10^{-2} ат. %; средняя концентрация примесей кислорода, водорода и углерода не выше 3×10^{-2} – 1.5×10^{-2} ат. %.

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наиболее чистых образцов элементов 4-й группы. Уточненная оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет 1.85 ± 0.26 , что ниже, чем оценка, полученная без разбиения примесей на классы (1.62 ± 0.28).

Примеси класса ПМ вносят основной вклад в суммарное содержание примесей, равный 1.1×10^{-2} ат. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса “ГО и легкие” составляет 3×10^{-3} ат. %, примесей класса ШМ и ШЗМ – 1×10^{-4} ат. %, *p*-элементов – 3×10^{-5} ат. %. Класс примесей РЗЭ представлен пределами обнаружения; верхняя граница содержания примесей данного класса составляет 1×10^{-4} ат. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце 4-й группы равна 1.4×10^{-2} ат. % (8.3×10^{-3} мас. %). Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве 6 наиболее чистых образцов Ti, Zr и Hf составляет 7.6×10^{-3} мас. % (91% от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты 4N2.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ 4-Й ГРУППЫ В РОССИИ И МИРЕ

Разработка методов получения и глубокой очистки титана, циркония и гафния. Разработка методов по-

(a)

Примесь	Содержание, ат. %	Примесь	Содержание, ат. %
Si	2×10^{-3}	Pd	$<8 \times 10^{-5}$
Fe	9×10^{-4}	Cd	$<8 \times 10^{-5}$
Ca	1×10^{-4}	Sn	$<7.5 \times 10^{-5}$
Cl	1×10^{-4}	Eu	$<7 \times 10^{-5}$
Cr	7×10^{-5}	Ru	$<7 \times 10^{-5}$
Al	4×10^{-5}	Re	$<7 \times 10^{-5}$
Mn	3×10^{-5}	P	$<6 \times 10^{-5}$
K	3×10^{-5}	Lu	$<5 \times 10^{-5}$
N	$<6 \times 10^{-2}$	Ag	$<5 \times 10^{-5}$
C	$<4 \times 10^{-2}$	Ge	$<5 \times 10^{-5}$
Ti	$<2 \times 10^{-2}$	Au	$<4.5 \times 10^{-5}$
Ni	$<3 \times 10^{-3}$	Tb	$<4.5 \times 10^{-5}$
Li	$<3 \times 10^{-3}$	Br	$<4.5 \times 10^{-5}$
Mg	$<7 \times 10^{-4}$	Sb	$<4 \times 10^{-5}$
V	$<3.5 \times 10^{-4}$	Ho	$<4 \times 10^{-5}$
Co	$<3 \times 10^{-4}$	Bi	$<4 \times 10^{-5}$
S	$<3 \times 10^{-4}$	Tm	$<4 \times 10^{-5}$
Mo	$<2 \times 10^{-4}$	Ba	$<4 \times 10^{-5}$
Tl	$<2 \times 10^{-4}$	Na	$<4 \times 10^{-5}$
W	$<1.5 \times 10^{-4}$	La	$<4 \times 10^{-5}$
Hg	$<1 \times 10^{-4}$	Ce	$<4 \times 10^{-5}$
Pb	$<1 \times 10^{-4}$	Pr	$<4 \times 10^{-5}$
Gd	$<1 \times 10^{-4}$	Rh	$<3.5 \times 10^{-5}$
Sr	$<1 \times 10^{-4}$	In	$<3 \times 10^{-5}$
Sm	$<1 \times 10^{-4}$	Cu	$<3 \times 10^{-5}$
Yb	$<1 \times 10^{-4}$	Zn	$<3 \times 10^{-5}$
I	$<1 \times 10^{-4}$	Cs	$<3 \times 10^{-5}$
Nd	$<1 \times 10^{-4}$	Ga	$<3 \times 10^{-5}$
Dy	$<1 \times 10^{-4}$	As	$<2 \times 10^{-5}$
Er	$<1 \times 10^{-4}$	Rb	$<2 \times 10^{-5}$
Os	$<9 \times 10^{-5}$	Nb	$<1 \times 10^{-5}$
Se	$<9 \times 10^{-5}$	B	$<1 \times 10^{-5}$
Te	$<8 \times 10^{-5}$	Se	$<1 \times 10^{-5}$

(б)

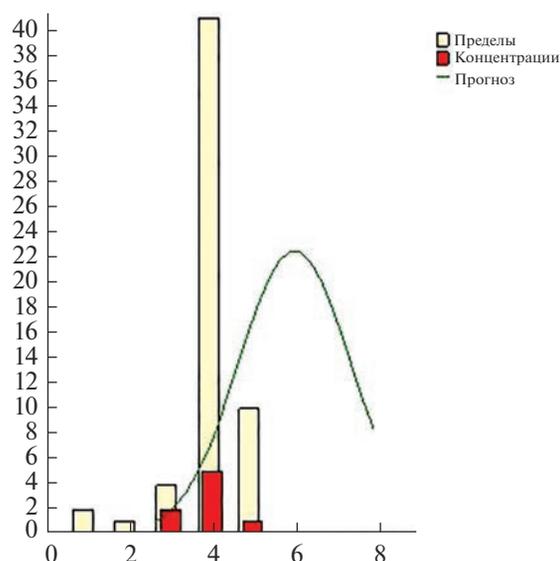


Рис. 1. Примесный состав образца гафния (без примеси Zr (0.5 ат. % или 0.3 мас. %)) (а) и распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg x$ (x — концентрация примеси, ат. %), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

лучения особо чистых элементов 4-й группы и их соединений проводилась большим числом научных и производственных организаций СССР и России. Массив образцов Ti, Zr и Hf на Выставке-коллекции представительно отражает достигнутый уровень отечественных разработок.

Были созданы технологии переработки концентратов, развиты методы глубокой очистки Ti, Zr, Hf и их соединений (металлотермия, экстрак-

ция, вакуумная плавка, йодидное рафинирование, вакуумная зонная перекристаллизация, электроперенос и др.), позволявшие получать комплексным применением нескольких методов продукт чистотой до 4N–5N по примесям металлов [4, 11–22]. Так, метод электролитического рафинирования титана в расплаве солей, содержащем хлориды щелочных металлов и титана, с последующей электронно-лучевой плавкой металла позволил

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов элементов 4-й группы, ат. %

Образец	Организация, год	N_x	N_y	$-\lg \text{Sum}_x$	$-\lg \text{Sum}_p$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}_p$	Основные классы примесей	$-\lg \text{Sum}_K \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
Zr(1)	АО “ЧМЗ”, 2011	11	58	1.60	1.09	0.85	ПМ “ГО и легкие”	1.18 ± 1.05 1.81 ± 0.39
Hf(1)*	ОХМЗ “Гиредмета”, 1987	10	38	1.64	1.40	0.83	ПМ	1.42 ± 0.85
Zr(2)	ННЦ ХФТИ, 1974	9	53	2.30	1.88	0.78	ПМ	1.95 ± 0.91
Ti(1)	АО “Гиредмет”, 1977	18	28	2.24	1.89	0.59	ПМ “ГО и легкие”	2.01 ± 0.77 2.69^{**}
Ti(2)	АО “Гиредмет”, 1991	24	28	2.26	2.11	0.44	“ГО и легкие” ПМ	2.31 ± 0.60 2.54 ± 0.64
Hf(2)*	АО “ЧМЗ”, 2011	8	58	2.49	2.38	0.49	“ГО и легкие” ПМ	2.54 ± 0.67 2.96 ± 0.58

Примечание. N_x – число примесей в образце с установленной концентрацией;

N_y – число определявшихся примесей с содержанием ниже предела обнаружения методов анализа;

$-\lg \text{Sum}_x$ – ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце с измеренной концентрацией;

$-\lg \text{Sum}_p, \pm \Delta \lg \text{Sum}_p$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце и ее неопределенность;

$-\lg \text{Sum}_K, \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность.

* Без примеси Zr.

** Оценка по величине суммарного содержания примесей в классе с измеренной концентрацией.

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива 6 наиболее чистых образцов элементов 4-й группы; разложение на классы примесей, ($-\lg$) концентрации, ат. %

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	3.92	1.00	4.44	0.95	80	263	2.09	1.57	1.62	0.26
ПМ	3.62	0.89	4.55	0.76	41	89	2.37	3.00	1.95	0.33
“ГО и легкие”	3.83	0.98	3.00	1.47	22	23	2.69	1.42	2.50	0.26
ЩМ и ЩЗМ	4.38	1.00	4.26	1.07	8	40	3.90	2.66	3.93	0.39
p-элементы	4.99	0.55	4.74	0.59	7	65	4.21	3.62	4.47	0.20
РЗМ	5.35	0.07	4.67	0.52	2	46	5.35	3.98	>3.98	
Сумма классов примесей									1.85	0.26

Примечание. \bar{X}, S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси);

\bar{Y}, S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения);

N_X – число примесей в массиве с установленной концентрацией;

N_Y – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg \text{Sum}_X$ – значение ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg \text{Sum}_Y$ – значение ($-\lg$) средней суммы пределов обнаружения примесей;

$-\lg \text{Sum}, \pm \Delta \lg \text{Sum}$ – оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

получать титан чистотой не менее 4N8 по сумме 12 примесей металлов [21].

Комплексные методы глубокой очистки (различные сочетания методов электролитического, йодидного рафинирования и электронно-лучевой вакуумной зонной плавки) позволили получить титан чистотой 6N–7N [23–25], цирконий и гафний чистотой $\leq 4N5$ [12, 13].

В XXI веке продолжены разработка и совершенствование технологий и методов получения

особо чистых Ti, Zr, Hf и их соединений путем использования многоступенчатых схем, автоматизации процессов, оптимизации условий их проведения, применения новых реагентов [26–46].

Разработана и внедрена на АО “ЧМЗ” экстракционная технология получения соединений гафния чистотой $\geq 3N5$ из отходов производства циркония [31].

Методом электролитического рафинирования в расплавах солей различного состава получены Ti,

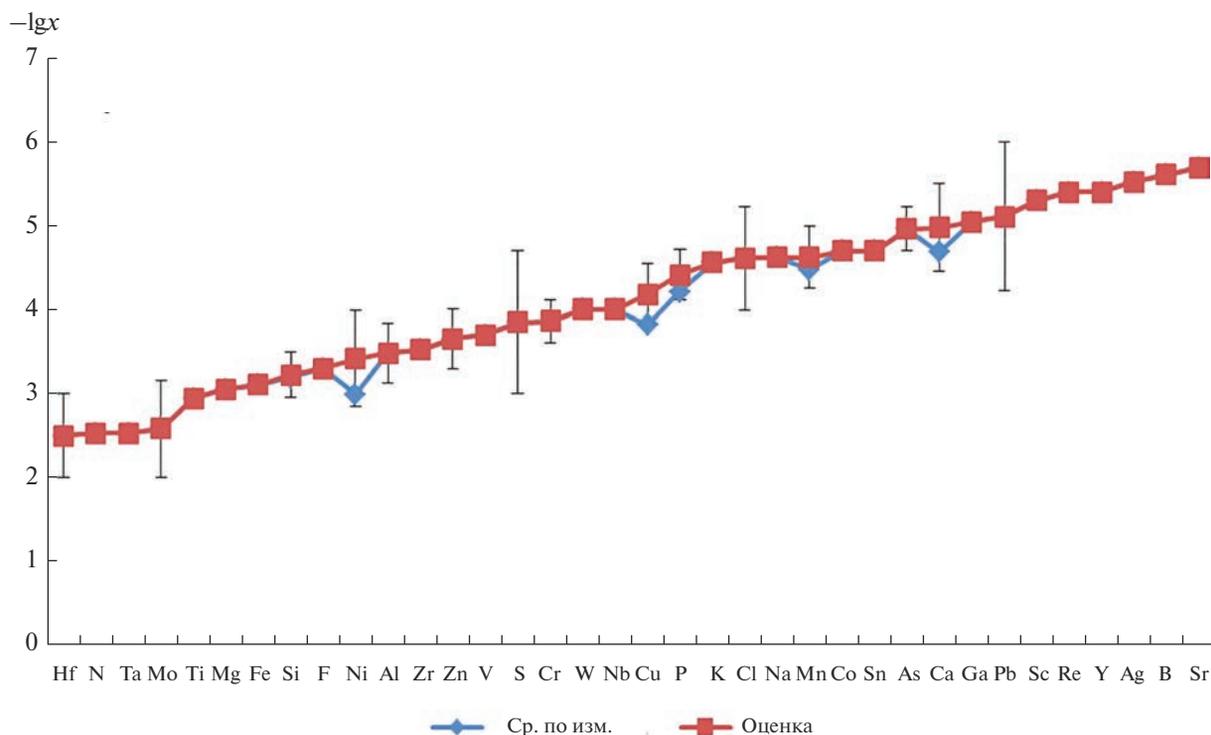


Рис. 2. Среднее содержание примесей в наиболее чистых образцах элементов 4-й группы, для которых есть измеренные значения концентрации. Оценки приведены с доверительными интервалами: по оси ординат отложено значение $-\lg x$ (x — средняя концентрация примеси, ат. %).

Zr, Hf чистотой 3N3–3N7 по примесям металлов, содержание примеси кислорода ~ 0.02 – 0.1 мас. % [32–37].

Метод йодидного рафинирования, основанный на термической диссоциации йодидов [16–19], применяется в настоящее время в России при промышленном производстве металлов 4-й группы чистотой $\geq 3N5$, содержание примесей кислорода и углерода < 0.01 мас. % каждой [38–41]. При соблюдении оптимальных режимов образования и разложения TiI_4 получен титан чистотой 4N5. Содержание кислорода составило 0.05 мас. %, углерода — 0.0005 мас. % [42].

Доочистка йодидного титана от примесей через летучие бромиды путем пропускания над исходным материалом потока смеси аргона с бромом при температуре 750–800°C с последующей зонной перекристаллизацией слитка в вакууме позволяет получить материал чистотой по примесям металлов 4N [43, 44]. При очистке исходных прутков металлического титана, полученных йодидным способом в потоке осушенного от влаги хлора при температуре 500°C с дальнейшей вакуумной зонной перекристаллизацией, уровень чистоты титана по примесям металлов составил 5N [45].

Методом бестигельной зонной плавки йодидного циркония в высоком вакууме с электронно-

лучевым нагревом получены монокристаллы чистотой 4N6 по примесям металлов (без учета примеси Hf — 0.05 мас. %); содержание примеси кислорода 0.07 мас. %, углерода — 0.006 мас. % [46].

Методом бестигельной зонной плавки йодидного гафния в высоком вакууме с электронно-лучевым нагревом получены монокристаллы чистотой $\geq 3N5$ по примесям металлов (без учета примеси Zr — 0.08 мас. %); содержание примеси кислорода 0.02 мас. %, углерода — 0.03 мас. % [47].

Сочетание методов зонной плавки и электропереноса позволяет получать образцы гафния с пониженным содержанием трудноудаляемых металлических и газообразующих примесей: чистотой 3N8 по примесям металлов (без учета примеси Zr — 0.12 мас. %); содержание примеси кислорода 0.01 мас. %, углерода — 0.002 мас. % [48].

Комбинированный метод глубокой очистки гафния, включающий растворение, селективную экстракцию, восстановление в расплаве солей и двухстадийную плавку, в т.ч. электронно-лучевую, позволяет получить продукт чистотой 4N+ по примесям металлов (без учета примеси Zr); содержание примеси кислорода $\leq 0.004\%$, серы и фосфора — $\leq 0.001\%$ [49].

Уровень чистоты элементов 4-й группы, производимых American Elements, составляет 5N для

Таблица 3. Некоторые производители продукции из титана, циркония и гафния в России (указаны отдельные виды продукции – наиболее чистые марки)

ОАО “Соликамский магниевый завод” (ОАО “СМЗ”), Соликамск, Пермский край https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/	Ti – 2N7 TiCl ₄ – 3N8
АВИСМА – филиал ОАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА”, Березники, Пермский край, http://www.vsmo.ru	Ti – 2N7 Сплавы из Ti
АО “Чепецкий механический завод” (АО “ЧМЗ”), входит в АО “ТВЭЛ” ГК “Росатом”, Глазов, Удмуртия, http://www.chmz.net/product/	Ti – 2N7 (примесь Al ≤ 0.3%) Сплавы из Ti Йодидный Zr – 2N8 (примесь Hf – 0.1–0.5%) Сплавы из Zr ZrO ₂ (доля ZrO ₂ + HfO ₂ ≥ 99.3%) Hf и его соединения (HfO ₂ , HfCl ₄ , HfC) с содержанием примесей 10 ⁻² –10 ⁻⁴ %, примесь Zr – 0.1–0.5% Образцы Выставки-коллекции 2011 г.: Ti – 3N5 (примесь Al – 0.003%) Zr – 3N5 (примесь Hf – 0.02%), без примеси Hf – 3N8 Hf – 5N (мет. примеси за исключением Zr – 0.3%)
ООО “Ланхит”, Москва, http://lanhit.ru/	Галогениды и другие соединения чистотой до 4N–5N : TiO ₂ , TiBr ₄ – 4N ; TiI ₄ , TiCl ₄ – 5N (мет. примеси) ZrO ₂ – 4N (мет. примеси за исключением Hf) HfI ₄ , HfCl ₄ , HfBr ₄ – 4N (мет. примеси за исключением Zr)
ООО ГК “СпецМеталлМастер”, Москва, https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/	Ti – 2N4 Йодидный Ti (0.03–0.15% кислорода, 0.01–0.04% азота, 0.02–0.15% Fe, 0.01–0.05% Si, 0.01–0.03% C) Прутки из Zr с Nb (Nb – 1–2.5%) – 2N8 Йодидный Zr – 3N+ (примесь Hf – 0.01%) Hf – 3N8 (мет. примеси за исключением Zr – 0.25%) Йодидный Hf (массовая доля Hf и Zr ≥ 99.8%, Zr – 1%)
ООО “Унихим”, Санкт-Петербург, http://unichim.su	ZrO ₂ для опт. стекловарения ОСЧ 9-2 – 5N (m.b.) ZrOCl ₂ ·8H ₂ O, “ч.” “х. ч.” – 4N
ООО “ДАЛХМ” Нижний Новгород https://dalchem.com/ru/prodlist/element	Металлорганические соединения Ti и Zr чистотой до 2N
ООО “Компонент-реактив”, Москва, http://www.component-reaktiv.ru/	Ti – 2N8 . TiO ₂ – 2N5 , TiCl ₄ – 5N ZrO ₂ ≥ 98.5% – “ч.”
ООО “Лаб-3”, Москва, Зеленоград, http://www.lab-3.ru/	Ti – 4N+
ООО “Передовые порошковые технологии”, Томск, www.nanosized-powders.com	Нанопорошок Ti – 2N8
ООО “ПРОМХИМПЕРМЬ”, Пермь, http://promchim.com/	TiO ₂ ОСЧ 7-5 – 5N , ОСЧ 7-3 – 4N Образец Выставки-коллекции 2007 г.: TiO ₂ – 3N6 TiCl ₄ – 5N
АО “Химико-металлургическая компания” (АО “ХМК”), Подольск, Московская обл., https://hmkmet.ru/	Zr – 2N7 Йодидный Hf (массовая доля Hf и Zr ≥ 99.8%, Zr – 1%) HfOCl ₂ ·8H ₂ O – содержание основного вещества 99.6%

Таблица 4. Достигнутый максимальный уровень чистоты элементов 4-й группы и их соединений, производимых в России и мире

Элемент	Ti	Zr	Hf
Зарубежные фирмы	7N	5N	5N
	7N*	6N*	6N*
Россия	4N+	3N+	3N8**
	5N*	5N*	4N*
Выставка-коллекция	4N5	4N3	5N**
	6N8*	5N8*	6N*

* Соединения.

** Без учета примеси Zr.

Zr и Hf (суммарное содержание примесей металлов $\Sigma_{\text{мет}} \leq 0.001\%$), 7N для Ti ($\Sigma_{\text{мет}} \leq 0.00001\%$), 6N для ряда соединений этих элементов ($\Sigma_{\text{мет}} \leq 0.0001\%$) и 7N для TiCl_4 [6].

Производство титана, циркония и гафния в России и за рубежом. Максимальный уровень чистоты по каталогам зарубежных фирм в настоящее время составляет для Ti и TiCl_4 – 7N; для Zr и Hf – 5N; для соединений – 5N–6N; значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой 2N–4N5 [6, 50–55].

В России в настоящее время уровень чистоты 4N–5N достигнут для выпускаемых соединений Ti, Zr и Hf. Металлы в основном производят чистотой до 3N–4N.

Основным производителем титановых концентратов из собственного сырья в России является ООО “Ловозерский ГОК”. Из руд одноименного месторождения извлекается лопаритовый концентрат, содержащий 38–44% TiO_2 , который перерабатывается химико-металлургическим способом на ОАО “Соликамский магниевый завод” с получением тетрахлорида титана (для марки ОТГ-0 сумма контролируемых примесей 0.014%) и губчатого титана (для марки ТГ-90 сумма контролируемых примесей 0.26%) по хлоридной технологии [56, 57].

В России действует крупное производство металлического титана из импортного сырья, что позволяет ей входить в тройку крупнейших мировых производителей губчатого титана (25% мирового рынка). “АВИСМА” – филиал ОАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА” – производит губчатый титан чистотой до 2N7 из импортного ильменитового концентрата [56, 58].

Россия является третьим мировым производителем изделий из металлического циркония и его сплавов, занимая 17% мирового рынка циркониевого проката. Выпускается широкий спектр циркониевой продукции. АО “ЧМЗ” из цирконового концентрата импортного производства выпускает металлический цирконий и его сплавы, другую

циркониевую продукцию, а также порошки и керамику из диоксида циркония. Регламентированная чистота йодидного Zr – не менее 2N8 (примесь Hf – 0.1–0.5%) [56, 59]; на Выставке-коллекции имеется образец Zr из АО “ЧМЗ” (2011 г.) чистотой 3N5 (примесь Hf – 0.02%).

На АО “ЧМЗ” освоена технология производства йодидного Hf и его соединений (HfO_2 , HfCl_4 , HfC) с низким содержанием примесей (10^{-2} – 10^{-4} мас. %, содержание Zr 0.1–0.5 мас. %), а также титана чистотой не менее 2N7 (примесь Al ≤ 0.3 мас. %). [17, 59]. На Выставке-коллекции имеются образцы из АО “ЧМЗ” (2011 г.) йодидного гафния чистотой 2N7 (примесь Zr – 0.3 мас. %, без учета примеси Zr чистота 5N); а также йодидного титана чистотой 3N5 (примесь Al – 0.001 мас. %).

Ряд научно-производственных организаций и предприятий России (ООО “Ланхит”, ООО ГК “СпецМеталлМастер”, ООО “Унихим” и др.) производит Ti, Zr, Hf и их соединения чистотой 2N7–5N [60–68].

Производители данной продукции в России приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР, затем в России были разработаны методы получения элементов 4-й группы и их соединений чистотой до 5N–6N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N [4, 5].

В настоящее время в России выпускаются соединения элементов 4-й группы чистотой до 5N. Чистота металлических титана, циркония и гафния регламентируется не выше 4N+ (табл. 3 и 4).

Чистота образцов элементов 4-й группы Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, в целом соответствует достигнутому тогда мировому уровню. Структура примесного состава образцов свидетельствует о преобладающем вкладе примесей класса ПМ в суммарное содержание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857X22030101>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты редкоземельных метал-

- лов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 911–920.
4. *Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
 5. *Карпов Ю.А., Churbanov M.F., Varanovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V.* High Purity Substances – Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92 № 8. P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>
 6. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>
 7. *Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1603009X>
 8. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Элементный примесный состав высокочистых летучих гидридов и хлоридов // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 190–201. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020124>
 9. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110095>
 10. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
 11. *Зеликман А.Н.* Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с. <https://library.tdtuof.uz/storage/web/source/1/onYD-Bu4DDj56ob5Z6-Qc0fbl5QtWrunu.pdf>
 12. *Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М.* Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
 13. *Девярых Г.Г., Бурханов Г.С.* Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
 14. *Паршин А.П., Коцарь М.Л., Верклов М.М.* Металлургия урана, редкоземельных элементов и редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 264–272. http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,264/
 15. *Федоров В.Д.* Разработка технологий получения чистых соединений редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 284–295. http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,286/
 16. *Ролстен Р.Ф.* Иодидные металлы и иодиды металлов; пер. с англ. / под ред. Беляева А.И., Вигдорова В.Н. М.: Металлургия, 1967. С. 86–89.
 17. *Елютин А.В., Денисова Н.Д., Баскова А.П., Быстрова О.П.* Поведение примесей в процессе иодидного рафинирования циркония и гафния // Науч. тр. ГИРЕДМЕТА. Т. 96. М.: Металлургия, 1980. С. 63–69.
 18. *Елютин А.В., Денисова Н.Д., Баскова А.П., Быстрова О.П.* Поведение примесей при получении высокочистого титана методом иодидного рафинирования // Науч. тр. ГИРЕДМЕТА. Т. 106. М.: Металлургия, 1981. С. 3–9.
 19. *Евстюхин А.И., Леонтьев Г.А., Коцарь М.Л.* Очистка от примесей в процессе иодидного рафинирования гафния и его сплавов с никелем // Конструкционные материалы в атомной технике: Сб. науч. тр. МИФИ. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 15–24.
 20. *Батеев В.Б., Евстюхин А.И., Коцарь М.Л.* Способ получения циркония или гафния высокой чистоты: Патент РФ № 2048558. 1995.
 21. *Елютин А.В., Вороненко Л.И., Федулаева Л.В., Ковалев Ф.В.* Способ получения титана высокой чистоты: Патент РФ № 2087570. 1997.
 22. <https://ochv.ru/magazin/product/tsirkoniy-dvuokis-osch-9-2>
 23. *Юитиро Синдо, Дайсукэ Такагаки.* Технологии получения сверхчистого титана и их использование // Kinzoku (Met. Technol.). 1999. V. 69. № 10. P. 20–23.
 24. *Rosenberg H., Winters N., Xu Y.* Method of Obtaining Titanium Crystals and Ingots: Патент США № 6063254. 2000.
 25. *Rosenberg H., Winters N., Xu Y.* Crystalline (High-Purity) Titanium and (Ordinary) Titanium: Патент США № 6309595. 2001.
 26. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24–20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
 27. *Колобов Г.А., Печерица К.А.* Традиционные и новые технологии рафинирования титана // Титан. 2010. № 1(27). С. 18–23.
 28. *Колобов Г.А.* Рафинирование редких металлов. Запорожье: ЗГИА, 2015. 162 с.
 29. *Александров А.В., Аржакова В.М., Андреев А.В.* Способ получения слитков гафния в электронно-лучевой печи: Патент РФ № 2443789. 2012.
 30. *Вальков А.В.* Селективная экстракция циркония и гафния трибутилфосфатом из концентрированных растворов // Цв. металлы. 2016. № 1(877). С. 45–49. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.07>
 31. *Копарулин И.Г.* Разработка и внедрение малоотходной технологии получения высокочистых соединений гафния: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург. 2007. 23 с.
 32. *Kang Minh, Song Jian-xun, Zhang Long, Liu Yong.* Preparation of High-Purity Titanium in CaCl₂-TiCl₂ Melts // Electroplat. Finish. 2014. V. 33. № 23. P. 1008–1011.
 33. *Bidaye A.C., Sharma J.G.* Recovery of Reactive Metals from their Scrap. Titanium and Zirconium // BARC Newslett. 2003. № 237. 191 p.
 34. *Qiu J., Chen S., Wu T., Wang L.* Refining of Zirconium by Electrolysis of Molten Salts // Chin. J. Rare Met. 2011. V. 35. № 1. P. 78–82.
 35. *Михалёв С.М.* Электролитическое получение гафния в хлоридных расплавах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург. 2003. 24 с.
 36. *Елютин А.В., Карцев В.Е.* Электролитическое рафинирование гафния в хлоридных расплавах // Цв. металлы. 2006. № 2. С. 52–56.

37. Ye Z., Chen S., Li W., Wu Y., Wang L. Электролитическое рафинирование гафния в расплаве $KCl-NaCl-K_2HfF_6$ // Chin. J. Rare Met. 2012. V. 36. № 5. P. 791–798.
38. Коцарь М.Л., Моренко О.Г., Штуца М.Г., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Зиганшин А.Г., Индык С.И., Кучерявенко Е.Н., Лазаренко В.В., Лapidус А.С., Погадаев В.А., Попов А.М. Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом иодного рафинирования в промышленных условиях // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 3. С. 332–340. eLIBRARY ID: 13724695
39. Коцарь М.Л., Лавриков С.А., Никонов В.И. Высокочистые титан, цирконий и гафний в ядерной энергетике // Атомная энергия. 2011. Т. 111. № 2. С. 72–77.
40. Лавриков С.А., Коцарь М.Л., Лapidус А.О., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Огородников Л.В., Чернышев А.А., Копысов Н.В. Автоматизация процесса получения высокочистого циркония из отходов и оборотов производства на промышленном оборудовании ОАО ЧМЗ // Атомная энергия. 2013. Т. 115. № 6. С. 347–350.
41. Александров А.В., Антонов А.В., Зиганшин А.Г. Способ получения гафния методом йодидного рафинирования: Патент РФ № 2784718. 2022.
42. Chen Xiao-hu, Wang Hua, Lin Yi-min, Fang Min. Термодинамический анализ процесса получения высокочистого титана термическим разложением его иодида // Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin. 2009. V. 12. № 5. P. 1348–1352.
43. Штинов Е.Д., Сидоров Н.С., Глебовский В.Г., Карандашев В.К. Комбинированная очистка титана // Металлы. 2004. № 6. С. 49–54.
44. Глебовский В.Г., Сидоров Н.С., Штинов Е.Д. Способ получения высокочистого титана для распыляемых мишеней: Патент РФ № 2370559. 2009.
45. Сидоров Н.С., Штинов Е.Д., Глебовский В.Г. Способ получения высокочистого титана для распыляемых мишеней: Патент РФ № 2418874. 2011.
46. Кожевников О.Е., Пилипенко Н.Н., Стадник Ю.С. Физическое обоснование и экспериментальное исследование рафинирования циркония методом зонной перекристаллизации // Вопросы атомной науки и техники. 2018. № 5(117). С. 62–67.
47. Вьюгов П.Н., Кожевников О.Е., Рудычева Т.Ю. Получение высокочистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки // Вопросы атомной науки и техники. 2009. № 6. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (18). С. 19–24.
48. Кожевников О.Е., Вьюгов П.Н., Пилипенко М.М. Рафинирование гафния методом зонной плавки в электрическом поле // Вопросы атомной науки и техники. 2015. Т. 96. № 2. С. 89–94.
49. Shindo Y. High Purity Hafnium, Target and Thin Film Comprising Said High Purity Hafnium, and Method for Producing High Purity Hafnium: Патент TW-1275653-B (Тайвань). 2006.
50. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
51. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
52. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
53. Сайт Materion Advanced Materials Germany GmbH <https://materion.com/>
54. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
55. Сайт International Laboratory Ltd. (USA) http://intl-lab.org/search_frame.asp
56. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24-20. Производство редких и редкоземельных металлов. Москва, Бюро НТД. 2020. 338 с.
57. <https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/>
58. <http://www.vsmmpo.ru>
59. <http://www.chmz.net/product/>
60. <http://lanhit.ru/>
61. <https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/>
62. <http://unichim.su>
63. <https://dalchem.com/ru/prodlist/element>
64. <http://www.component-reaktiv.ru/>
65. <http://www.lab-3.ru/>
66. www.nanosized-powders.com
67. <http://promchim.com/>
68. <https://hmkmet.ru/>

УДК 544.032.2:549.67:544.723.212

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД ПОЛИАКРИЛАМИДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ

© 2023 г. О. Н. Дабижа¹*, Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 03.09.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

Органоминеральные сорбенты получены методом “мягкой” механоактивации воздушно-сухих клиноптилолитовых пород совместно с добавками синтетического полимера – полиакриламида – в лабораторном виброистирателе ИВЧ-3 (длительность ударно-сдвигового воздействия 3 мин, доза поглощенной энергии 2.16 кДж/г). Образцы охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, рентгеновской порошковой дифракции, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Определены их удельная площадь поверхности, удельный объем и диаметр пор, насыпная и истинная плотности, гигроскопическая влажность, сорбционная емкость по нефти. Установлено, что модифицирование клиноптилолитовых пород 5 и 10 мас. % полиакриламида снижает нефтеемкость образцов на 6–18%. При использовании 20 мас. % полиакриламида емкость по нефти остается такой же, как у механоактивированных клиноптилолитовых пород без полимера.

Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, полиакриламид, механическая активация, нефтеемкость

DOI: 10.31857/S0002337X23100032, **EDN:** CDWILH

ВВЕДЕНИЕ

Особенности текстуры в сочетании с уникальными сорбционными, каталитическими и другими физико-химическими свойствами природных цеолитов [1] – клиноптилолитов – указывают на их потенциальную возможность быть исходным сырьем для сорбции нефти [2, 3]. Однако использование каркасных алюмосиликатов [4] в процессах очистки нефти [5] и нефтезагрязненных объектов [6, 7] изучено недостаточно. С целью увеличения адсорбции нефтяных углеводородов природными цеолитами применяют их термическую, химическую и механическую активацию [8, 9]. Актуальными задачами являются разработка многокомпонентных сорбентов и модификация цеолитов поверхностно-активными веществами, чтобы повысить их гидрофобность. Так, вследствие модификации поверхности клиноптилолита солями четвертичного аммония (бромидом дидодецилдиметиламмония, бромидом октадецилтриметиламмония и т.п.) улучшились сорбционные свойства органоцеолитов по отношению к гексану, бензолу, этилбензолу, толуолу, *n*-ксилолу [10], но не по отношению к нефтепродуктам [11]. Механизм сорбции может заключаться в растворении органических соединений в органическом слое поверхност-

но-активного вещества (на поверхности цеолитов), а также в проникновении органических соединений в мезопоры [12]. Следовательно, для нефтесорбента важное значение имеет развитая мезопористая структура [11]. Применение механохимической технологии к клиноптилолитам [13, 14] с наноразмерными полостями способствует развитию мезопористости [9], а их модифицирование полимерами открывает широкие перспективы для создания новых высокоэффективных сорбентов [15].

Результаты исследований [9, 15] подтверждают эффективность нефтесорбентов, полученных из клиноптилолитовых пород, механоактивированных, а также механоактивированных и модифицированных добавками поливинилового спирта. Известно, что низкотоксичный и недорогой полимер с функциональными амидными группами – полиакриламид (ПАА) – применяется в нефтеперерабатывающей промышленности для повышения извлечения нефти [16]. Изучены сорбционные свойства композитов клиноптилолита с синтетическим цеолитом и ПАА по катионам тербия [17], а также гейландита, модифицированного фосфорной кислотой и ПАА, по катионам урана [18], но не по нефтепродуктам.

Цель настоящей работы – механохимическое модифицирование природных цеолитов ПАА, исследование их структуры и нефтеемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракции высококремнистых ($Si/Al > 4$) клиноптилолит-стильбитовой (CpSt) и клиноптилолитовой (Cp) пород с размером частиц от 0.25 до 4.00 мм, содержащие цеолиты – ~70 и 80% соответственно (Холинское и Шивыртуйское месторождения, Забайкальский край, Россия), микроклин (образец CpSt) и кварц (образцы CpSt, Cp). Химический и фазовый составы исходных минеральных пород приведены в ранее опубликованной работе [9].

В качестве органического модификатора применяли ПАА $[-CH_2-CH(CONH_2)-]_n-$ (лот 130617, Китай). Вязкость 0.25%-ного раствора ПАА в 3%-ном растворе хлористого натрия при 30°C составляет не менее 2.2 мм²/с, рН 7–13, плотность 1.302 г/см³, температура стеклования 190°C.

Органоминеральные сорбенты получали механоактивацией воздушно-сухой смеси цеолитовых пород – клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой – с добавками 5, 10 и 20 мас. % синтетического полимера (ПАА) в вибрационном чашевом стирателе ИВЧ-3 в течение 3 мин. Энергонапряженность стирателя и удельная доза подведенной механической энергии равны 12 Вт/г и 2.16 кДж/г соответственно, тип воздействия – удар со сдвигом, навеска пробы – 50 г, отношение массы размольных тел (сталь ХВГ) к массе образца – 32 : 1. Выбор времени механического воздействия обосновывается данными [15] по механоактивации модифицированных клиноптилолитовых пород.

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6510LV-JEOL (Япония). Для увеличения разрешения использовали напылительную установку JFC-1600 (Великобритания). Сканирование проводили при ускоряющем напряжении электронов 20 кВ и 500-кратном увеличении.

Рентгенофазовый анализ выполняли методом порошка на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, $U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, $2\theta = 3^{\circ} - 65^{\circ}$, шаг 0.05°). Относительную степень кристалличности ($k_{отн}$) клиноптилолита рассчитывали аналогично [15].

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре SHIMADZU FTIR-8400S в таблетках с КВг. Относительные интенсивности полос поглощения (ПП) рассчитывали как отношение их длины до нулевой линии к длине ПП с максимальной интенсивностью при 1049–1061 см⁻¹.

Термостойкость образцов изучали с помощью синхронного термоанализатора STA 449F1 NETZSCH. Масса навески составляла от 9 до 22 мг, температурный интервал – от 30 до 800°C, скорость нагрева – 20°C/мин, динамичная атмосфера аргона, Pt-тигли, образец сравнения – пустой тигель. Кинетические кривые реакции дегидратации клиноптилолита $(Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot nH_2O = (Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72} + nH_2O$ в температурном интервале от 50 до 200°C вычисляли по методике, описанной в работе [15].

Удельную площадь поверхности измеряли на установке Quantachrome NOVA 1200e методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и рассчитывали по уравнениям Ленгмюра и Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Образцы подвергали дегазации при температуре 373 К в течение 17 ч. Кривые распределения пор по размерам получали из десорбционной ветви изотермы методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

Насыпную плотность и гигроскопическую влажность определяли гравиметрическим методом, а истинную плотность – пикнометрическим методом (рабочая жидкость – керосин ТС-1, $d_{20^{\circ}C} = 0.78$ г/см³).

Для измерения нефтеемкости сорбентов на твердой поверхности их помещали в сетку, погружали в нефть (“Реахим”, Россия, ГОСТ 9965-76) и выдерживали в ней в течение 15 мин [15].

Характеристики модифицированных ПАА клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород сравнивали с таковыми для механоактивированных в таких же условиях, но без полимера. Полученные результаты сравнивали с аналогичными данными для образцов, модифицированных поливиниловым спиртом таким же способом, при равных условиях (доза механической энергии, соотношение компонентов, тип цеолитовых пород) [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии поверхности механоактивированных клиноптилолит-стильбитовой (CpSt) и клиноптилолитовой (Cp) пород похожи и имеют вид полидисперсных частиц неправильной и сферической форм (рис. 1). Мелкокристаллические тонкие пластинки клиноптилолита наблюдаются наряду с агрегатами частиц, достигающими в диаметре до 50 мкм. Механоактивация природных цеолитов совместно с 5 мас. % ПАА приводит к появлению неоднородных по размерам частиц в составах органоминеральных образцов. Увеличение содержания органиания полимера до 10 и 20 мас. % способствует формированию значительного количества высокодисперсной фракции и некоторой части агрегатов частиц размерами от 12 до 35 мкм. Выявлено, что различия в фазовом

Таблица 1. Фазовый состав и относительная степень кристалличности цеолитовых (клиноптилолитовых) пород и органоминеральных образцов

Образец	Порода	Фазовый состав, %					Оценка относительной степени кристалличности ($k_{отн}$) клиноптилолита	
		<i>C</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	<i>Q</i>	$\Sigma I/I_0$	$k_{отн}$
CpSt	Клиноптилолит-стильбитовая	45	22	24	0	9	$676 + 234 + 423 = 1333$	1.00
CpSt-Pa ₅		40	15	29	6	10	$1000 + 223 + 225 = 1448$	1.09
CpSt-Pa ₁₀		57	—	—	21	13	$664 + 268 + 300 = 1232$	0.92
CpSt-Pa ₂₀		35	31	0	30	4	$287 + 45 + 112 = 444$	0.33
Cp	Клиноптилолитовая	82	0	0	0	18	$1000 + 206 + 420 = 1626$	1.00
Cp-Pa ₅		75	0	0	15	10	$1000 + 175 + 363 = 1538$	0.95
Cp-Pa ₁₀		76	0	0	17	7	$864 + 199 + 330 = 1393$	0.86
Cp-Pa ₂₀		58	0	12*	30	0	$418 + 76 + 138 = 632$	0.39

Примечание. *C* – клиноптилолит, *S* – стильбит, *M* – микроклин, *H* – галит, *Q* – кварц.

* Иллит.

составе минеральных пород не отражаются на характере морфологии поверхности (рис. 1).

Наличие аморфного гало в области $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ на дифрактограмме образца CpSt-Pa₅ и снижение интенсивности рефлексов подтверждают, что в нем содержание аморфной фазы максимальное по сравнению с остальными образцами (рис. 2). В исследуемых клиноптилолитовых породах практически не наблюдается присутствие глинистых минералов, что характерно для природных пород, богатых цеолитом [2]. Выявлено, что в клиноптилолитовой породе содержится меньше примесных минералов, чем в клиноптилолит-стильбитовой. Однако ранее полученные рентгеновские дифрактограммы для аналогичных образцов, модифицированных поливиниловым спиртом, имели более выраженное гало в области $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ [15]. Вследствие механоактивации природных цеолитов с ПАА относительная степень кристалличности клиноптилолита ($k_{отн}$) снижается во всех образцах, за исключением CpSt-Pa₅ (табл. 1). Расчеты показали, что эта величина в 3 раза меньше для образца CpSt-Pa₂₀, чем для механоактивированного в таких же условиях, но без полимера (CpSt). Кроме того, в модифицированных ПАА образцах (CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₂₀) уменьшается содержание кристаллической фазы примесных минералов – микроклина и кварца. Наблюдаемые фазовые изменения объясняются эффектом Ребиндера, который в полимерах проявляется самодиспергированием на нанометровые агрегаты [19]. Относительная степень кристалличности клиноптилолита (табл. 1) в модифицированных клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых механоактивированных образцах изменяется под влиянием ПАА схожим образом. Однако при модифицировании клиноптилолитовых пород поливи-

ниловым спиртом степень кристалличности клиноптилолита увеличивалась [15].

Модифицирование минеральных пород органическим полимером подтверждается наличием очень слабых ПП при 2928 и 2859 см^{-1} (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀, CpSt-Pa₂₀), обусловленных асимметричными и симметричными валентными колебаниями CH_2 -групп (рис. 3). ПП, обусловленные валентными колебаниями карбонатных групп, присутствуют в ИК-спектрах клиноптилолитовых пород – механоактивированной (Cp) и модифицированных ПАА (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀) при 1429 и 1434 $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ соответственно, а их деформационные колебания – при 880 и 879 $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Исчезновение ПП Si–ОН-групп при 870 см^{-1} (CpSt) для образцов CpSt-Pa_{*n*}, где *n* = 5, 10, 20, может быть связано с уменьшением $k_{отн}$ клиноптилолита (табл. 1). В ИК-спектрах модифицированных ПАА образцов регистрируются низкочастотное смещение ПП в области валентных колебаний Бренстедовских кислотных ОН-групп [20] от 3624 (CpSt) и 3619 (Cp) до 3611 см^{-1} (CpSt-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀) с уменьшением относительной интенсивности (за исключением CpSt-Pa₁₀), а также высокочастотное смещение антисимметричных валентных колебаний групп Si–O–Si(Al) от 1049 (CpSt) до 1059 (CpSt-Pa₂₀) и от 1051 (Cp) до 1057 см^{-1} (Cp-Pa₂₀). Подобный батохромный сдвиг ПП, относящихся к колебаниям силоксановых связей, также имел место при увеличении дозы механической энергии при механоактивации клиноптилолитовых пород [9]. Кроме того, наблюдается смещение сложных ПП, вызванных наложением валентных колебаний ОН-групп клиноптилолита, связанных водородной связью и NH_2 -групп полимера от 3455 (ПАА) и

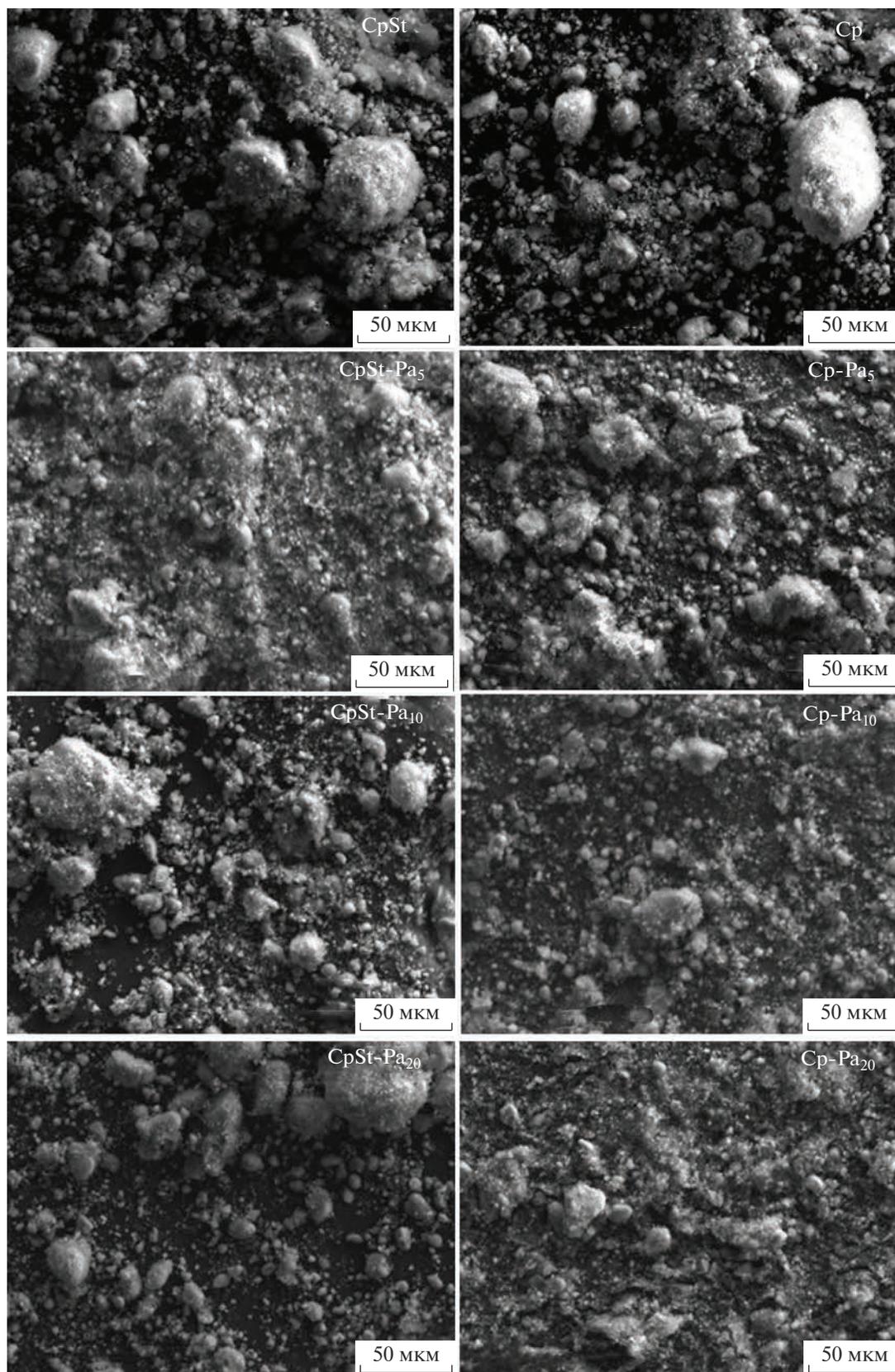


Рис. 1. РЭМ-изображения цеолитовых пород, механоактивированных самостоятельно и совместно с модификатором ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; обозначения Pa₅, Pa₁₀, Pa₂₀ соответствуют массовому содержанию ПАА в образцах.

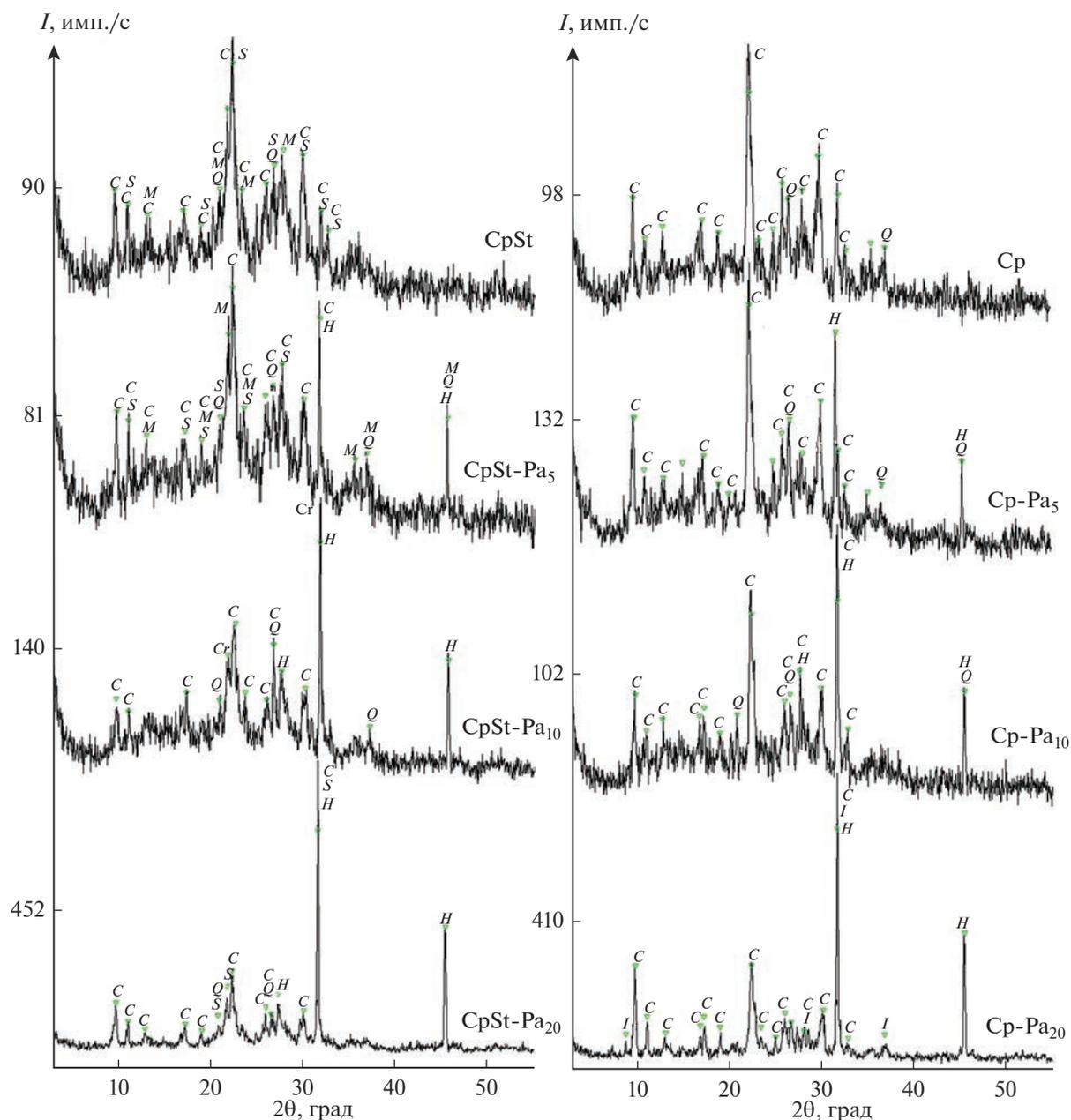


Рис. 2. Дифрактограммы образцов цеолитовых пород, механоактивированных самостоятельно и совместно с модификатором ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa₅, Pa₁₀, Pa₂₀ соответствуют массовому содержанию ПАА в образцах; C – клиноптилолит; S – стильбит; M – микроклин; Q – кварц, H – галит.

3453 (Cp) до $3422 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (CpSt-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀). Анализ ИК-спектров исследуемых образцов свидетельствует о физической адсорбции ПАА на природных цеолитах.

ДСК-кривые органоминеральных сорбентов, получаемых при модифицировании клиноптилолитовых пород ПАА, имеют простой вид (рис. 4) в отличие от модифицированных поливиниловым спиртом [15]. На ДСК-кривых исследуемых в настоящей работе образцов регистрируются эндо-

термические эффекты, связанные с потерей воды (рис. 4): при 172 ± 1 (CpSt, CpSt-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀), $195 \pm 1^\circ\text{C}$ (Cp, Cp-Pa₂₀). Смещение эндоэффектов в сторону более низких температур свидетельствует о снижении термической устойчивости части модифицированных образцов: 155 (CpSt-Pa₅), $168 \pm 1^\circ\text{C}$ (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀). Эндоэффект при температуре $\sim 697^\circ\text{C}$ на ДСК-кривой механоактивированной клиноптилолитовой породы (Cp) характеризует процесс декарбонизации и не наблюдается

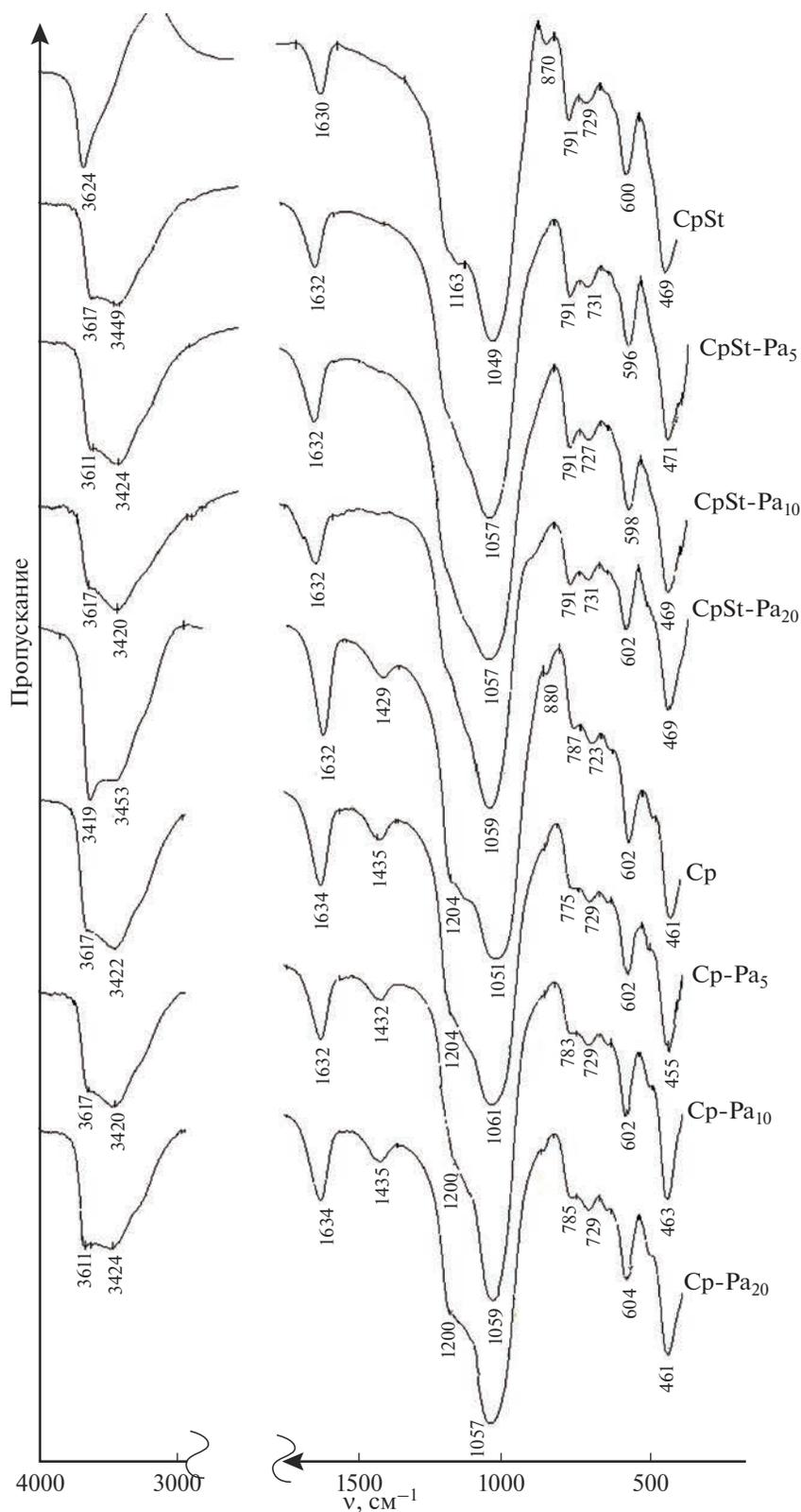


Рис. 3. ИК-спектры образцов цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию ПАА в образцах.

Таблица 2. Влияние содержания органического модификатора ПАА (ω) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на температуру эндозффекта ($t_{\text{эндо}}$, °C), потерю массы (Δm), кажущуюся энергию активации (E_a) реакции дегидратации и значения достоверности аппроксимации (R^2)

Образец	Порода	$\omega_{\text{ПАА}}$, мас. %	$t_{\text{эндо}}$, °C	Δm , %		R^2	E_a , кДж/моль	R^2	E_a , кДж/моль
				400°C	800°C				
CpSt	Клиноптилолит-стильбитовая	0	172	6.8	7.7	0.9169	45.73	0.9389	49.47
CpSt-Pa ₅		5	155	7.1	9.0	0.9991	22.11	0.9999	25.17
CpSt-Pa ₁₀		10	173	6.3	9.3	0.9697	26.40	0.9833	29.45
CpSt-Pa ₂₀		20	170	6.5	9.5	0.9986	24.96	0.9957	27.22
Cp	Клиноптилолитовая	0	195	8.9	11.2	0.9709	34.67	0.9803	36.87
Cp-Pa ₅		5	167	10.4	12.9	0.9510	26.13	0.9704	29.50
Cp-Pa ₁₀		10	169	10.1	13.7	0.9679	25.74	0.9812	28.52
Cp-Pa ₂₀		20	196	9.2	13.0	0.9998	18.48	0.9996	20.95

Примечание. α – степень превращения вещества, $f(\alpha)$ – формально-кинетическая функция.

для модифицированных ПАА клиноптилолитовых пород (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀). Вид ДСК-кривых указывает на отсутствие каких-либо экзотермических эффектов, которые могли бы свидетельствовать о наличии органо-цеолитных комплексов.

Характерный плавный вид термогравиметрических кривых на рис. 5 убедительно свидетельствует о принадлежности исследуемых образцов к клиноптилолитовым породам [1]. При 800°C потери массы у модифицированных ПАА клиноптилолитовых пород (CpSt-Pa₅, Cp-Pa₅, CpSt-Pa₁₀, Cp-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₂₀) превышают аналогичные значения для механоактивированных клиноптилолитовых пород (CpSt, Cp) на 15–23% (табл. 2), что связано с постепенным выгоранием органического модификатора. Процесс дегидратации клиноптилолита с высокими значениями достоверности аппроксимации описывается уравнениями реакций как первого ($R^2 = 0.9169–0.9998$), так и второго ($R^2 = 0.9389–0.9999$) порядков. Значения кажущейся энергии активации процесса дегидратации уменьшаются на 40–42 (CpSt-Pa₁₀) и 22–25% (Cp-Pa₁₀), тогда как при модифицировании поливиниловым спиртом регистрировали уменьшение на 9–12 и увеличение на 14–17% [15] для образцов на основе клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород соответственно.

Изотермы адсорбции–десорбции азота для всех исследуемых образцов (рис. 6) имеют капиллярно-конденсационный гистерезис, что позволяет отнести их к IV типу по классификации IUPAC, который характерен для мезопористых материалов, содержащих поры диаметром 2–50 нм. Это подтверждается и данными распределения пор по

размерам (рис. 7, табл. 3): 2 нм (Cp), 4 нм (CpSt, CpSt-Pa₅, CpSt-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₁₀), 24 нм (Cp-Pa₅ и Cp-Pa₂₀). В то же время смыкание петли гистерезиса при значениях относительного давления p/p_0 меньше 0.3 для образцов CpSt и CpSt-Pa₁₀ свидетельствует о наличии в них микропор. Для образцов клиноптилолитовых пород после модифицирования полимером (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀) наблюдается бимодальное распределение пор. Форму петель гистерезиса можно отнести к типу H2, что свидетельствует о наличии в образцах бутылкообразных мезопор.

Анализ данных табл. 3 показал, что увеличение содержания ПАА в составе образцов до 20 мас. % привело к уменьшению их удельной площади поверхности: $S_{\text{Ленгмюр}}$ в ~2 раза, а $S_{\text{БЭТ}}$ на ~30%. Обнаружено, что удельная поверхность клиноптилолит-стильбитовых пород выше на 18–20%, чем клиноптилолитовых. Известно [21], что удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ формируется за счет поверхности мезо- и микропор, но поверхность микропор недоступна для крупных частиц фракций нефти. Удельный объем пор возрастает для всех модифицированных полимером клиноптилолитовых пород, за исключением CpSt-Pa₁₀ и CpSt-Pa₂₀. При модифицировании клиноптилолитовых пород поливиниловым спиртом текстурные свойства органоминеральных сорбентов изменялись подобным образом [15].

Влияние содержания ПАА в клиноптилолитовых образцах на физические и сорбционные свойства в сравнении с механоактивированными породами показано в табл. 4. Обнаружено снижение насыпной плотности на 13 (CpSt-Pa₂₀) и 16% (Cp-Pa₂₀), снижение истинной плотности

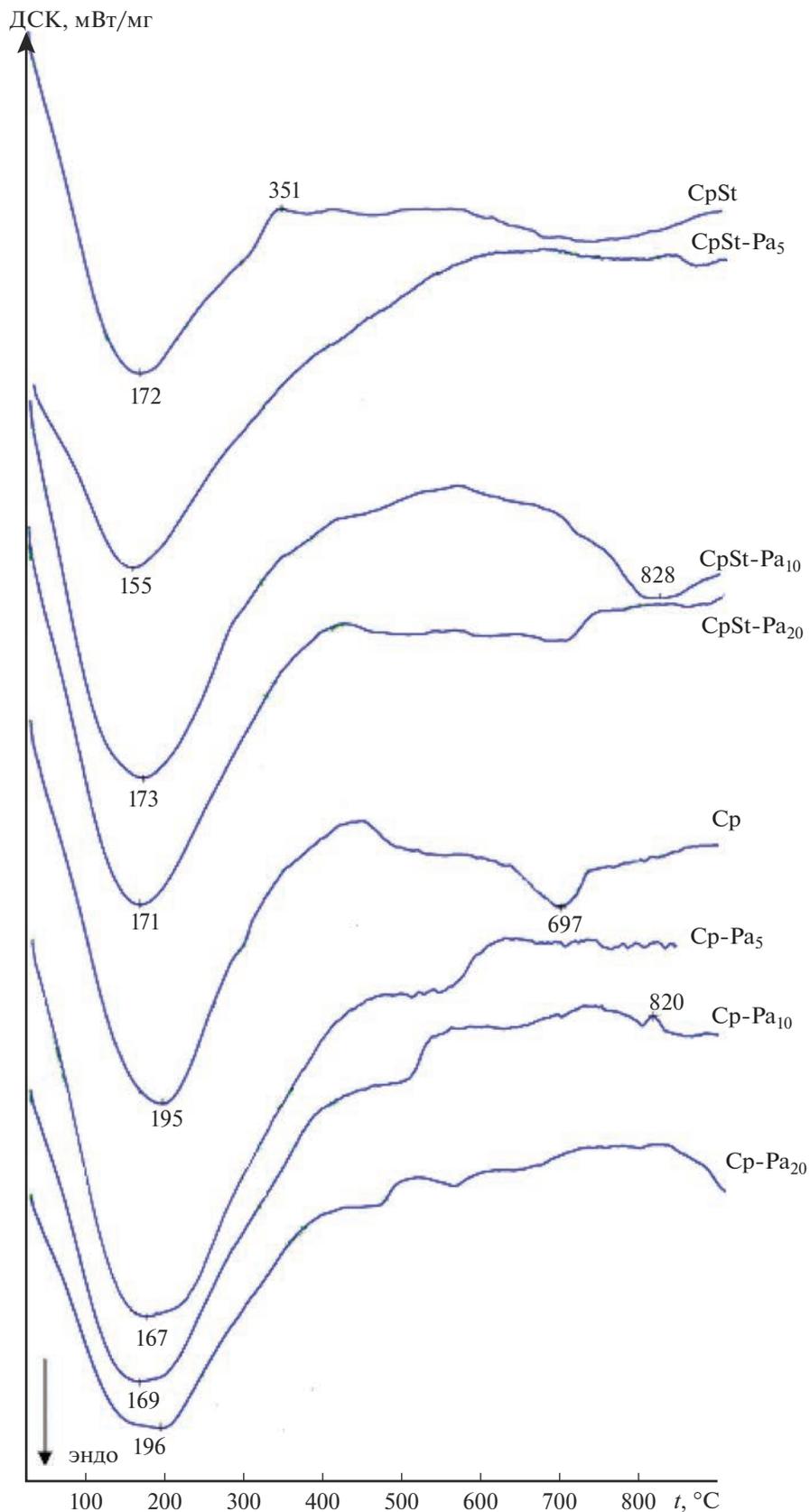


Рис. 4. ДСК-кривые образцов цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

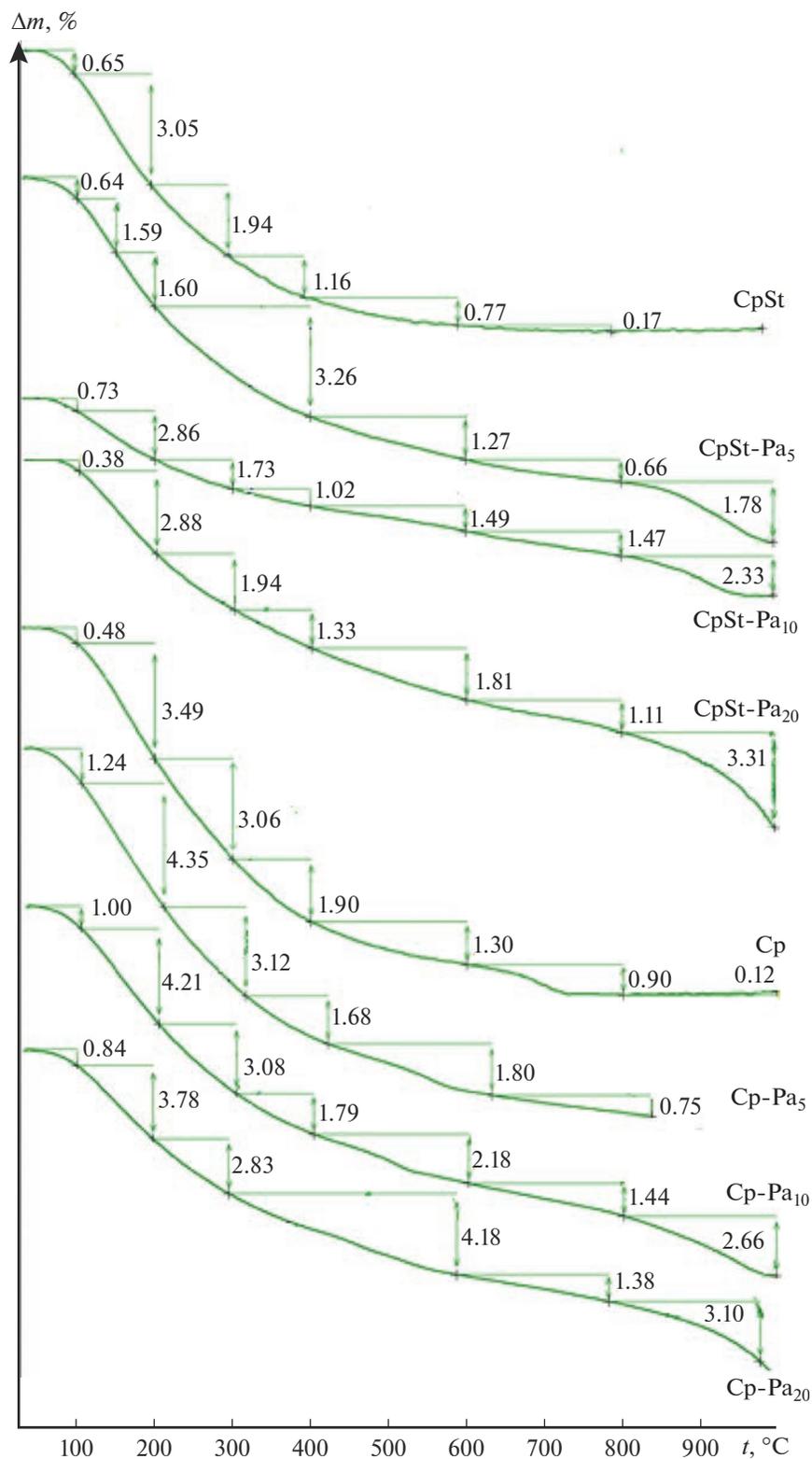


Рис. 5. Потери массы образцов цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА, при нагревании: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

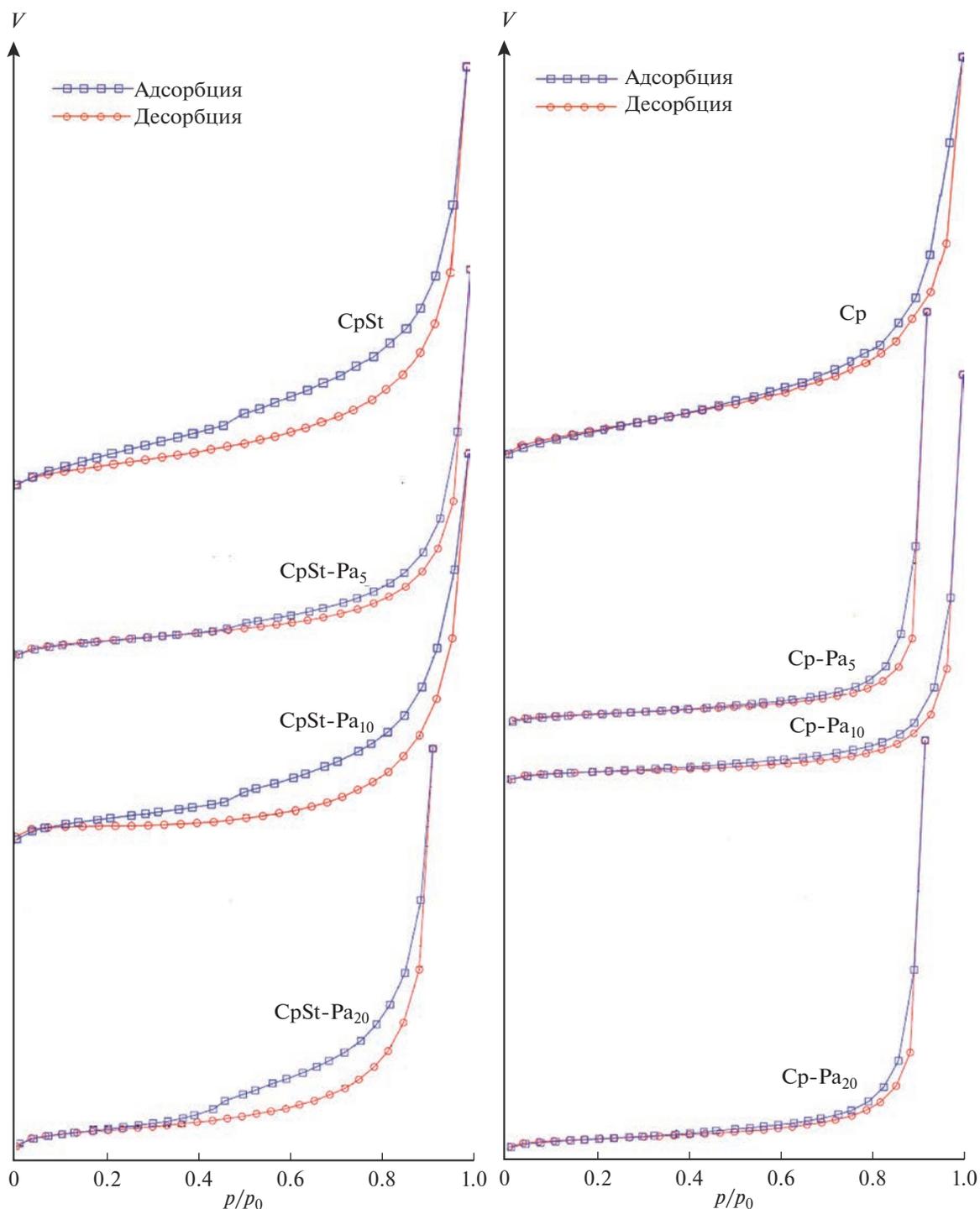


Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции азота для цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит–стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

на 12 (CpSt-Pa₅) и 5% (Cp-Pa₅, Cp-Pa₂₀), повышение гигроскопической влажности в 1.1 (CpSt-Pa₅) и 1.5 раза (Cp-Pa₅, CpSt-Pa₁₀). Понижение плотности можно связать с аморфизацией структуры

материала. Однако наблюдаемые уменьшения насыпной и истинной плотностей в несколько раз меньше, чем при модифицировании цеолитовых пород поливиниловым спиртом. Так, при 20 мас. %

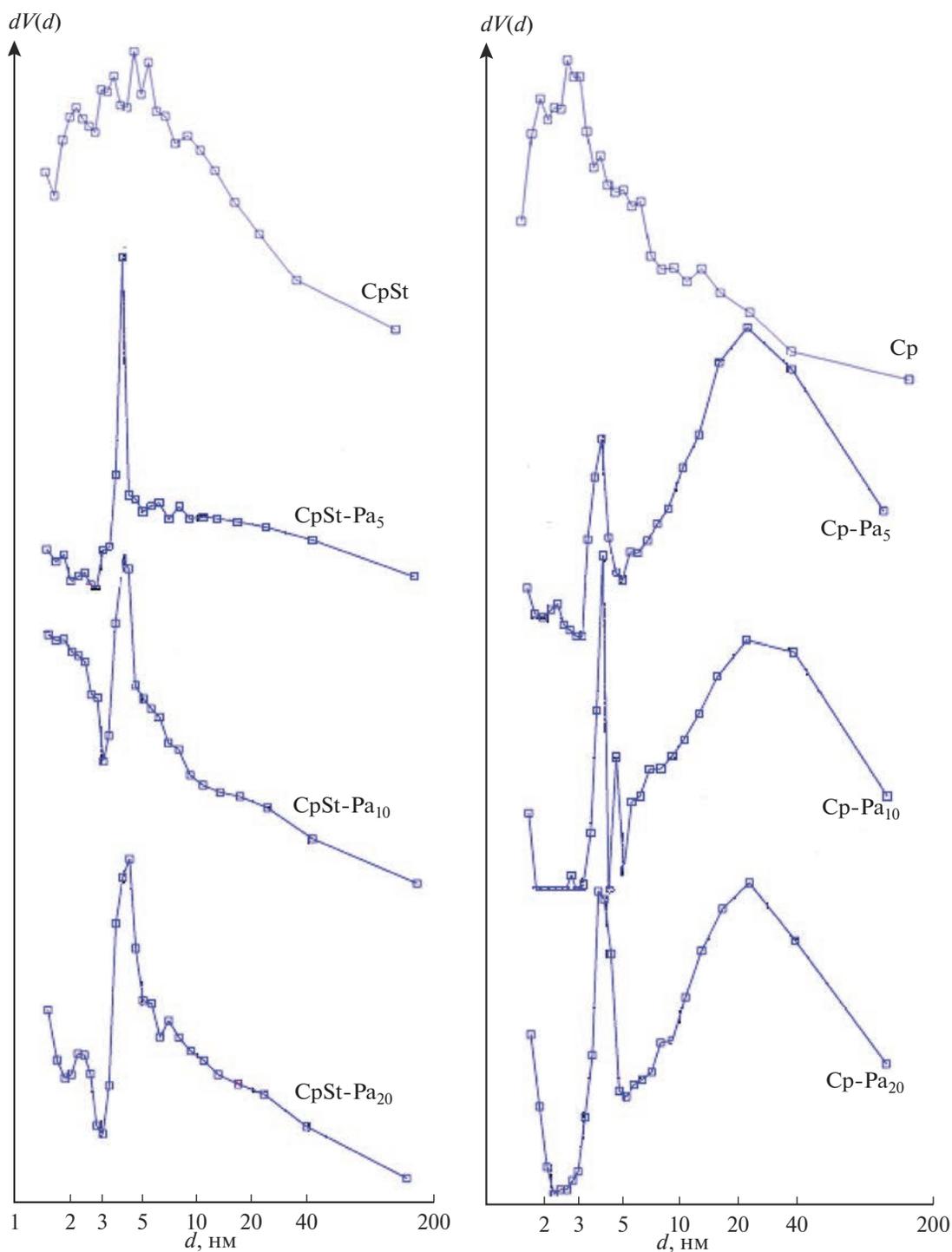


Рис. 7. Распределение пор по размерам в образцах цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

поливинилового спирта в составе механоактивированных органоминеральных образцов при равных условиях регистрируется снижение насыпной и истинной плотности на 44, 42 и 21, 13% для клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилоли-

товой пород соответственно. Обнаружено снижение нефтеемкости на твердой поверхности при содержании полимера 5 и 10 мас. % и практически одинаковые значения сорбционной емкости по нефти при его содержании 20 мас. %. Следова-

Таблица 3. Текстуальные свойства цеолитовых (клиноптилолитовых) пород, механоактивированных без и с органическим модификатором ПАА, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$				$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
	БЭТ	Ленгмюр	БДХ, адсорбция	БДХ, десорбция	адсорбция		десорбция	
СрSt	34.6	68.4	38.1	66.6	0.16	4.6	0.17	4.3
СрSt-Ра ₅	33.1	45.1	27.3	32.0	0.18	1.5	0.18	3.9
СрSt-Ра ₁₀	—*	27.8	14.4	25.0	0.10	8.0	0.10	4.2
СрSt-Ра ₂₀	24.7	33.3	18.4	33.4	0.13	6.2	0.13	3.9
Ср	28.8	52.5	35.0	39.4	0.12	2.6	0.12	2.2
Ср-Ра ₅	26.5	36.3	23.0	28.1	0.31	128.2	0.31	24.2
Ср-Ра ₁₀	21.2	28.5	14.2	19.0	0.20	16.0	0.20	3.9
Ср-Ра ₂₀	19.9	26.8	14.2	18.8	0.19	16.1	0.19	23.8

* Данные не приведены в связи с низкой степенью достоверности.

Таблица 4. Влияние содержания органического модификатора ПАА (ω) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на физические и сорбционные свойства

Образец	Порода	$\omega_{\text{ПАА}}, \text{ мас. \%}$	$d_{\text{насыпная}}, \text{ г/см}^3$	$d_{\text{истинная}}, \text{ г/см}^3$	$W, \%$	SC, г/г
СрSt	Клиноптилолит-стильбитовая	0	0.70 ± 0.01	2.20 ± 0.04	4.88 ± 0.03	1.30 ± 0.03
СрSt-Ра ₅		5	0.68 ± 0.01	1.94 ± 0.04	7.57 ± 0.02	1.14 ± 0.09
СрSt-Ра ₁₀		10	0.68 ± 0.01	1.97 ± 0.01	7.48 ± 0.02	1.07 ± 0.09
СрSt-Ра ₂₀		20	0.61 ± 0.01	1.97 ± 0.02	6.82 ± 0.02	1.31 ± 0.03
Ср	Клиноптилолитовая	0	0.68 ± 0.01	2.04 ± 0.03	6.71 ± 0.05	1.31 ± 0.04
Ср-Ра ₅		5	0.63 ± 0.01	1.94 ± 0.04	7.61 ± 0.02	1.23 ± 0.17
Ср-Ра ₁₀		10	0.62 ± 0.00	1.97 ± 0.03	7.61 ± 0.02	1.13 ± 0.24
Ср-Ра ₂₀		20	0.57 ± 0.01	1.94 ± 0.03	6.99 ± 0.02	1.33 ± 0.15

Примечание. W – гигроскопическая влажность, SC – сорбционная емкость.

тельно, ПАА не способствует эффективному повышению сорбционной емкости органоклиноптилолитов по нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы с добавками 5, 10, 20 мас. % ПАА модифицированы ударно-сдвиговым воздействием с дозой механической энергии 2.16 кДж/г. Установлено, что вследствие эффекта Ребиндера увеличение содержания модификатора сопровождается повышением количества аморфной фазы и снижением относительной степени кристалличности клиноптилолита. Физическая сорбция ПАА на клиноптилолитах подтверждается гипсохромным и батохромным сдвигом ПП гидроксильных и силоксановых групп соответственно. Повышение содержания ПАА до 20 мас. % в составе клиноптило-

лит-стильбитового и клиноптилолитового сорбентов сопровождается снижением насыпной и истинной плотностей на 13, 16 и 10, 5%, снижением удельной площади поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ на 29, 31%, повышением гигроскопической влажности на 40, 4% соответственно.

Установлено, что модификация ПАА способствует развитию мезопористости и эффективно повышает удельный объем пор клиноптилолитовой породы (Ср-Ра₅, Ср-Ра₁₀, Ср-Ра₂₀). Вычислено, что дегидратация клиноптилолитов в температурном интервале от 50 до 200°C описывается формально-кинетическими уравнениями первого и второго порядков. Нефтеемкость снижается при содержании ПАА в модифицированных природных цеолитах 5 и 10% и практически не повышается при 20 мас. % этого полимера.

Таким образом, выгоднее использовать механоактивированные природные цеолиты в каче-

стве нефтяных сорбентов и применять как модификатор не ПАА, а поливиниловый спирт [15].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Т.В. Дербеневу за участие в проведении экспериментальных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено в соответствии с темой НИР ГЗ ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита; пер. с англ. Клячко А.Л. и др. М.: Мир, 1976. 784 с.
2. Pabi's-Mazgaj E., Gawenda T., Pichniarczyk P., Stempkowska A. Mineral Composition and Structural Characterization of the Clinoptilolite Powders Obtained from Zeolite-Rich Tuffs // *Minerals*. 2021. V. 11. № 10. P. 1030. <https://doi.org/10.3390/min11101030>
3. Bandura L., Wozzuk A., Kołodyńska D., Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review // *Minerals*. 2017. V. 7. № 3. P. 37. <https://doi.org/10.3390/min7030037>
4. Dosa M., Grifasi N., Galletti C., Fino D., Piemetti M. Natural Zeolite Clinoptilolite Application in Wastewater Treatment: Methylene Blue, Zinc and Cadmium Abatement Tests and Kinetic Studies // *Materials*. 2022. V. 15. P. 8191. <https://doi.org/10.3390/ma15228191>
5. Özkan V., Özkan A. Adsorptive Desulfurization of Crude Oil with Clinoptilolite Zeolite // *Nat. Eng. Sci.* 2022. V. 7. № 3. P. 284–293. <https://doi.org/10.28978/nesciences.1222495>
6. Джусибеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Султанбаева Г.Ш., Агатаева А.А. Методы обезвреживания и утилизации нефтешламов // *Хим. журн. Казахстана*. 2020. № 1 (69). С. 15–30.
7. Pabis-Mazgaj E., Pichniarczyk P., Stempkowska A., Gawenda T. Possibility of Using Natural Zeolite Waste Granules Obtained by Pressure Agglomeration as a Sorbent for Petroleum Substances from Paved Surfaces // *Materials*. 2022. V. 15. № 19. P. 6871. <https://doi.org/10.3390/ma15196871>
8. Hoaghia M.-A., Aschilea I., Babalau-Fuss V., Becze A., Cadar O., Roman C., Roman M., Senila M., Kovacs E. Activated Natural Zeolites for Petroleum Hydrocarbons Adsorption // *Stud. Chem. Univ. Babeş-Bolyai*. 2021. V. 66. № 2. P. 95–104. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2021.2.08>
9. Дабижа О.Н., Дербенева Т.В., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 4. С. 419–428. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040035>
10. Wołowiec M., Muir B., Bajda T., Zieba K., Kijak B., Franus W. Removal of BTEX and Hexane by Organo-Zeolites: The Influence of Surfactant Carbon Chain Length on the Sorption Process // *Desalination Water Treat.* 2017. V. 94. P. 120–128. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21537>
11. Muir B., Bajda T. Organically Modified Zeolites in Petroleum Compounds Spill Cleanup – Production, Efficiency, Utilization // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 149. P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.010>
12. Wołowiec M., Muir B., Bajda T. Sorption of Organic Compounds by Organo-Zeolites // *Geol. Geophys. Environ.* 2016. V. 42. № 1. P. 139–140. <https://doi.org/10.7494/geol.2016.42.1.139>
13. Bohács K., Fajtli J., Bokányi L., Muksi G. Control of Natural Zeolite Properties by Mechanical Activation in Stirred Media Mill // *Arch. Metall. Mater.* 2017. V. 62. 2B. P. 1399–1406. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0216>
14. Buzjmov A.Y., Kulkov S.N., Kurovics E., Eck W., Pappert S. Influence of Mechanical Activation on the Properties of Natural Zeolites from Tokaj Mountain // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 175. P. 012033. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012033>
15. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механохимическое модифицирование цеолитовых пород поливиниловым спиртом для повышения их нефтеемкости // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 12. С. 1383–1395. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22120065>
16. Ганиев И.М., Калимуллина Г.З., Сингизова В.Х., Бельх А.М. О влиянии полиакриламида на процессы подготовки нефти при применении технологии сшитых полимерных систем // *Нефтегазовое дело*. 2022. Т. 20. № 2. С. 27–37. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-2-27-37>
17. Baybas D., Ulusoy U. Polyacrylamide–clinoptilolite/Y-Zeolite Composites: Characterization and Adsorptive Features for Terbium // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 187. № 1–3. P. 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.014>
18. Surkova T.Yu., Abdikerim B.E., Berkinbayeva A.N., Azlan M.N., Baltabekova Zh.A. Obtaining Modified Sorbents Based on Natural Raw Materials of Kazakhstan and Research of Their Properties // *Kompleksn. Ispol'z. Miner. Syřya*. 2022. V. 322. № 3. P. 23–32. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.25>
19. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Особенности эффекта Ребиндера в полимерах. Обзор // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 5. С. 451–470. <https://doi.org/10.7868/S0044185613050100>
20. Detreköy E.J., Jacobs P.A., Kalló D., Uytterhoeven J.B. The Nature and Catalytic Activity of Hydroxyl Groups in Clinoptilolite // *J. Catal.* 1974. V. 32. № 3. P. 442–451. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90095-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90095-5)
21. Bandura L., Panek R., Franus W. The Use of Clinoptilolite and Synthetic Zeolites for Removal of Petroleum Substances // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. 2014. V. 781. P. 9–16.

УДК 621.785.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ Ti–6Al–5V, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ КИСЛОРОДОМ, АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ

© 2023 г. М. Ф. Венде^{1, 2}, М. Ю. Семенов², Б. Е. Винтайкин²,
А. Е. Смирнов^{2, *}, В. А. Ельчанинова², Ю. И. Виноградов²

¹АФК “Система”, ул. Моховая, 13, стр. 1, Москва, 125009 Россия

²Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

*e-mail: smirnoff@bmstu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 23.10.2023 г.

Титановый сплав Ti–6Al–5V подвергали поверхностному насыщению углеродом, азотом и кислородом для исследования влияния поверхностного модифицирования на его износостойкость и биосовместимость. Насыщение углеродом и азотом осуществляли в атмосферах низкого давления. Оксидирование выполняли путем нагрева образцов в твердом карбюризаторе. Структуру и фазовое состояние полученных слоев исследовали методами оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Общие закономерности насыщения титанового сплава неметаллами состоят в образовании диффузионного слоя при увеличении количества фаз на основе твердого раствора α -Ti с последующим формированием на поверхности сплошного слоя таких промежуточных фаз, как карбиды, нитриды и оксиды различной стехиометрии. После насыщения на поверхности получены тонкие слои из карбидов, нитридов и оксидов, под которыми сформированы диффузионные слои. Твердость азотированных и оксидированных поверхностей составила 950–1000 HV, а насыщенных углеродом – 570 HV. Установлена минимальная износостойкость образцов без обработки и максимальная после оксидирования. Биосовместимость определяли по пролиферации остеоподобных клеток линии MG63 (proliferation of osteoblast-like cells of the MG63 line). Наилучшую биосовместимость продемонстрировали оксидированные образцы. При этом биосовместимость азотированных образцов лучше, чем науглероженных. Наименьшую биосовместимость наблюдали на необработанных образцах.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, азотирование, оксидирование, биосовместимость покрытий, износостойкость, титановые сплавы, диффузионное насыщение

DOI: 10.31857/S0002337X23100135, EDN: CCYING

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы широко применяются в изделиях биомедицинского назначения, включая стоматологические и ортопедические импланты. Эффективность использования имплантов в значительной степени обусловлена биосовместимостью их материалов. Биосовместимость обеспечивается за счет снижения цитотоксичности, генотоксичности, канцерогенности и других вредных факторов [1].

Титановый сплав Ti–6Al–5V широко применяется в различных областях благодаря высоким прочностным свойствам. Вместе с тем, его использование в биомедицине ограничивается вследствие известной цитотоксичности ванадия, входящего в его состав. Цитотоксичность данного сплава мо-

жет быть снижена модифицированием поверхности изделий путем применения азотирования или иного способа химико-термической обработки [2].

Оксидные покрытия, формируемые на титановых сплавах, достаточно хорошо изучены. В частности, исследованы кинетика формирования таких покрытий по диффузионному механизму [3] и их фазовый состав [4]. Так, в оксидированных покрытиях, полученных при различных температурах обработки, выявлено присутствие различных полиморфных форм TiO₂ – рутила и анатаза, а также твердых растворов α -Ti и β -Ti. При повышении температуры процесса оксидирования ускоряется диффузия ванадия в покрытие и, как следствие, его выход в окружающую среду.

Хорошая биосовместимость оксидов титана обусловила биомедицинское применение покрытий и материалов на их основе вне зависимости от конкретного метода их получения, например, путем магнетронного распыления или 3D-печати [5, 6].

В [7] показано, что интенсивность пролиферации клеток слабо зависит от фазового состава оксидного покрытия на титане (рутил или анатаз), что указывает на их близкую биосовместимость. Также биосовместимость тонких наноструктурированных оксидных покрытий слабо зависит от температуры процесса их получения [5].

Покрытия из нитридов титана с точки зрения биомедицинского применения изучены в значительно меньшей степени. Так, в [8] проанализированы фазовый состав таких покрытий и влияние азотирования на коэффициент трения. Согласно [9], снижение трения и абразивного изнашивания в случае контакта поверхностей изделий с абразивными частицами важно для изделий стоматологического назначения. В [10] установлено, что биосовместимость покрытий из нитрида титана снижается при увеличении их толщины.

Покрытия из карбонитридов титана хорошо себя зарекомендовали в изделиях биомедицинского

назначения. Например, такие покрытия успешно применяли на имплантах из сплавов системы Ni–Co–Cr, которые при контакте с тканями тела человека могут провоцировать проявления сверхчувствительности, дерматитов и астмы [11]. Покрытия на основе Ti (C, N) применяются для снижения проявлений фреттинг-коррозии [12].

Таким образом, если биосовместимость оксидированных покрытий на титане подробно исследована, то биосовместимость азотированных покрытий изучена явно недостаточно, а насыщенных углеродом не исследовалась вообще. Кроме того, сравнительные исследования покрытий разного химического состава до сих пор не выполнялись.

Целью настоящей работы явилось сопоставление различных методов химико-термической обработки (ХТО) для выявления наиболее эффективного способа поверхностного модифицирования сплава Ti–6Al–5V с точки зрения применения данного материала в изделиях биомедицинского назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав исследуемого сплава представлен ниже:

Элемент	Ti	Al	V	Zr	Fe	C	O	H
Содержание, мас. %	Основа	3.5–6.8	3.5–5.3	≤0.3	≤0.3	≤0.1	≤0.2	≤0.015

Образцы из указанного сплава готовили путем абразивной резки с последующей полировкой одной из плоских поверхностей до шероховатости Ra не хуже 0.32. Диаметр образцов был равен 16 мм, толщина составила 0.7 мм. Для исследований абразивной износостойкости использовали более толстые образцы (3 мм).

Азотирование образцов осуществляли в среде молекулярного азота при температуре 830°C и давлении 4–5 кПа в экспериментальной вакуумной печи, спроектированной индивидуально, в течение 6 ч. Температура азотирования была принята ниже температуры полиморфного превращения в сплаве Ti–6Al–5V. Нагрев выше 940°C вызывает резкое падение механических свойств. При этом при температуре 830°C наблюдается интенсивная диссоциация молекулярного азота и эффективная диффузия атомов азота в металл.

Насыщение углеродом образцов осуществляли в атмосфере ацетилена при температуре 830°C и давлении 0.7–0.8 кПа в той же экспериментальной печи в течение 6 ч. Науглероживание выполняли по циклическому режиму, включающему 12 стадий насыщения при подаче ацетилена по 15 мин и 12 диффузионных стадий продолжительностью 15 мин

каждая, во время которых подачу ацетилена прекращали.

Оксидирование образцов выполняли при 800°C и атмосферном давлении также в течение 6 ч. Образцы вместе с твердым карбюризатором помещали в контейнер из нержавеющей стали, который нагревали в обычной камерной печи периодического действия.

Образцы после различных видов ХТО готовили по стандартной методике, принятой для металлографических исследований титановых сплавов, с последующим травлением в реактиве состава 2 мл HNO_3 + 2 мл HF + 96 мл H_2O .

Структуры образцов наблюдали на оптическом микроскопе Olympus GX-51 при увеличении 500 крат.

Микротвердость поверхности насыщенных образцов измеряли непосредственно после ХТО с использованием микротвердомера EMCO TEST Du-raScan-20 при нагрузке 1 Н (100 г).

Фазовый состав слоев на образцах после ХТО определяли методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4 в излучении CoK_{α} с использованием $\theta/2\theta$ -сканирования в диапазоне углов 2θ 20°–120° с шагом 0.1°. Использовали схе-

му фокусировки Брегга–Брентано. Между образцом и детектором размещали изогнутый монохроматор.

Износостойкость образцов изучали на трибометре Nanovea T-50 по методике стандарта ASTM G99 со схемой закрепления стержень-диск. Испытания выполняли в условиях сухого трения скольжения в паре с керамическим шариком радиусом 3 мм из оксидной керамики ZrO_2 с твердостью 1400 *HV*. Контрольно прижимали к испытуемой поверхности с усилием $F = 10$ Н; скорость скольжения составляла около 0.1 м/с. Условия сухого трения сопоставимы с условиями абразивного изнашивания изделий биомедицинского назначения, работающих без смазки в среде водных растворов.

Для расчета интенсивности изнашивания W ($mm^3/H \cdot m$) измеряли ширину и глубину дорожки изнашивания не менее чем в пяти точках и рассчитывали площадь поперечного сечения дорожки износа s (mm^2). Затем проводили расчет W в соответствии с формулой [13]

$$W = \frac{ls}{PL},$$

где l – длина окружности износа (мм), P – нагрузка (Н), L – путь трения (м).

Биосовместимость покрытий анализировали по результатам культивирования клеток остеосаркомы человека MG-63 на науглероженных, азотированных, оксидированных и необработанных поверхностях образцов из сплава Ti-6Al-5V, а также на лабораторном стекле. Культуру MG-63 использовали для определения способности поверхностей титанового сплава в различных состояниях поддерживать адгезию и пролиферацию остеоподобных клеток. Клетки MG-63 культивировали в среде Игла-МЕМ с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС) и 1% смеси заменимых аминокислот (NEAA) в культуральных флаконах Corning® с покрытием CellBIND® площадью 25 cm^2 до 70% конфлюентности. Снятие клеток с культуральных флаконов проводилось 0.25%-ным раствором трипсин-ЭДТА. Далее суспензию клеток в среде Игла-МЕМ центрифугировали 6 мин при ускорении 280 *g*, подсчет клеток осуществляли в камере Горяева.

Стерильные титановые пластины и стекла переносили в чашки Петри $\varnothing 35 \times 10$ мм (NUNC), содержащие 2 мл среды Игла-МЕМ с 10% ЭТС и инкубировали 30 мин для удаления остатков спирта. Затем среду отбирали и вносили 2 мл суспензии клеток из расчета 10 тыс. клеток в 1 мл среды.

На 1-й, 4-й и 7-й дни культивирования клетки на носителях фиксировали 4%-ным параформальдегидом в фосфатно-солевом буфере (ФСБ),

pH 7.4: инкубировали в темноте 20 мин при комнатной температуре, после чего переносили образцы в ФСБ и проводили 3 смены ФБС по 5 мин для удаления остатков фиксатора. Пермеабиллизацию мембран клеток осуществляли в 0.1%-ном Triton X-100: инкубировали 20 мин при +4°C в 0.1%-ном Triton X-100, затем переносили образцы в ФСБ для удаления остатков детергента и проводили 5 смен буфера, инкубируя по 5 мин.

Для выявления актинового цитоскелета использовали фаллоидин-Alexa488 (Thermo Fisher Scientific Inc.). Образцы инкубировали 1 ч в 0.5%-ном растворе бычьего сывороточного альбумина (БСА) в ФСБ при 37°C, затем переносили в 0.5%-ный раствор БСА в ФСБ, содержащий 1 мкл/мл фаллоидин-Alexa488, и инкубировали в темноте 20 мин. Образцы трижды промывали ФСБ и переносили на 5 мин в раствор Hoechst 33342 (Thermo Fisher Scientific Inc.) в 0.5%-ном растворе БСА в ФСБ, приготовленный согласно рекомендациям производителя: 2 капли на 1 мл. Далее образцы переносили в чашки Петри со стеклянным дном, содержащие 2 мл 5%-ного раствора БСА в ФСБ, и проводили визуализацию клеток на поверхности носителей.

Для визуализации клеток на носителях использовали конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Nikon Ti Eclipse с конфокальным модулем A1 (Nikon Corporation, Япония) и объективом CFI Plan Apo VC 20 \times /0.75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам металлографического анализа после науглероживания, азотирования и оксидирования образцов сплава Ti-6Al-5V в приповерхностной зоне диффузионных слоев обнаружены области покрытий – зоны практически сплошных светлых кристаллов (рис. 1).

Толщина области покрытия после цементации и азотирования составила 16 и 25 мкм соответственно (рис. 1а, 1б); после оксидирования – около 40 мкм (рис. 1в).

Под областями покрытия расположены диффузионные слои. По мере приближения к сердцевине образца наблюдается постепенное снижение относительного количества фазы α -Ti (светлой фазы) и увеличение количества фазы β -Ti (темной фазы) (см. рис. 1). Идентификацию фаз выполняли посредством рентгенофазового анализа.

Рентгеновские дифрактограммы снимали для сплава в исходном состоянии, а также после науглероживания, азотирования и оксидирования (рис. 2). Установлено, что науглероживание способствует формированию в приповерхностной области сплава твердого раствора углерода в α -Ti и карбида TiC (рис. 2б). После азотирования сплава Ti-6Al-5V в его поверхностных слоях образуются

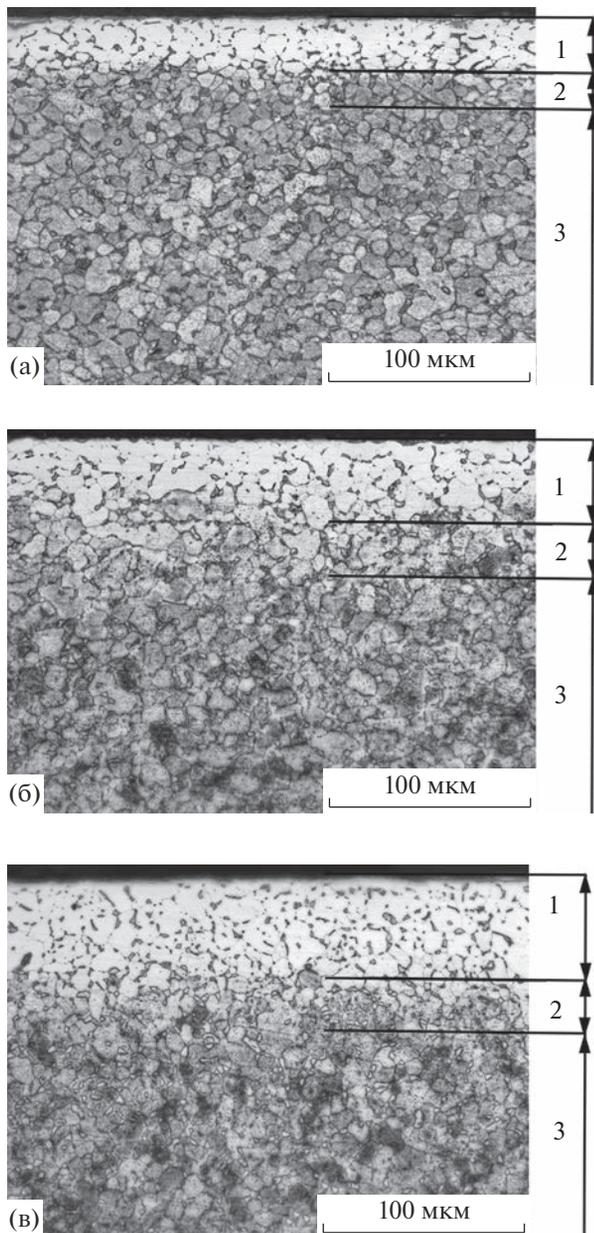


Рис. 1. Микрофотографии сплава Ti–6Al–5V после ХТО: науглероживание (а), азотирование (б), оксидирование (в); 1 – область покрытия, 2 – диффузионный слой, 3 – сердцевина.

твердый раствор азота в α -Ti и нитрид TiN (рис. 2в). В ходе оксидирования в поверхностных слоях сплава формируются твердый раствор кислорода в α -Ti и оксид титана TiO_2 в двух полиморфных формах (анатаз – TiO_2-A и рутил – TiO_2-R). Также возможно присутствие фазы Ti_2O_3 (рис. 2г).

Насыщение титана кислородом, азотом или углеродом и образование соответствующих твердых растворов подтверждается малыми смещениями

дифракционных пиков, которые соответствуют фазе α -Ti, в сторону меньших углов.

Все рассмотренные виды ХТО приводят к полиморфному переходу β -Ti в α -Ti в поверхностных слоях сплава, на что указывает отсутствие линий β -Ti на рентгенограммах образцов после ХТО, присутствующих на рентгенограмме образца в исходном состоянии. При этом интенсивности линий промежуточных фаз (карбидов, нитридов, оксидов) оказываются сопоставимы с интенсивностями пиков α -Ti, что, с учетом эффективной глубины проникновения излучения CoK_{α} в титан около 3.5 мкм [14], может свидетельствовать о формировании на поверхности области покрытия с повышенным количеством промежуточных фаз (см. рис. 1).

Максимальную твердость поверхности наблюдали после азотирования (950 HV) и оксидирования (1000 HV). Существенно меньшая твердость достигается после науглероживания (570 HV) (рис. 3). Соответственно, наибольшая абразивная износостойкость поверхности сплава Ti–6Al–5V получена после азотирования и незначительно меньшая – после оксидирования.

Можно предположить, что некоторое увеличение интенсивности изнашивания после оксидирования по сравнению с азотированием вызвано возможными микроскалываниями вследствие чрезмерной хрупкости поверхности [15].

Согласно данным [16], микротвердость TiN и TiC составляет соответственно 1800–2000 и 2600–3100 HV. Полученные в настоящей работе толщины покрытий составили для цементации и азотирования 16 и 25 мкм, для оксидирования около 40 мкм. Анализ результатов РФА (см. рис. 2), с учетом глубины проникновения излучения в титан около 3.5 мкм [14], свидетельствует о многофазном строении покрытий. Сопоставление полученных результатов и микротвердости поверхности (см. рис. 3) свидетельствует о том, что структура поверхности азотированных и оксидированных слоев представляет собой практически сплошной нитридный или оксидный слой с небольшим количеством твердого раствора на основе α -Ti, а науглероженных – смесь карбидной фазы и твердых растворов.

По результатам исследований на биосовместимость установлено, что количество клеток культуры MG-63 на 1-й день культивирования существенно не отличается для науглероженных, азотированных и оксидированных субстратов. Начиная с 4-го дня плотность клеток на поверхности науглероженных образцов уже существенно ниже их плотности на оксидированных и азотированных образцах. На 7-й день эксперимента плотность клеток на оксидированной поверхности более чем вдвое превосходит их плотность на азотированной поверхности (рис. 3).

В то же время, все образцы из сплава Ti–6Al–5V содержат меньшее количество клеточной культу-

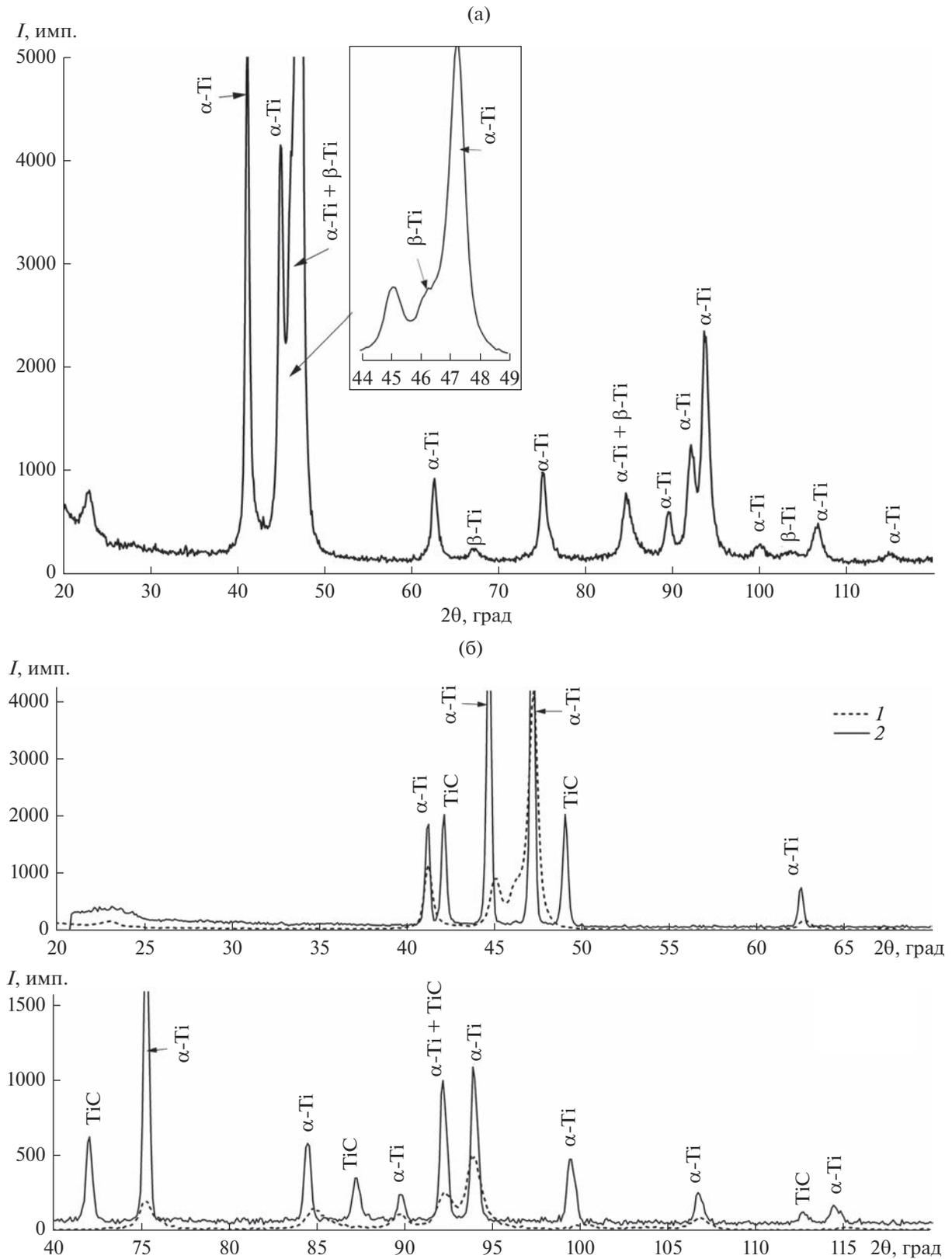


Рис. 2. Рентгенограммы сплава Ti–6Al–5V в исходном состоянии (а) и после ХТО: науглероживание (б), азотирование (в), оксидирование (г); 1 – исходное состояние, 2 – после ХТО.

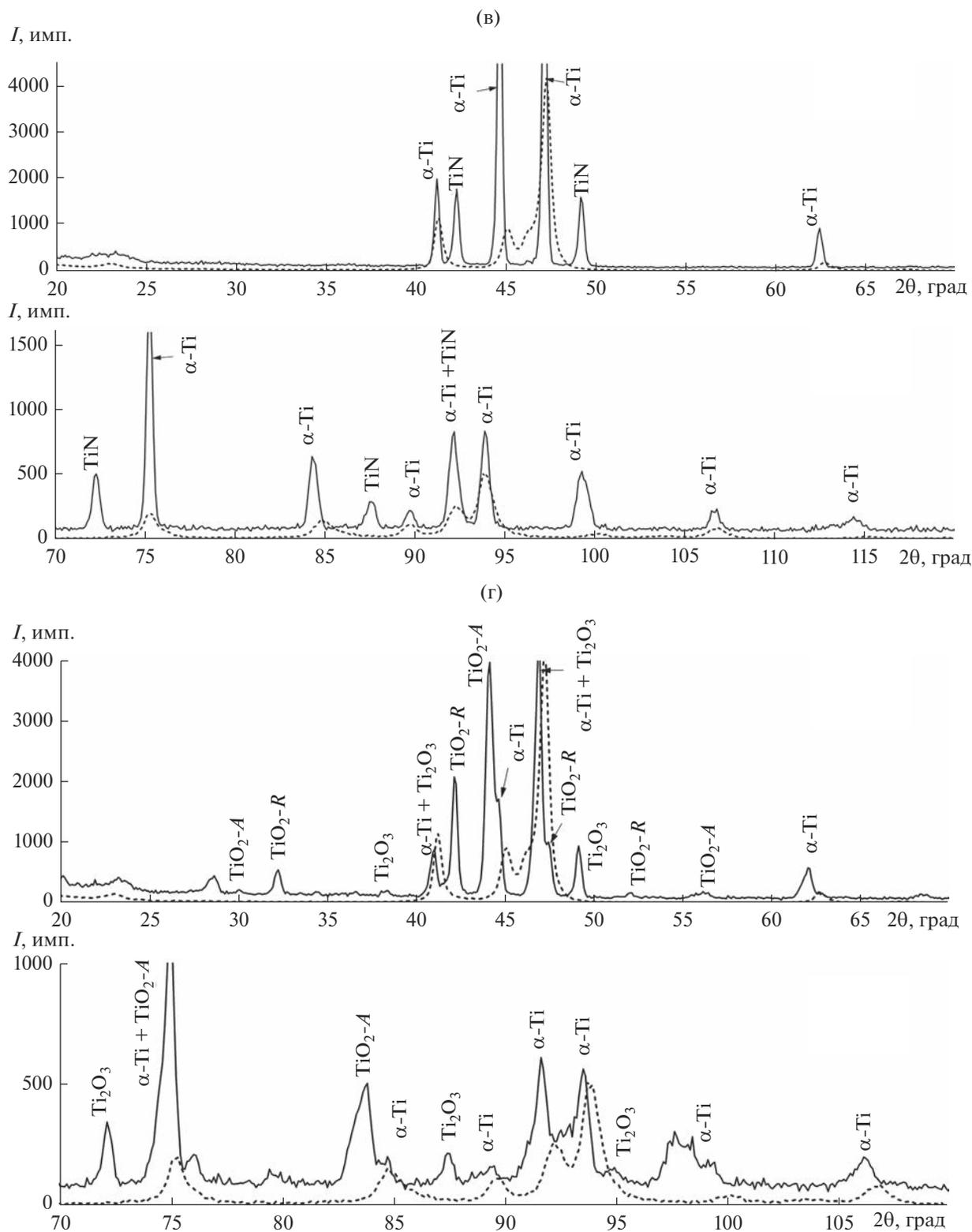


Рис. 2. Окончание

ры по сравнению с субстратом лабораторного стекла, поскольку сплав сохраняет ядовитые свойства, обусловленные присутствием ванадия.

Морфология клеток существенно не различается на различных субстратах на 1-й день культивирования. Вид клеток более округлый и полиго-

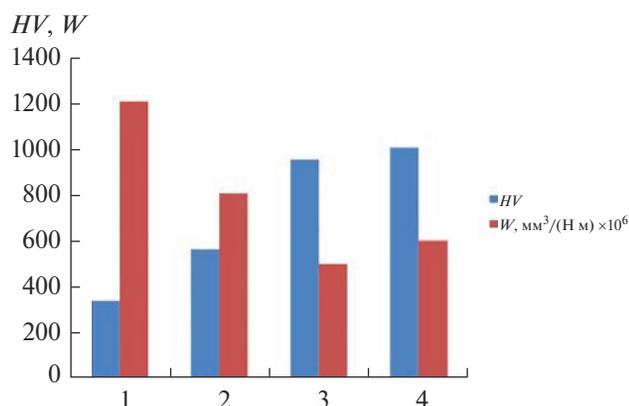


Рис. 3. Микротвердость поверхности $HV_{0.1}$ и интенсивность изнашивания W сплава Ti–6Al–5V в исходном состоянии (1) и после науглероживания (2), азотирования (3) и оксидирования (4).

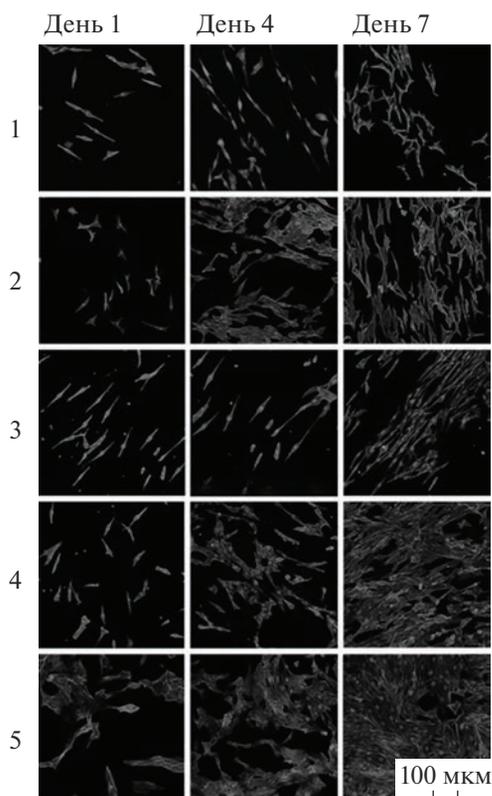


Рис. 4. Результаты визуализации пролиферации клеток (конфокальная лазерная сканирующая микроскопия): 1 – сплав Ti–6Al–5V без обработки, 2 – азотированный сплав, 3 – науглероженный сплав, 4 – оксидированный сплав, 5 – лабораторное стекло.

нальный на лабораторном стекле, но более продолговатый на титановом сплаве. Эти различия становятся более выраженными на 4-й и 7-й дни эксперимента (см. рис. 4).

На 7-й день культивирования клетки на лабораторном стекле и оксидированных образцах случайно ориентированы. Вместе с тем, на других образцах клетки более продолговатые и ориентированы в одном направлении (см. рис. 4).

Таким образом, сплав Ti–6Al–5V остается в определенной степени цитотоксичным после азотирования и оксидирования.

При этом по сравнению с другими оксидированные образцы сплава Ti–6Al–5V наиболее предпочтительны с точки зрения пролиферации культуры MG-63. Преимущества оксидированных поверхностей определяются образованием стабильных оксидов титана и большей протяженностью их сплошного слоя, затрудняющего диффузию атомов ванадия. Соответственно, снижается выход атомов ванадия во внешнюю среду. Кроме того, растворенный в титане кислород сам по себе может способствовать росту клеточных культур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате науглероживания, азотирования и оксидирования сплава Ti–6Al–5V на насыщаемой поверхности образуются практически сплошные области покрытий толщиной 16 и 25 мкм после цементации и азотирования соответственно, после оксидирования – около 40 мкм. Диффузионные слои, характеризующиеся постепенным снижением количества твердого раствора на основе α -Ti от поверхности к сердцевине образцов, располагаются под областями покрытия.

Область покрытия в оксидированных образцах сплава Ti–6Al–5V содержит TiO_2 в двух полиморфных формах (анатаз и рутил). В науглероженных образцах область покрытия содержит TiC, в азотированных образцах присутствует TiN. Кроме оксидов, карбидов и нитридов, в области покрытий содержится насыщенный соответствующими элементами твердый раствор на основе α -Ti.

Поверхностная твердость азотированных и оксидированных образцов составляет 950–1000 HV. Твердость поверхности науглероженных образцов равна 570 HV. Соответственно, наибольшая абразивная износостойкость поверхности сплава Ti–6Al–5V получена после азотирования и значительно меньшая – после оксидирования как следствие возможного микроскалывания из-за чрезмерной хрупкости оксидированного слоя.

Оксидированные образцы характеризуются наибольшей биосовместимостью из всех исследованных образцов из сплава Ti–6Al–5V. Азотированные образцы характеризуются меньшей биосовместимостью. Еще меньшей биосовместимостью характеризуются науглероженные образцы сплава. При этом все поверхностно-модифицированные образцы характеризуются большей биосовместимостью по сравнению с необработанным сплавом

Ti–6Al–5V. Однако биосовместимость лабораторного стекла, выбранного в качестве эталона, превосходит биосовместимость всех полученных сплавов Ti–6Al–5V.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования на биосовместимость выполнены с участием сотрудников Лаборатории конфокальной микроскопии биологического факультета МГУ под руководством кандидата биологических наук М.М. Мойсеновича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S., Li X. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications // *Materials*. 2014. V. 7. № 3. P. 1709–1800. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
2. Kyzioł K., Kaczmarek Ł., Brzezinka G., Kyzioł A. Structure, Characterization and Cytotoxicity Study on Plasma Surface Modified Ti–6Al–4V and γ -TiAl Alloys // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 240. P. 516–526. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2012.12.001>
3. Guleryuz H., Cimenoglu H. Oxidation of Ti–6Al–4V Alloy // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 472. № 1–2. P. 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.024>
4. Rodriguez G.M., Bowen J., Zelzer M., Stamboulis A. Selective Modification of Ti6Al4V Surfaces for Biomedical Applications // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 30. P. 17642–17652. <https://doi.org/10.1039/C9RA11000C>
5. López-Huerta F., Cervantes B., González O., Hernández-Torres J., García-González L., Vega R., Soto E. et al. Biocompatibility and Surface Properties of TiO₂ thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering // *Materials*. 2014. V. 7. № 6. P. 4105–4117. <https://doi.org/10.3390/ma7064105>
6. Козлов Д.А., Тихонова С.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Гаршев А.В. Стереолитографическая 3D-печать из суспензий, содержащих диоксид титана // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 12. С. 1721–1728. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120090>
7. Ramos-Corella K.J., Sotelo-Lerma M., Gil-Salido A.A., Rubio-Pino J.L., Auciello O., Quevedo-López M.A. Controlling Crystalline Phase of TiO₂ Thin Films to Evaluate its Biocompatibility // *Mater. Technol.* 2019. V. 34. № 8. P. 455–462. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1576821>
8. Skvortsova S., Orlov A., Valyano G., Spektor V., Mamontova N. Wear Resistance of Ti–6Al–4V Alloy Ball Heads for Use in Implants // *J. Funct. Biomater.* 2021. V. 12. № 4. P. 65. <https://doi.org/10.3390/jfb12040065>
9. Januszewicz B., Klimek L. Nitriding of Titanium and Ti6Al4V Alloy in Ammonia Gas under Low Pressure // *Mater. Sci. Technol.* 2010. V. 26. № 5. P. 586–590. <https://doi.org/10.1179/174328409X448501>
10. Duta L., Stan G.E., Popa A.C., Husanu M.A., Moga S., Socol M., Mihailescu I.N. et al. Thickness Influence on in Vitro Biocompatibility of Titanium Nitride Thin Films Synthesized by Pulsed Laser Deposition // *Materials*. 2016. V. 9. № 1. P. 38. <https://doi.org/10.3390/ma9010038>
11. Banaszek K., Klimek L., Zgorzynska E., Swarzynska A., Walczewska A. Cytotoxicity of Titanium Carbonitride Coatings for Prosthodontic Alloys with Different Amounts of Carbon and Nitrogen // *Biomed. Mater.* 2018. V. 13. № 4. P. 045003. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aab942>
12. Banaszek K., Klimek L., Dąbrowski J.R., Jastrzębski W. Fretting Wear in Orthodontic and Prosthetic Alloys with Ti(C, N) Coatings // *Processes*. 2019. V. 7. № 12. P. 874. <https://doi.org/10.3390/pr7120874>
13. Seval'nev G.S., Seval'neva T.G., Kolmakov A.G., Dul'nev K.V., Yazvitskii M.Yu. Effect of the Phase Composition of Austenitic–Martensitic VNS9-Sh TRIP Steel on the Characteristics of Dry Sliding Friction in the Tribocontact with ShKh15 Steel // *Russ. Metall. (Met.)*. 2022. № 4. P. 404–410. <https://doi.org/10.1134/S0036029522040267>
14. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
15. Венде М.Ф., Семенов М.Ю., Смирнов А.Е., Пучков Ю.А., Севальнёв Г.С., Виноградов Ю.И. Влияние азотирования и оксидирования на износостойкость и коррозионную стойкость титанового сплава, легированного цирконием // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2023. № 2(812). С. 21–28.
16. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 927 с.

УДК 621.762:621.777+620.178.15

СИНТЕЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. Ю. В. Богатов¹, А. В. Щербаков¹, В. А. Щербаков^{1, *}, Д. Ю. Ковалев¹, А. Е. Сычев¹

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

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

Поступила в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением получены сплавы никелида титана. Изучено влияние мощности электрического нагрева на параметры ЭТВ и физико-механические характеристики синтезированных сплавов. Показано, что увеличение электрического напряжения, приложенного к исходному образцу, приводит к уменьшению времени воспламенения и увеличению максимальной температуры ЭТВ. Температура воспламенения не зависела от электрической мощности и составляла 350°C. РФА показал, что основной фазой в сплавах является NiTi. Испытания сплавов при одноосном сжатии показали, что предел прочности при сжатии составляет 1980 МПа. Микротвердость *HV* составляет 6.4 ± 0.8 ГПа. Методом инструментального индентирования определены твердость (*НМ* = 9.4 ГПа) и характеристики пластической и упругой деформации. Показано, что синтезированные сплавы обладают высокой пластичностью.

Ключевые слова: электротепловой взрыв под давлением, экзотермический синтез, никелид титана, фазовый состав, индентирование, упругая и пластическая деформации

DOI: 10.31857/S0002337X23100019, **EDN:** CDXUJC

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе интерметаллида TiNi привлекательны своими функциональными свойствами, такими как: эффект памяти формы, сверхупругость и демпфирующая способность. Никелид титана также является биосовместимым материалом, применяемым в медицинской практике. Функциональные свойства никелида титана обусловлены реализацией мартенситного превращения термоупругого типа, при котором происходит бездиффузионное смещение атомов относительно друг друга практически без потери когерентности исходной и конечной фаз во всем цикле превращения [1].

Уровень функциональных свойств никелида титана во многом определяется технологией его получения. Основным методом получения полуфабрикатов никелида титана является плавление компонентов и их кристаллизация с целью получения слитка с последующей термомеханической обработкой для исправления литой дендритной структуры [1, 2]. Также продолжают исследоваться с целью получения сплавов из никелида титана методами горячего изостатического прессования (НИР) [3], спекания [4, 5] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6–8].

Привлекательным методом получения сплавов на основе никелида титана является СВС. Проведенные исследования показали, что взаимодействие Ni и Ti в режиме горения протекает при предварительном нагреве исходной смеси порошков выше 300°C [6]. Сплавы, в которых основной фазой является NiTi (B2-B19), формируются при температурах горения, близких к его температуре плавления (1310°C) [9]. При снижении температуры горения в составе сплавов увеличивается содержание вторичных фаз: Ti₂Ni и Ni₃Ti [10]. Недостатками этого способа являются длительная стадия кондуктивного нагрева шихтовых заготовок, неравномерное распределение температуры в заготовке и формирование многофазного конечного продукта. В работах [11–13] показана возможность получения пористых образцов из никелида титана в режиме СВС без предварительного нагрева с использованием метода механической активации исходных порошков. Состав продуктов горения также являлся многофазным.

В работах [14, 15] для получения никелида титана из элементарных порошков для предварительного нагрева исходных образцов использовали электрический ток. В работе [14] прессованный образец из смеси порошков (Ni + Ti) нагревали

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Компонент	Марка порошка	Содержание, мас. %	d , мкм
Ti	ПТМ (ТУ 14-22-57-92)	99.0	45
Ni	ПНК (ГОСТ 9722-97)	99.5	20

вместе с пресс-формой в инертной среде при пропускании постоянного тока в течение 5–40 мин. В [15] показано, что электрический ток снижает эффективную энергию активации образования равновесных фаз никелида титана, ускоряет диффузионные процессы и повышает реакционную способность в системе Ni–Ti.

В настоящей работе образцы, спрессованные из смеси порошков Ni + Ti, нагревали прямым пропусканием электрического тока до воспламенения в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) с последующим приложением внешнего давления. Время синтеза не превышало 1 мин.

Цель работы – получение методом ЭТВ под давлением компактных образцов, исследование формирования фазового состава, микроструктуры никелида титана и его физико-механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исходных порошков, использованные для синтеза никелида титана, представлены в табл. 1.

Порошковую смесь Ni + Ti смешивали в стальной шаровой мельнице объемом 2.5 л при массовом соотношении шихты и шаров 1 : 2 и скорости

вращения барабана 60 об./мин в течение 2 ч. Из порошковой смеси спрессовали цилиндрические образцы массой 30 г, диаметром 20 мм под давлением 100 МПа до относительной плотности 0.6. Сплавы никелида титана синтезировали методом ЭТВ под давлением [16]. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Спрессованные из эквиатомной смеси Ni + Ti образцы помещали в пресс-форму между металлическими электродами-пуансонами (1) и (5), подключенными к трансформатору тока. Образцы нагревали джоулевым теплом для осуществления экзотермического взаимодействия реагентов. После завершения экзотермического синтеза горячий продукт спрессовали под давлением 16 МПа. В экспериментах варьировали мощность электрического нагрева и регистрировали электрические и тепловые параметры ЭТВ. Полученные при электрических напряжениях $U = 5.8, 8.4, 11.3$ В сплавы обозначены индексами 1–3 соответственно.

Температуру ЭТВ измеряли вольфрам-рениевой термопарой (BP5/20) диаметром 200 мкм. С помощью АЦП и программы PowerGraph сигнал термопары регистрировали с частотой 1 кГц, затем записывали в памяти компьютера. Полученные значения температуры воспламенения (t_{ig}) и максимальной температуры (t_{max}) усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3%.

Рентгенофазовый анализ синтезированных сплавов проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($CuK\alpha$ -излучение). Микроструктуру исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus 55 на базе Ultra с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Микротвердость сплавов измеряли с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 1 Н и времени выдержки 10 с. Плотность синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69. Определение прочности при сжатии и испытания на инструментальному indentированию проводили на испытательной машине Instron-1195 в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002) [17].

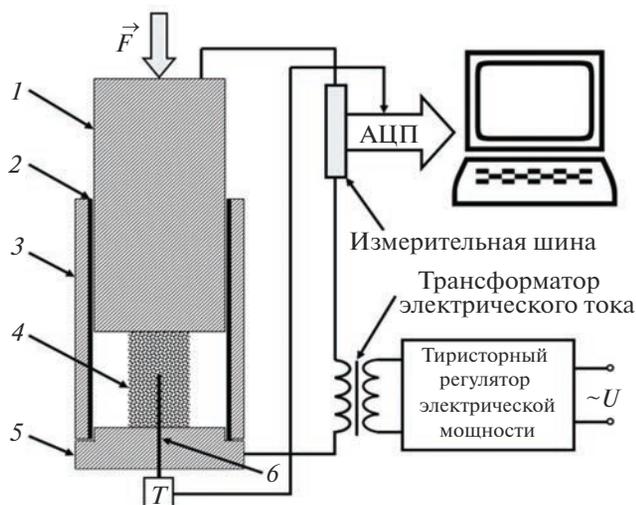


Рис. 1. Схема экзотермического синтеза сплава NiTi методом ЭТВ под давлением: 1 – электрод-пуансон, 2 – диэлектрическая футеровка, 3 – корпус пресс-формы, 4 – реакционный образец, 5 – электрод – основание пресс-формы, 6 – термопара BP5/20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены типичные кривые изменения температуры и электрических параметров ЭТВ. Выделим следующие стадии процесса. Первая стадия (I) – предвзрывной нагрев. На

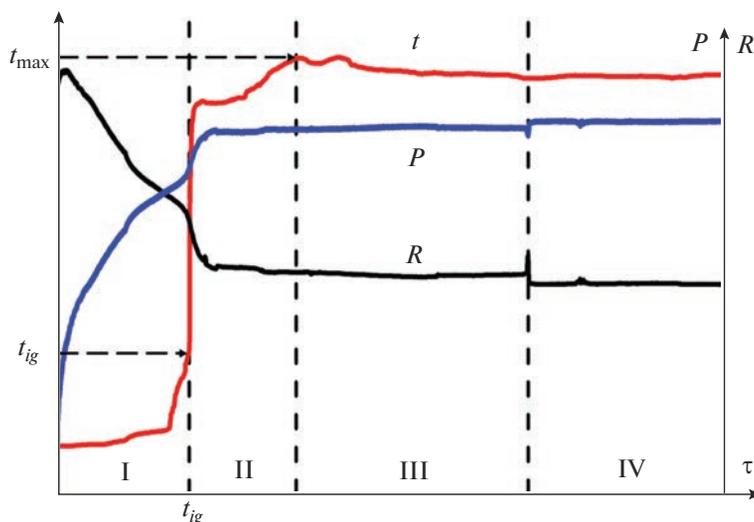


Рис. 2. Типичные зависимости температуры (t), электрического сопротивления (R) и электрической мощности (P) при ЭТВ смеси Ti + Ni от времени.

этой стадии температура образца увеличивается от комнатной до температуры воспламенения (t_{ig}). В результате электроспекания увеличивается площадь поверхности контакта между металлическими частицами [18], что приводит к уменьшению электрического сопротивления образца и увеличению мощности электрического нагрева.

Вторая стадия (II) – экзотермический синтез. На этой стадии происходит воспламенение образца и превращение исходных реагентов в конечный продукт. В момент воспламенения электрическое сопротивление образца резко уменьшалось, а электрическая мощность и температура образца возрастали. При завершении реакции синтеза достигалась t_{max} .

Третья стадия (III) – выдержка. На этой стадии в процессе экзотермического взаимодействия из образца удалялись примесные газы, при этом электрические параметры ЭТВ практически не изменялись.

Четвертая стадия (IV) – консолидация горячего продукта синтеза под давлением. Время выдержки под давлением 16 МПа составляло 5 с. Затем выключали электрическое напряжение, снимали давление и извлекали синтезированный образец из пресс-формы.

В табл. 2 представлены тепловые и электрические параметры ЭТВ, измеренные при различных значениях приложенного электрического напряжения (U). Видно, что при увеличении U от 5.8 до 11.3 В время воспламенения (τ_{ig}) уменьшилось от 8.2 до 2.7 с, а максимальная температура ЭТВ (t_{max}) увеличилась с 1200 до 1400°С. При этом температура воспламенения (t_{ig}) была постоянной (350°С), а электрическое сопротивление уменьшалось на 90%. Дальнейшее повышение U (более 11.3 В) приводило к более интенсивной реакции, что сопровождалось частичным выбросом из пресс-формы расплавленного продукта под действием примесных газов (стадия II). Расплавленный продукт выдавливался из пресс-формы после приложения давления (стадия IV). При $U < 5$ В отсутствовало взаимодействие реагентов в режиме ЭТВ, т.к. температура нагрева образца была ниже температуры воспламенения.

Важно отметить, что при джоулевом нагреве температура воспламенения смеси Ni + Ti значительно ниже по сравнению с ее нагревом в муфельной печи – 900°С [19]. Снижение температуры воспламенения, по-видимому, связано с увеличением контактной поверхности между частицами реагентов при электроспекании на стадии пред-

Таблица 2. Тепловые и электрические параметры ЭТВ

Сплав	U , В	t_{ig} , °С	τ_{ig} , с	t_{max} , °С	Плотность, г/см ³
1	5.8	350	8.2	1200	6.1
2	8.4	350	3.0	1380	6.5
3	11.3	350	2.7	1400	6.5

Примечание. $\Delta R_{ig} = 90\%$.

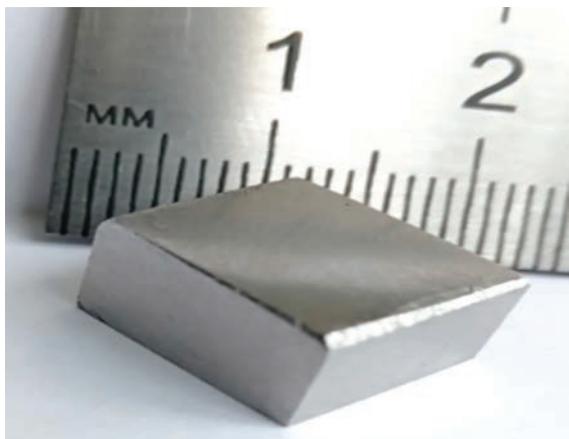


Рис. 3. Вид образца 3 после механической обработки.

взрывного нагрева (стадия I) и повышением на стадии теплового взрыва (стадия II) реакционной способности под действием электрического тока, протекающего через образец, ускоряющего диффузионные процессы в смеси Ni + Ti [15].

Измеренная гидростатическая плотность сплава 1 составляла 6.1 г/см^3 , сплавов 2 и 3 – 6.5 г/см^3 . Теоретическая плотность сплава TiNi равна 6.45 г/см^3 . Из-за низкой температуры ЭТВ сплав 1 характеризовался высокой остаточной пористостью 5.5%. Металлографический анализ показал, что пористость у образцов 2 и 3 практически отсутствует, а шлифованная поверхность компактных образцов имеет зеркальный блеск. Внешний вид образца из сплава 3 после механической обработки (шлифовки и резки) представлен на рис. 3.

РФА показал, что синтезированные сплавы являются многофазными и содержат ряд никелидов титана: TiNi, Ti₂Ni и Ni₄Ti₃ (рис. 4). Отметим, что фазовый состав сплавов не зависит от величины приложенного электрического напряжения. Наиболее интенсивные рефлексы на дифрактограмме принадлежат фазе TiNi. Однофазный сплав TiNi в условиях ЭТВ не образуется, несмотря на эквивалентный состав исходной смеси. По данным РФА, присутствует небольшое (менее 5 мас. %) количество вторичных фаз (Ti₂Ni, Ni₄Ti₃). В сравнении с методом СВС-компактирования [8], где синтезированные сплавы содержали значительное количество вторичных фаз (преимущественно Ti₂Ni), в сплавах, полученных в условиях ЭТВ, содержание вторичных фаз существенно ниже.

На рис. 5 представлена микроструктура сплава 3. Хорошо различимы “светлая” матрица на основе фазы NiTi и “серые” включения вторичной фазы Ti₂Ni размером 1–3 мкм (рис. 5а). Микроструктурный анализ матричной фазы, выполненный в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 5б), показал присутствие иглообразных зерен (преци-

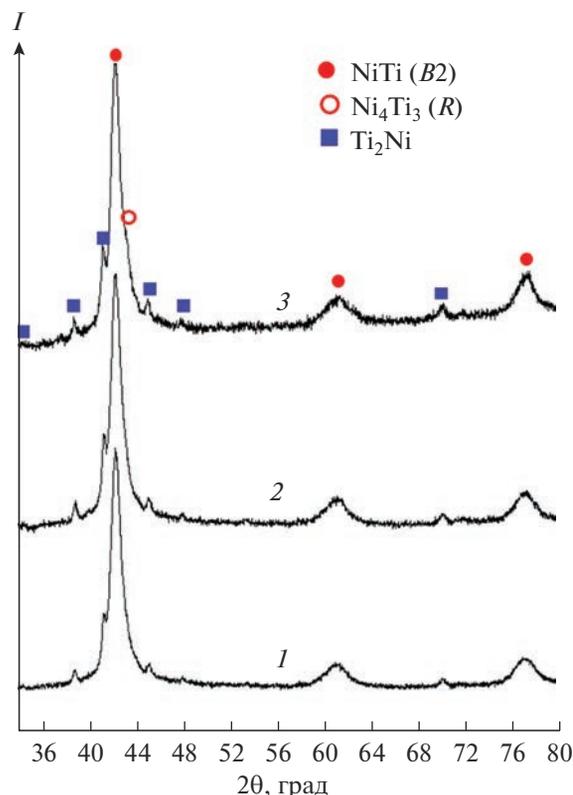


Рис. 4. Дифрактограммы сплавов 1–3.

питатов), близких по фазовому контрасту к матрице TiNi. Эти два уровня контрастности связаны с изменением коэффициента обратного рассеяния, которое происходит из-за изменения атомного номера элементов. Малый размер иглообразных образований (менее 1 мкм) не позволил определить их точный элементный состав. Поскольку данные структурные составляющие имеют более светлый фазовый контраст, можно предположить, что содержание никеля в них выше, чем в матричной фазе TiNi (область гомогенности 49.5–57 ат. % Ni [9]). Данные преципитаты являются метастабильной фазой Ni₄Ti₃ [20].

Механические характеристики сплава 3 представлены в табл. 3. Предел прочности при одноосном сжатии при комнатной температуре составляет 1980 МПа, микротвердость $HV = 6.4 \pm 0.8 \text{ ГПа}$. Методом инструментального индентирования [18] определили твердость под нагрузкой (по шкалам Мартенса – *НМ*), а также работу пластической и упругой деформации. Результаты индентирования представлены на рис. 6. Видно, что глубина индентирования при максимальной нагрузке 40 Н составляет 12.7 мкм. Твердость под нагрузкой определяли по формуле

$$HM = F_{\max} / 26.43h_{\max}^2, \quad (1)$$

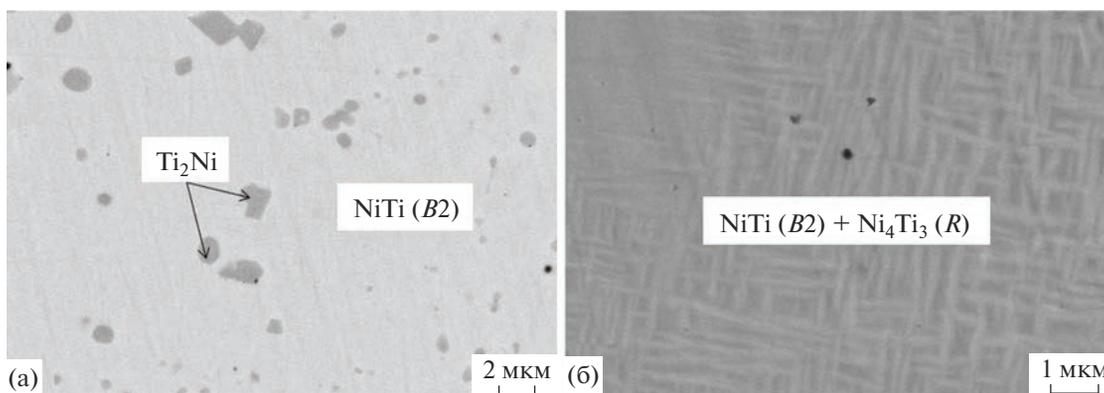


Рис. 5. Микроструктуры сплава 3.

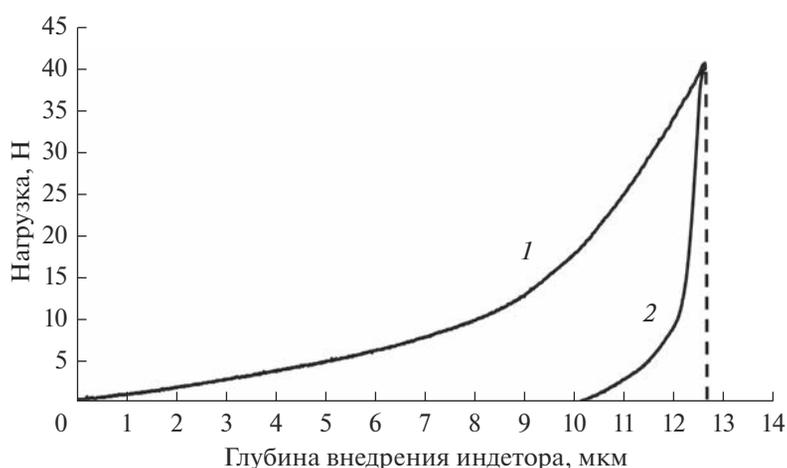


Рис. 6. Кривые нагружения (1) и разгрузки (2) сплава 3 при индентировании.

где F_{max} – максимальная нагрузка, h_{max} – глубина индентирования при F_{max} . Твердость HM составляет 9.4 ГПа. Это значение отличается от микротвердости HV , поскольку в нем учитывается влияние как пластической, так и упругой деформаций в процессе индентирования.

Площадь под кривой нагружения 1 характеризует общую затраченную работу индентором на формирование пластического отпечатка. Площадь под кривой разгрузки 2 характеризует рабо-

ту, затраченную материалом на восстановление структуры, рельефа поверхности, свойств, и составляет $A_{упр} = 14.5\%$ от общей. Работа пластической деформации определяется разностью площадей под кривыми 1 и 2 и составляет $A_{пл} = 85.5\%$ от общей. Она характеризует диссипацию механической энергии в приповерхностных слоях материала в процессе нагружения.

Известно [21], что соотношение глубин h_r/h_{max} характеризует деформационное поведение мате-

Таблица 3. Механические свойства синтезированного сплава 3

Предел прочности при сжатии, МПа	1980
Микротвердость HV , ГПа	6.4 ± 0.8
Работа пластической деформации $A_{пл}$, %	85.5
Работа упругой деформации $A_{упр}$, %	14.5
Отношение деформаций, h_r/h_{max}	0.79
Твердость HM , ГПа	9.4

риала при индентировании. Показано, что при $h_r/h_{\max} < 0.75$ деформация по контуру отпечатка является упругой, а при $h_r/h_{\max} > 0.75$ – пластической. Поскольку соотношение $h_r/h_{\max} > 0.75$ (табл. 3), можно заключить, что деформация сплава 3 осуществляется в основном за счет пластического течения. Это также подтверждается соотношением между значениями работ пластической ($A_{пл}$) и упругой ($A_{упр}$) деформаций (табл. 3). Таким образом, синтезированный сплав 3 проявляет высокую пластичность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность синтеза сплавов из никелида титана методом ЭТВ под давлением без использования инертной атмосферы. Из эквипотенциальной смеси порошков Ni + Ti синтезированы компактные образцы, в которых основной фазой является NiTi. Время синтеза от момента приложения электрического напряжения до момента снятия давления не превышало 1 мин.

Исследовано влияние электрического напряжения в процессе ЭТВ под давлением на фазовый состав и свойства синтезированных сплавов. Показано, что при увеличении электрического напряжения время до воспламенения ($t_{иг}$) исходного образца уменьшается с 8.2 до 2.7 с, максимальная температура горения (t_{\max}) увеличивается с 1200 до 1400°C, температура воспламенения ($t_{иг}$) оставалась постоянной (350°C), при этом фазовый состав продуктов синтеза практически не изменялся.

Исследованы механические свойства сплавов: предел прочности при сжатии составляет 1980 МПа, микротвердость (HV) – 6.4 ± 0.8 ГПа. Методом инструментального индентирования измерены твердость под нагрузкой ($HM = 9.4$ ГПа), а также доли работ пластической (85.5%) и упругой (14.5%) деформаций от общей. Показано, что общая деформация осуществляется главным образом за счет пластического течения, что указывает на высокие пластические свойства синтезированных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Otsuka K., Ren X.* Physical Metallurgy of Ti–Ni-Based Shape Memory Alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2005. V. 50. P. 511–678.
2. *Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф.* Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: МИЦ, 2006. 296 с.
3. *Matthew D., McNeese, Dimitris C., Lagoudas, Thomas C., Pollock.* Processing of TiNi from Elemental Powders by Hot Isostatic Pressing // *Mater. Sci. Eng., A.* 2000. V. 280. № 2. P. 334–348.
4. *Bram M., Ahmad-Khanlou A., Heckmann A.* Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy Parts // *Mater. Sci. Eng., A.* 2002. V. 337. № 1–2. P. 254–263.
5. *Ходоренко В.Н., Аникеев С.Г., Гюнтер В.Э.* Структурные и прочностные свойства пористого никелида титана, полученного методами СВС и спекания // *Изв. вузов. Физика.* 2014. Т. 57. № 6. С. 17–23.
6. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 214 с.
7. *Resnina N., Belyaev S.* Influence of Annealing on Martensitic Transformations in Porous TiNi-based Alloys Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. 159–163.
8. *Bogatov Y.V., Shcherbakov V.A., Karpov A.V., Sytshev A.E., Kovalev D. Yu.* Forced SHS Compaction of NiTi // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2022. V. 31. № 4. P. 247–252. <https://doi.org/10.3103/S1061386222050028>
9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 3. С. 655.*
10. *Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., Gjunter V.E.* Synthesis of Porous Ni–Ti Shape-Memory Alloys by Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Reaction Mechanism and Anisotropy in Pore Structure // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 3895–3904.
11. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринаева А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *ФГВ.* 2003. Т. 39. № 1. С. 51–59.
12. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринаева А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *ФГВ.* 2003. Т. 39. № 1. С. 60–68.
13. *Kochetov N.A., Shchukin A.S., Seplyarskii B.S.* Influence of High-Energy Ball Milling on SHS in the Ti–Ni System // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2019. V. 28. № 2. P. 146–148. <https://doi.org/10.3103/S106138621902006710.15372/FGV20190308>
14. *Loccia A.M., Orru R., Cao G., Munira Z.A.* Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis of NiTi // *Intermetallics.* 2003. V. 11. P. 555–571.
15. *Garay J.E., Anselmi-Tamburini U., Munir Z.A.* Enhanced Growth of Intermetallic Phases in the Ni–Ti System by Current Effects // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 4487–4495. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00284-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00284-2)
16. *Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V., Bostandzhiyan S.A.* Electrothermal Explosion of a Titanium–Soot Mixture under Quasistatic Compression. I. Thermal and Electric Parameters // *Combust. Explos. Shock Waves.*

2019. V. 55. № 1. P. 74–81.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219010088>
17. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002).
18. *Райченко А.И.* Модель процесса уплотнения пористого порошкового упруго-вязкого материала при электроспекании // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2016. Т. 38. № 5. С. 635–645.
<https://doi.org/10.15407/mfint.38.05.0635>
19. *Yi H.C., Moore J.J.* A Novel Technique for Producing Niti Shape Memory Alloy Using the Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis // *Scr. Metall.* 1988. V. 22. P. 1889–1892.
20. *Малыгин Г.А.* Гетерогенное зарождение мартенсита на преципитатах и кинетика мартенситного превращения в кристаллах с эффектом памяти формы // *Физика твердого тела.* 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1491–1496.
21. *Guillonneau G., Wheeler J.M., Wehrs J., Philippe L., Baral P., Höppel H.W., Göken M., Michler J.* Determination of the True Projected Contact Area by in Situ Indentation Testing // *J. Mater. Res.* 2019. V. 34. P. 2859–2868.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.236>

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОКРЫТИЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ СТИМ-2/30 И ПРОМЫШЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ Т-590

© 2023 г. А. О. Жидович¹, *, О. А. Аверичев¹, А. С. Иванов¹, С. В. Карпов²

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

²Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106/5, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: a10012012@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.

После доработки 31.08.2023 г.

Принята к публикации 01.09.2023 г.

Промышленные электроды для износостойкой наплавки Т-590 и электроды с упрочняющими частицами карбида титана СТИМ-2/30, полученные методом СВС-экструзии, применялись для создания защитных слоев на поверхности стали методом электродуговой наплавки. Исследованы фазовый состав и структура наплавленных покрытий. Установлено, что структура покрытий, наплавленных электродами Т-590, представлена карбидной эвтектикой. Показано, что упрочняющая фаза СВС-электродов TiC переходит в наплавленный слой и распределяется по всей высоте наплавки, а в области сплавления покрытия с подложкой формируется промежуточный диффузионный слой. Наплавленные покрытия имеют твердость и микротвердость в 2–4 раза выше в сравнении со стальной подложкой. Наплавка электродами Т-590 обеспечивает более высокие значения твердости наплавленных слоев, однако увеличение содержания феррита в их структуре может привести к снижению износостойкости. В покрытиях, наплавленных СВС-электродами, формируется благоприятная структура, способная обеспечить высокое сопротивление абразивному изнашиванию.

Ключевые слова: электродуговая наплавка, СВС-электрод, карбид титана, композиционное покрытие, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X23100147, **EDN:** CCLMZW

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность и качество обработки почвы в большой степени зависят от состояния рабочих органов почвообрабатывающих машин. Основной причиной снижения ресурса рабочих органов сельскохозяйственной техники является их износ, вызванный воздействием на них твердых частиц почвы [1, 2]. При эксплуатации такого оборудования интенсивному износу подвержены небольшие участки, на которые абразивные массы оказывают повышенное давление. В результате потери на износ составляют небольшую долю объема материала по сравнению с объемом всей детали. При этом затраты на запасные части составляют до 50–80% стоимости ремонта почвообрабатывающих орудий. Эти затраты можно снизить, повысив долговечность рабочих органов почвообрабатывающих машин. В 56% случаях при решении этой проблемы отдают предпочтение упрочнению рабочих органов путем нанесения износостойких покрытий вдоль наиболее изнашиваемых поверхностей

[3]. Одним из методов нанесения покрытий является доступный и широко распространенный метод электродуговой наплавки [4].

Для увеличения износостойкости поверхностей рабочих органов, подверженных абразивному изнашиванию, традиционно используют стеллиты и сормаиты [5, 6]. Повышение сопротивления износу обеспечивается формированием в наплавленном слое твердых карбидных фаз. Обычно при наплавке классическими электродами сталкиваются с проблемой фракционирования твердой карбидной фазы в металлических смесях, ее всплытия и удаления в шлак [7].

Современным методом получения электродов для износостойкой наплавки является метод, сочетающий самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с высокотемпературным сдвиговым деформированием – СВС-экструзия. СВС-экструзия позволяет напрямую получать в одну технологическую стадию тугоплавкие материалы в виде наплавочных СВС-электродов [8, 9].

Преимуществом СВС-электродов является их однородная структура, формированию которой способствует то, что синтез тугоплавкой фазы осуществляется непосредственно в матрице. Показано [10], что электродуговая наплавка СВС-электродами позволяет увеличить износостойкость поверхности в 1.7–2 раза.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование структурных особенностей покрытий, сформированных промышленными электродами для износостойкой наплавки и СВС-электродами группы СТИМ с износостойкой составляющей карбида титана с кобальтовой связкой на поверхности стальных подложек электродуговым способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве перспективного материала для создания износостойких покрытий использовали наплавочные СВС-электроды СТИМ-2/30 состава 70% TiC + 30% Co, полученные методом СВС-экструзии. Диаметр СВС-электродов составил 4 мм, длина – 100–150 мм. В работе [10] сообщалось, что микроструктура СВС-электродов представлена твердыми сфероподобными частицами карбида титана TiC, расположенными в вязкой кобальтовой матрице. Твердость СВС-электродов – 55–60 HRC. В качестве промышленных электродов для сравнения были выбраны широко распространенные коммерчески доступные наплавочные электроды марки Т-590 (“Спецэлектрод”). Химический состав наплавленного такими электродами металла следующий (мас. %): 22–27 Cr, 2–2.5 Si, 2.9–3.5 C, 1–1.5 Mn, 0.5–1.5 V.

Покрытия наносились при помощи инвертора “Барс” Profi ARC 317 D на стальные пластины марки СтЗпс толщиной 16 мм. Наплавленный слой формировался за один проход. Нанесение защитных покрытий промышленными электродами марки Т-590 осуществлялось методом ручной электродуговой наплавки. Сила сварочного тока составляла 200–220 А, напряжение – 22–30 В, скорость наплавки – 5–8 мм/с. Наплавка СВС-электродами осуществлялась в среде аргона с расходом защитного газа 6–8 л/мин при токе 180–200 А, напряжении 24–28 В и скорости наплавки 5–8 мм/с. Наплавленные покрытия имели толщину 3–4 мм.

Микроструктура наплавленных покрытий исследовалась на нетравленных шлифах с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus, оснащенного рентгеноспектральным микроанализатором для проведения энергодисперсионного анализа (ЭДА). Полученные изображения микроструктуры использовались для

определения размера структурных составляющих методом случайных секущих.

Рентгенофазовый анализ (РФА) наплавленных покрытий проводился с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М на излучении Fe α . Для анализа покрытия предварительно измельчались до порошкового состояния с размером частиц менее 160 мкм. Съемка осуществлялась на углах 2 θ , лежащих в интервале от 40° до 100°.

Микротвердость измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3. Величина нагрузки составляла 1 Н при времени выдержки 10 с. Твердость покрытия определяли при помощи твердомера ТН 500–01 методом Виккерса (HV10/30).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытия, наплавленные электродами Т-590. Фазовый состав покрытий, наплавленных промышленными электродами марки Т-590, включает остаточный аустенит γ -Fe, феррит α -Fe, сложный карбид Fe $_{14}$ Cr $_2$ C, а также FeCr (рис. 1). Покрытия также легированы некарбидообразующими элементами (Si, V), которые растворяются в γ - и α -Fe. В свою очередь карбидообразующие Cr, Mn и Ti частично входят в состав карбидов, частично находятся в твердом растворе аустенита и феррита. В покрытиях, наплавленных электродами марки Т-590, количество феррита превышает остаточный аустенит. Аустенит оказывает положительное влияние на износостойкость. В процессе изнашивания под воздействием абразивных частиц он претерпевает деформацию и переходит в мартенсит, который обладает высокой твердостью. Феррит, напротив, обладает низкой твердостью и прочностью в сравнении с аустенитом, из-за чего хуже сопротивляется разрушению абразивными частицами, а износостойкие частицы легко выкрашиваются из ферритной матрицы. Эти факторы отрицательно влияют на способность материала сопротивляться абразивному изнашиванию.

Для микроструктуры наплавленных покрытий (рис. 2а, 2б) характерно отчетливое эвтектическое строение: чередование фазы железа (светлая) и карбида Fe $_{14}$ Cr $_2$ C (серый). Поскольку кристаллизация происходит в условиях неоднородности химического состава по толщине наплавки вследствие разбавления ее основным материалом, формируется трехзонная структура. В структуре зоны 1 в эвтектической матрице наблюдаются крупные дендриты железа размером до 80 мкм. Структура зоны 2 имеет аналогичное строение, однако дендриты железа достигают 200 мкм и имеют более тонкое строение. Общая ширина зон 1 и 2 составляет 360 мкм. Ос-

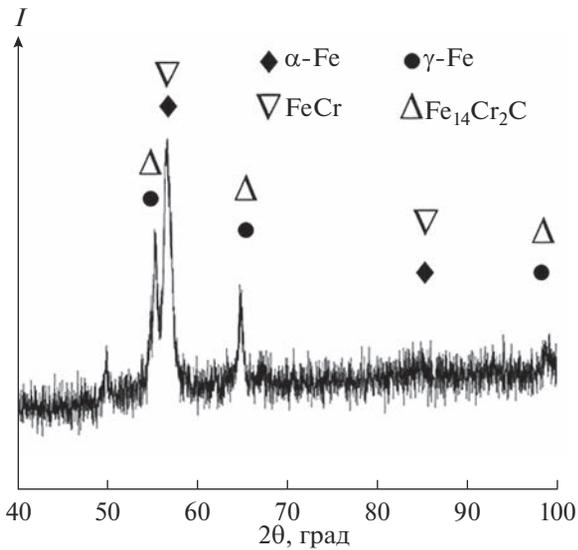


Рис. 1. Дифрактограмма покрытий, наплавленных промышленными электродами Т-590.

новой слой наплавки представлен эвтектическими колониями $\alpha(\gamma)\text{-Fe} + \text{Fe}_{14}\text{Cr}_2\text{C}$ зоны 3 (рис. 2б). Длина эвтектических карбидов составляет 5–10 мкм, ширина – 0.2–0.8 мкм. Расстояние между карбидами в эвтектике составляет от 0.2 до 1.4 мкм.

В структуре также встречаются немногочисленные первичные карбиды размером 6–11 мкм. Согласно картам распределения элементов (рис. 2в–2д), хром в подложку не диффундирует. Разбавление наплавленного материала железом подложки уменьшается в ряду зона 1–зона 2–зона 3.

Значения твердости, измеренные по методу Виккерса, для наплавленных покрытий составили *HV*10/30 855. Наплавленные покрытия обладают повышенной микротвердостью по всей толщине по отношению к стальной подложке (1.5–1.8 ГПа). Карбиды характеризуются высокой микротвердостью 10–12 ГПа, значения микротвердости эвтектических колоний составляют 7.5–8.7 ГПа.

Принято считать, что для материалов, обладающих высокой твердостью, характерна высокая износостойкость. Однако сопротивление материала изнашиванию зависит от ряда факторов, среди которых важное значение имеет микроструктура наплавленного слоя. В случае покрытий, наплавленных электродами Т-590, износостойкость может быть снижена по причине высокого содержания феррита.

Покрытия, наплавленные СВС-электродами СТИМ-2/30. В процессе наплавки под действием температуры в области дуги материал подложки

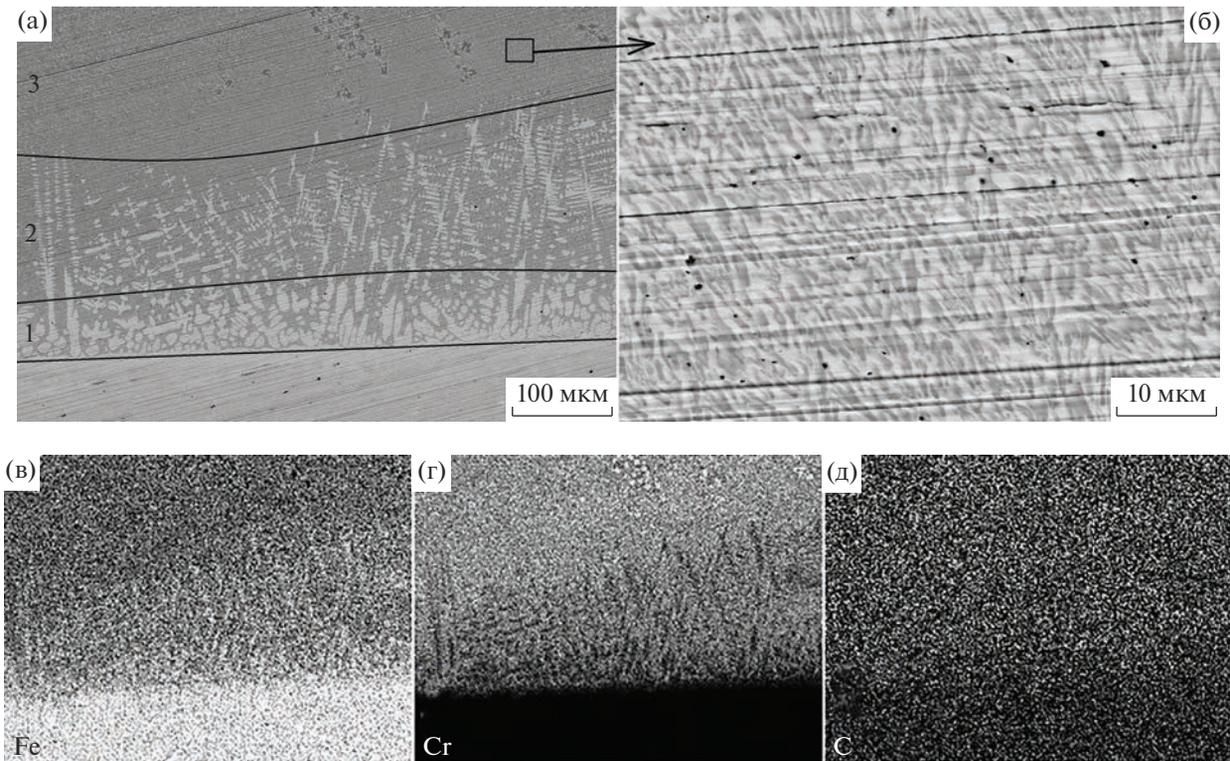


Рис. 2. Микроструктура покрытий, наплавленных электродами марки Т-590 (а, б) и распределение элементов (Fe, Cr, C) в зоне сплавления покрытия с материалом подложки (в–д).

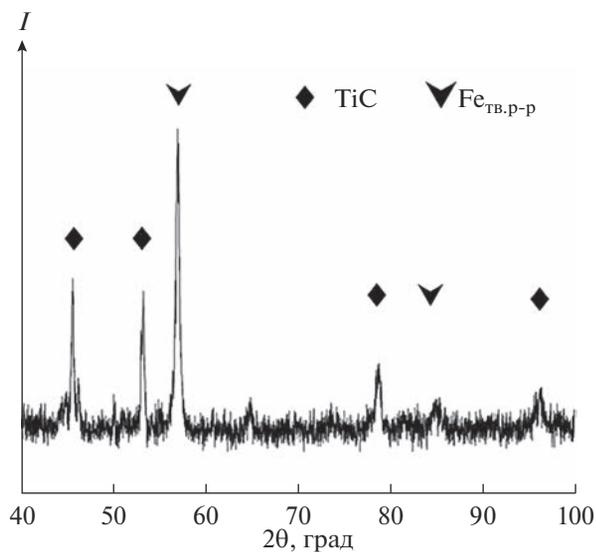
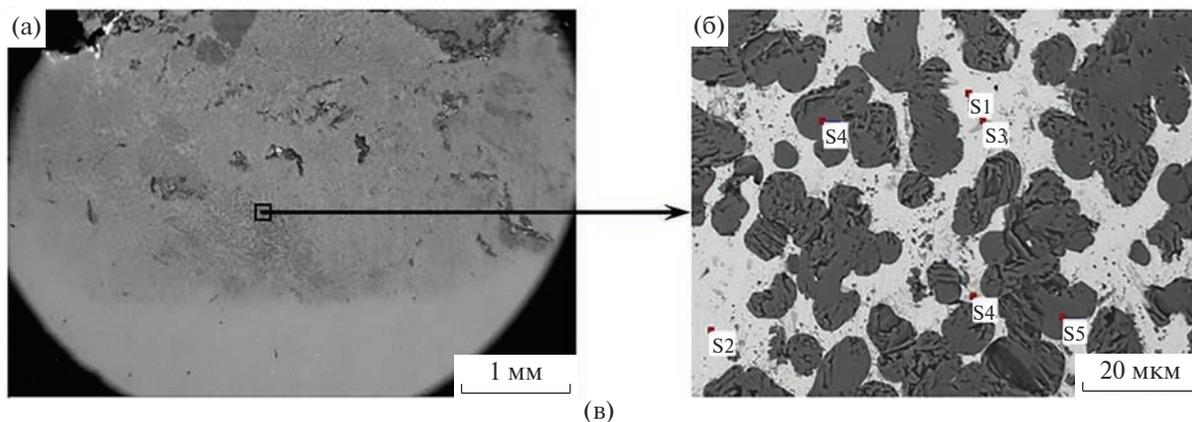


Рис. 3. Дифрактограмма покрытий, наплавленных СВС-электродами СТИМ-2/30.

частично расплавляется, перемешиваясь с материалом наплаваемого СВС-электрода. Это приводит к образованию твердых растворов и формированию новых фаз. В связи с этим наплавленные покрытия обладают сложным фазовым составом. Согласно результатам РФА (рис. 3), в наплавлен-

ных СВС-электродами покрытиях можно выделить две основные фазы: карбид титана TiC и твердый раствор на основе низкотемпературной кубической модификации железа $Fe_{тв.р-р}$. Для наплавленных покрытий характерна структура композиционного материала (рис. 4а), в которой упрочняющая фаза карбида титана TiC (темно-серые частицы) удерживается пластичной матрицей. Кобальт хорошо растворяется в α -Fe (до 80 мас. %). Учитывая результаты РФА и ЭДА, можно сделать вывод, что матрица наплавленных слоев представляет собой высоколегированный (до 55 мас. % Co) феррит (рис. 4в). При этом разбавление материала СВС-электродов материалом подложки в покрытии не превышает 35–40%. Так как в СВС-электродах содержание твердой и хрупкой упрочняющей фазы TiC составляет 70%, данное разбавление оказывает положительное влияние на ударную вязкость наплавленного материала. Это в свою очередь благоприятно сказывается на эксплуатационных характеристиках покрытий, т.к. наряду с высоким абразивным износом рабочие органы сельскохозяйственной техники подвергаются ударным нагрузкам.

Частицы карбида титана в покрытиях имеют различную морфологию. В наплавленных слоях доля частиц TiC , имеющих форму многогранни-



Спектр	C	Ti	Fe	Co
S1	7.45	2.86	33.81	55.88
S2	6.68	2.37	35.91	55.04
S3	3.47	28.88	15.25	52.40
S4	6.68	33.05	11.55	48.72
S5	23.19	76.81	—	—
S6	22.37	77.63	—	—

Рис. 4. Характерная микроструктура (а, б) и результаты рентгеноспектрального анализа покрытий (в), наплавленных СВС-электродами СТИМ-2/30.

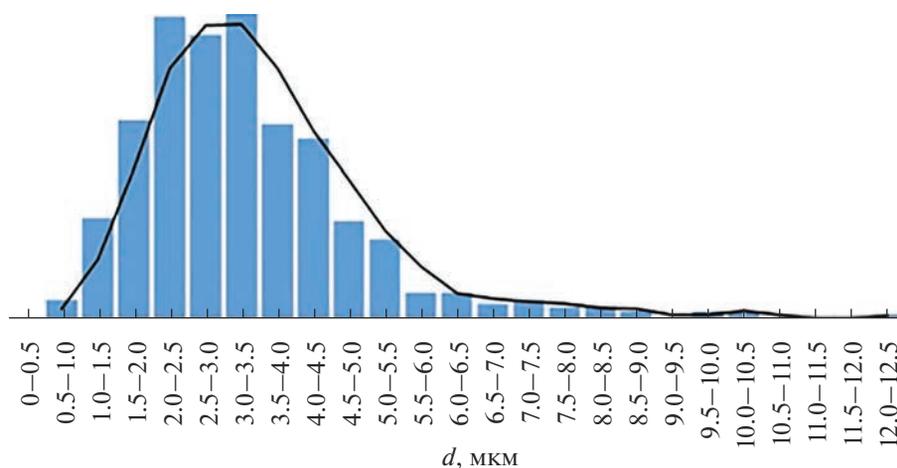


Рис. 5. Распределение размера частиц карбида титана по размеру в наплавленных покрытиях.

ков, не превышает 10–15%. Преимущественно карбид титана имеет глобулярную форму. В СВС-электродах упрочняющие частицы находятся в окружении кобальтовой матрицы, что защищает их от непосредственного воздействия высоких температур сварочной дуги. Мы полагаем, что, несмотря на высокую температуру в области дуги, округлые частицы TiC ($t_{пл} = 3260^\circ\text{C}$) переносятся в покрытия из наплаваемых СВС-электродов, не претерпевая фазовых превращений в процессе наплавки. Таким образом, перенос упрочняющей фазы TiC на стальную поверхность подложки осуществляется за счет плавления матрицы Co ($t_{пл} = 1495^\circ\text{C}$).

Основная доля частиц карбида титана имеет размер 2–3.5 мкм (рис. 5). Под действием высокой температуры в процессе наплавки и последующего охлаждения происходит агломерация частиц карбида титана вплоть до размера 25–50 мкм. Такие скопления упрочняющей фазы обычно обладают пониженной устойчивостью к истиранию ввиду своей хрупкости и выкрашиванию в процессе изнашивания. Также в процессе охлаждения происходит коагуляция частиц TiC. В результате они образуют дендриты, вытянутые вдоль направления теплоотвода, в отдельных случаях их размер достигает 150–200 мкм. В пространстве между частицами формируется эвтектика системы Co–Ti–Fe (рис. 6). Чем темнее цвет пластин, тем больше в них содержится титана и меньше железа. Размер серых эвтектических пластин составляет 1.2–2.6 мкм в длину и 0.1–0.2 мкм в ширину, расстояние между ними – 0.1–0.25 мкм.

Граница сплавления покрытия с подложкой (рис. 7) характеризуется достаточной сплошностью. Структура покрытий на границе представ-

лена вытянутыми вдоль направления теплового потока дендритными зернами феррита и расположенными по границам дисперсными включениями TiC. По сравнению с титаном кобальт в большей степени диффундирует в стальную подложку. Образование промежуточного диффузионного слоя способствует формированию покрытий с высокими адгезионными характеристиками и повышению их стойкости.

На уровень значений микротвердости композиционных покрытий оказывают влияние два разнонаправленно действующих фактора: содержание упрочняющей фазы и дисперсность ее включений. Увеличение содержания упрочняющей фазы приводит к увеличению микротвердости. В то же время уменьшение дисперсности включений приводит к противоположному результату, т.е. микротвердость уменьшается. При совместном действии описанных факторов покрытия, наплав-

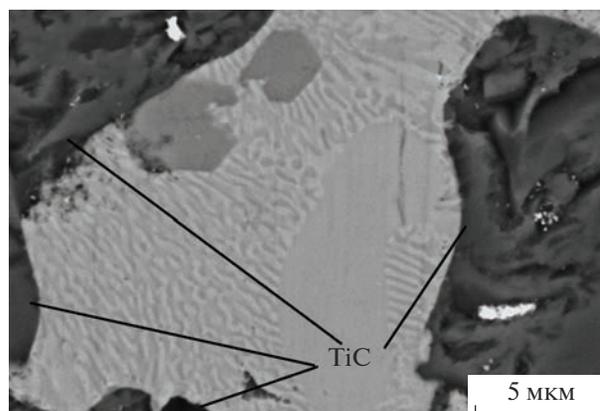


Рис. 6. Эвтектика в пространстве между частицами TiC.

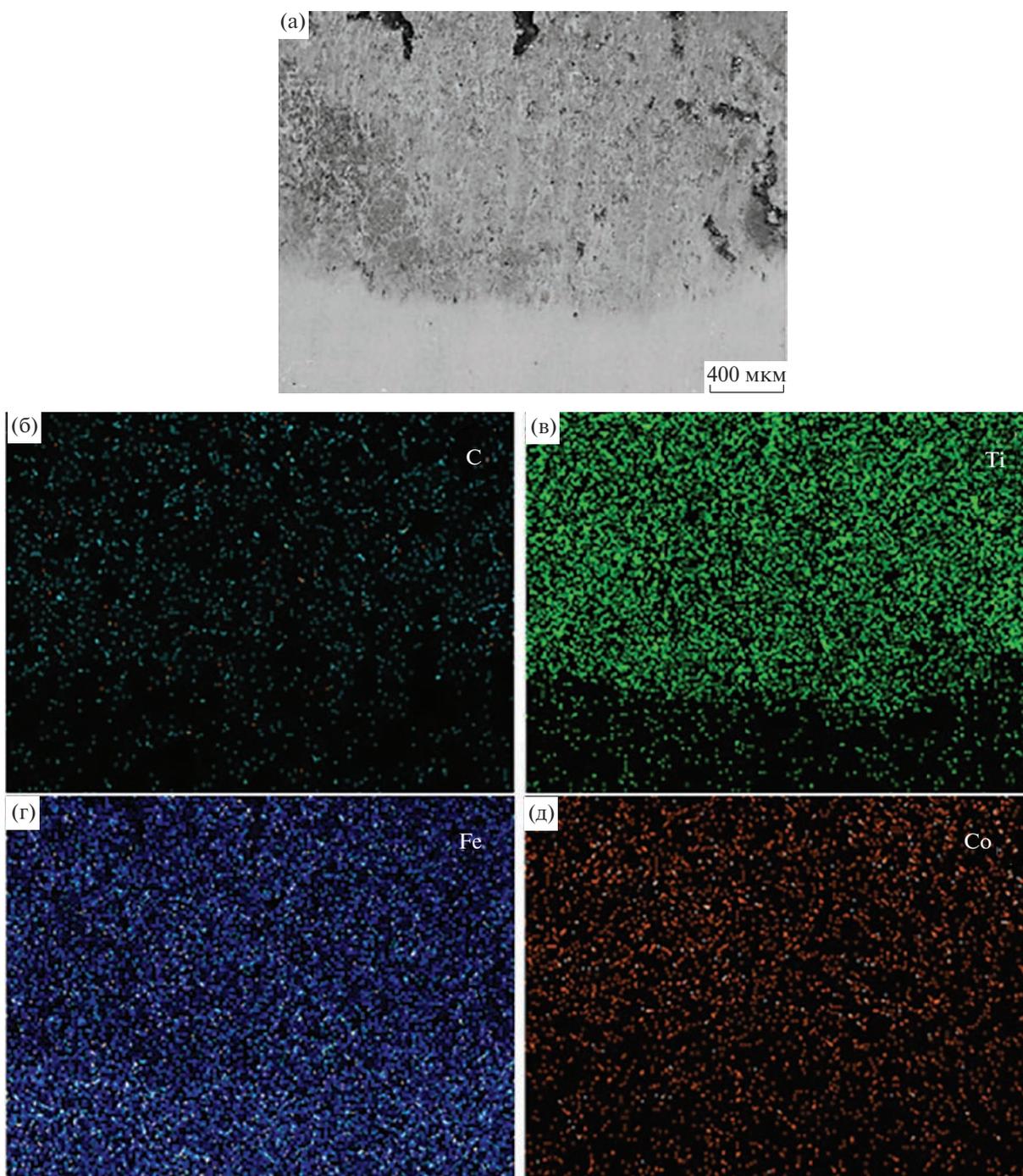


Рис. 7. Распределение элементов (С, Ti, Fe, Со) в зоне сплавления покрытия с материалом подложки.

ленные СВС-электродами СТИМ-2/30, имеют микротвердость 4–6 ГПа. Эти значения микротвердости упроченной поверхности сохраняются по всей высоте наплавки. При достижении стальной подложки наблюдается резкое снижение микротвердости — в 2–3 раза. Микротвердость частиц карбида титана в покрытии состав-

ляет 22 ГПа (рис. 8). Твердость по Виккерсу наплавленных слоев составила $HV_{10/30}$ 280–425. Для скоплений частиц твердого карбида титана характерна твердость $HV_{10/30}$ 950.

В покрытиях, наплавленных СВС-электродами СТИМ-2/30, присутствие феррита оказывает меньшее негативное влияние на износостой-

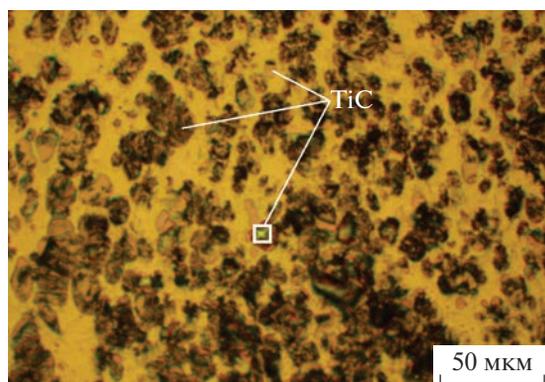


Рис. 8. Отпечаток индентора (белый квадрат) при падении в карбид титана.

кость, поскольку α -Fe сильно легировано кобальтом, который обладает высокой износостойкостью и повышает твердость и прочность феррита. При этом такие факторы, как равномерное распределение частиц твердого карбида титана в покрытиях и формирование промежуточного диффузионного слоя, положительно сказываются на способности материала сопротивляться абразивному изнашиванию и долговечности покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В покрытиях, наплавленных промышленными электродами Т-590 и СВС-электродами СТИМ-2/30 формируется структура различного типа. В первом случае это карбидная эвтектика с характерным размером структурных составляющих 5–10 мкм и расстоянием между ними 0,2–1,4 мкм. Во втором – композиционная структура с преобладающим размером упрочняющих карбидов TiC до 3,5 мкм. Такие частицы способны эффективно передавать часть напряжений на металлическую основу не разрушаясь. Твердость покрытий, наплавленных электродами Т-590, составляет HV10/30 855, но высокое содержание феррита может привести к снижению износостойкости. Твердость покрытий, сформированных СВС-электродами, достигает HV10/30 425, при этом микротвердость частиц TiC (22 ГПа) в 2 раза превышает твердость карбидов, полученных при наплавке электродами Т-590.

Таким образом, покрытия, наплавленные СВС-электродами СТИМ-2/30, могут оказывать боль-

шее сопротивление абразивному изнашиванию, тем самым увеличивая срок службы рабочих органов сельскохозяйственной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tulaganova L., Yunushuzhaev S., Juraeva G. Improving the Wear Resistance and Durability of Cultivator Tools // J. Phys. Conf. Ser. 2022. V. 2373. P. 022026. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2373/2/022026>
2. Сацук С.П. Влияние свойств абразивных частиц на износостойкость металлов // Наука без границ. 2019. Т. 32. № 4. С. 54–58.
3. Добрин Д.А., Афанасьев А.В., Митусов С.С., Пикулева И.М. Современные технологии упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин // Инновационные технологии, оборудование и материальные заготовки в машиностроении: сб. тр. Междунауч.-технической конф. (Москва, 24–26 мая 2022 года). М.: МашТех, 2022. С. 293–295.
4. Jancauskas V., Katinas E., Pusvaškis M. A Study of the Durability of Hardened Plough Point // J. Frict. Wear. 2020. V. 41. P. 78–84. <https://doi.org/10.3103/S1068366620010171>
5. Begori V., Reddy C., Raghupathi. Tribological Characteristics of Stellite Hard faced Layer on Mild Steel // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. C. 2022. V. 1248. P. 012039. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1248/1/012039>
6. Учкин П.Г. Исследование покрытий рабочих органов глубоких рыхлителей, восстановленных плазменной наплавкой // Изв. ОГАУ. 2021. Т. 89. № 3. С. 126–131.
7. Томарев Г.И., Кязымов Ф.А., Валитов М.З., Персиянов С.В. Износостойкий наплавочный материал: Пат. № 2644718 РФ. Б. И. № 5. 9 с.
8. Столин А.М., Бажин П.М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // ТОХТ. 2014. Т. 48. № 6. С. 603–615. <https://doi.org/10.7868/S0040357114060116>
9. Болоцкая А.В., Михеев М.В. Получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицами AlN // Новые огнеупоры. 2020. № 6. С. 51–55. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-6-51-55>
10. Столин А.М., Бажин П.М., Михеев М.В., Аверичев О.А., Сагидоллаев А.С., Кылышбаев К.Т. Нанесение защитных покрытий электродуговой наплавкой СВС-электродами // Сварочное производство. 2014. № 8. С. 52–56.